



**ZnO/MONTMORİLLONİT NANOKOMPOZİTİNİN
SENTEZİ ve BAZI ORGANİK KİRLETİCİLERİN
FOTOKATALİTİK-OZONLAMA PROSESİ İLE
GİDERİMİNDE KULLANIM ETKİNLİĞİNİN
İNCELENMESİ**

Murat KİRANŞAN

Doktora Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Bilim Dalı

Prof. Dr. Semra KARACA

Prof. Dr. Alireza KHATAEE

2015

Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

**ZnO/MONTMORİLLONİT NANOKOMPOZİTİNİN SENTEZİ ve
BAZI ORGANİK KİRLETİCİLERİN FOTOKATALİTİK-
OZONLAMA PROSESİ İLE GİDERİMİNDE KULLANIM
ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ**

Murat KİRANŞAN

**KİMYA ANABİLİM DALI
Fizikokimya Bilim Dalı**

**ERZURUM
2015**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**ZnO/MONTMORİLLONİT NANOKOMPOZİTİNİN SENTEZİ ve BAZI
ORGANİK KİRLETİCİLERİN FOTOKATALİTİK OZONLAMA PROSESİ İLE
GİDERİMİNDE KULLANIM ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ**

Prof. Dr. Semra KARACA ve **Prof. Dr. Alireza KHATAEE** danışmanlığında,
Murat KİRANŞAN tarafından hazırlanan bu çalışma 10/12/2015 tarihinde aşağıdaki
jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı– Fizikokimya Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak
oybirliği ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Ahmet GÜRSER

İmza :

Üye: Prof. Dr. Semra KARACA

İmza :

Üye: Prof. Dr. Yavuz ONGANER

İmza :

Üye: Prof. Dr. Mehmet YALÇIN

İmza :

Üye: Doç. Dr. Çetin DOĞAR

İmza :

Üye: Doç. Dr. Kadem MERAL

İmza :

Üye: Doç. Dr. Tuba ÖZNÜLÜER

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 21.../01.../2016 tarih ve ... 4 ... / 31 nolu kararı
ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Ertan YILDIRIM
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Atatürk Üniversitesi BAP projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: 2013/92- 2013/308- 2015/117

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

ÖZET

Doktora Tezi

ZnO/MONTMORİLLONİT NANOKOMPOZİTİNİN SENTEZİ ve BAZI ORGANİK KİRLETİCİLERİN FOTOKATALİTİK-OZONLAMA PROSESİ İLE GİDERİMİNDE KULLANIM ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ

Murat KIRANŞAN

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Semra KARACA
Ortak Danışman: Prof.Dr. Alireza KHATAEE

Bu çalışmada fotokatalitik ozonlama prosesi kullanılarak atık sulardan boya ve ilaç giderimi ve proses üzerine etki eden parametreler incelenmiştir. Çalışmada katalizör olarak ZnO/MMT kullanılmıştır. Bu amaçla ZnO katalizörü sol jel yöntemiyle sentezlenmiş ve ZnO/MMT katalizörünün sentezi ise aynı yöntemle ZnO sentezi ve CTAB'la modifiye edilmiş MMT yüzeyine immobilizasyonu şeklinde gerçekleştirilmiştir. MMT(K10), ZnO ve ZnO/MMT, XRF, X-ışınları kırınımı (XRD), fourier dönüşümlü infrared spektroskopi (FT-IR), taramalı elektron mikroskopi (SEM), yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskopi (HR-TEM), Atomik kuvvet mikroskopi (AFM) teknikleri ile karakterize edilmiş ve katalizörün başarılı bir şekilde sentezlendiği ve immobilizasyonun gerçekleştiği anlaşılmıştır. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinden MMT ve sentezlenen katalizörlerin tekstural özellikleri, BJH por-boyut dağılımları belirlenmiştir. Manual Microstructure Distance Measurement software ile yapılan ölçümlerden sentezlenen ZnO parçacıklarının ortalama boyutu 30-45 nm aralığında olduğu görülmüştür.

Daha sonra sentezlenen ZnO/MMT Dispers Red 54(DR54)'ün fotokatalitik prosesle giderimindeki etkinliği, DR54 ve metronidazol ilaç etken maddesinin ise fotokatalitik ozonlama prosesi ile giderimindeki gösterdiği etkinlik incelenmiştir. Her üç seri deneyde başlangıç ilaç ve boya konsantrasyonu, katalizör konsantrasyonu, çözeltinin başlangıç pH'ı, UV ışın kaynağının türü fotokatalitik ozonlama deneylerinde gaz akış hızı gibi parametrelerin etkisi incelenmiş sonuçlar değerlendirilmiş ve optimum şartlar belirlenmiştir. Deneyler optimum şartlarda hem farklı prosesler için hem de ZnO katalizörü için yapılmış, sonuçlar karşılaştırılmıştır. Deneylerden elde edilen sonuçlardan ZnO'in fotokatalitik etkinliğinin immobilizasyonu sonucu arttığı ve fotokatalitik ozonlama prosesinin organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında başarılı bir şekilde kullanılacağı sonucuna ulaşılmıştır.

2015, 193 sayfa

Anahtar Kelimeler: ZnO/MMT nanokompoziti, fotokatalitik bozulma, dispers kırmızı 54, metronidazol, fotokatalitik ozonlama, yapay sinir ağı.

ABSTRACT

Ph. D. THESIS

PREPARATION OF ZnO/MMT NANOCOMPOSITES AND INVESTIGATION OF ITS USAGE ACTIVITY IN THE REMOVAL OF SOME ORGANIC POLLUTANTS BY USING PHOTOCATALYTIC OZONATION PROCESS

Murat KIRANŞAN

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

Supervisor: Prof. Dr. Semra KARACA
Co-Supervisor: Prof. Dr. Alireza KHATAEE

In this study, the removal of dye (DR54) and a pharmaceutical (metronidazole) from aqueous solutions by using photocatalytic ozonation process, and the affecting parameters on the process have been examined. For this aim, ZnO catalyst was synthesized by sol gel method. ZnO/MMT catalyst has been synthesized immobilizing the synthesized ZnO nanoparticles on the CTAB modified montmorillonite (K10) surface simultaneously. Then, MMT and synthesized ZnO and ZnO/MMT have been characterized with the analytical methods of X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM)/EDS, high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM), and atomic force microscopy (AFM).

The activity of synthesized ZnO/MMT in the removal of Disperse Red 54 by photocatalytic process and in the removal of DR54 and metronidazole by photocatalytic ozonation process have been investigated. All of process, the influence of various operational parameters including initial pollutant (dye and drug) concentration, catalyst concentration, pH value, inlet gas concentration and type of the irradiation source was investigated on the efficiency of the photocatalytic removal of DR54 and photocatalytic ozonation removal of DR54 and metronidazole. Various inorganic and organic reactive oxygen species (ROS) scavengers were applied to investigate the mechanism of photocatalytic ozonation process. Also, a three layer perceptron neural network was developed for modeling the relationship between the operational parameters and decolorization efficiency of the DR54 in the processes of photocatalytic and photocatalytic ozonation. The experiments have been also made in optimum conditions for different processes and by using ZnO catalyst. The obtained results has been compared with each other. The photocatalytic activity of synthesized ZnO/MMT nanocomposite was higher compared with synthesized ZnO nanoparticles. It concluded that photocatalytic ozonation process can be used successfully in the removal of organic contaminants.

2015, 193 pages

Keywords: ZnO/MMT nanocomposite, photocatalys, disperse red 54, metronidazole, photocatalytic ozonation, artificial neural network model.

TEŞEKKÜR

Doktora tezi çalışması olarak sunduğum bu çalışma, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde yapılmıştır.

Bu çalışmanın planlanmasında ve yürütülmesinde, her zaman yanımda olan, her türlü desteğini gördüğüm, bilgi ve becerisinden son derece yararlandığım, çok kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Semra KARACA'ya ve ortak danışman hocam Sayın Prof. Dr. Alireza KHATAEE'ye sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım. Çalışmalarımın her aşamasında yardımlarını gördüğüm, ayrıca değerli görüş ve katkılarıyla vizyonumu genişleten Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜRSES hocam'a derin minnet ve şükranlarımı sunarım.

İlgi ve yardımlarından dolayı başta Sayın Prof. Dr. Yavuz ONGANER olmak üzere Sayın Prof. Dr. Mehmet YALÇIN, Sayın Doç. Dr. Çetin DOĞAR, Sayın Doç. Dr. Kadem MERAL ve Sayın Doç. Dr. Tuba ÖZNÜLÜER'e şükranlarımı sunarım. Desteklerini her zaman yanımda hissettiğim araştırma grubumuz üyeleri Sayın Yrd. Doç.Dr. Özkan AÇIŞLI'ya, Aydın HASSANI'ye, Melike KARACA'ya, Canan KARACA'ya, Işıl Nihan KORKMAZ'a ve Melike SEVİM'e ve analizlerde yardımlarını gördüğüm Sayın Dr. Kübra GÜNEŞ'e teşekkür ederim. Çalışmalarına Bilimsel Araştırma Projesi kapsamında maddi destek sağlayan Atatürk Üniversitesi'ne teşekkür ederim.

Ayrıca manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme ve benimle her türlü zorluğu paylaşan gösterdiği maddi ve manevi özveri ve sevgiden dolayı sevgili eşim Sayın Arş. Gör. Dr. Kader DAĞCI'ya sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Murat KIRANŞAN

Aralık, 2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Organik ve Endüstriyel Atıklar	3
1.2. Organik ve Endüstriyel Atık Suların Arıtım Yöntemleri	4
1.2.1. Fiziksel yöntemler	5
1.2.2. Kimyasal yöntemler	6
1.2.2.a. Flokülasyon ve koagülasyon	6
1.2.2.b. Elektrokimyasal yöntemler.....	8
1.2.2.c. Dezenfeksiyon	8
1.2.2.d. Membran filtrasyonu ile arıtma	9
1.2.2.e. Kimyasal oksidasyon	9
1.2.3. Biyolojik yöntemler.....	9
1.2.3.a. Aerobik yöntem	10
1.2.3.b. Anaerobik yöntem	11
1.2.3.c. Biyosorpsiyon.....	11
1.3. Adsorpsiyon.....	12
1.4. Tekstil Boyar Maddelerinin Genel Özellikleri	14
1.4.1. Tekstil boyar maddelerinin sınıflandırılması	15
1.4.1.a. Tekstil boyar maddelerinin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması	15
1.4.1.b. Tekstil boyar maddelerinin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması.....	16
1.5. Antibiyotikler	23
1.5.1. Antibiyotiklerin sınıflandırılmaları	24
1.5.1.a. Antibiyotiklerin etki güçlerine göre sınıflandırılmaları.....	24
1.5.2. Antibiyotiklerin çevreye etkisi	24

1.5.3. Çevrede antibiyotikler	25
1.6. Kil Minerali	28
1.6.1. Kil minarelinin özellikleri	28
1.6.2. Montmorillonit	30
1.7. Fotokatalitik Prosesler	31
1.7.1. Yarı iletken fotokatalizörler	34
1.7.2. Çinko oksit	38
1.8. Ozon	39
1.8.1. O ₃ üretimi	43
1.8.2. Ozonlama prosesi	44
1.9. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP).....	45
1.9.1. Homojen ileri oksidasyon prosesleri (Ho-İOP).....	46
1.9.1.a. Enerji kullanılmadan gerçekleşen Ho-İOP	46
1.9.1.b. Enerji kullanımı ile gerçekleşen Ho-İOP	48
1.9.2. Heterojen ileri oksidasyon prosesleri (He-İOP)	53
1.9.2.a. Katalitik ozonlama.....	54
1.9.2.b. Fotokatalitik ozonlama	54
1.9.2.c. Heterojen fotokataliz	55
1.10. Çalışmanın Amacı	57
2. KAYNAK ÖZETLERİ	58
3. MATERYAL ve METOT	84
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Özellikleri.....	84
3.2. Montmorillonit (MMT-K10)	85
3.3. Deneysel Kısım	87
3.3.1. ZnO ve ZnO/MMT katalizörlerinin hazırlanması	87
3.3.2. Fotokatalitik deneyler.....	90
3.3.3. Fotokatalitik-ozonlama deneyleri.....	91
3.3.4. DR-54 boyar maddesinin kalibrasyonu	93
3.3.5. Metronidazol ilaç etken maddesinin kalibrasyonu	94
3.4. Analitik Yöntemler.....	94
3.4.1. Spektroskopik analiz	94
3.4.1.a. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR).....	94

3.4.1.b. X-ışınları kırınımı (XRD).....	100
3.4.1.c. UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi	104
3.4.2. Morfolojik analiz	105
3.4.2.a. Taramalı elektron mikroskobu-Enerji dispersiyon stabilite (SEM-EDX) ...	105
3.4.2.b. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	107
3.4.2.c. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM).....	108
3.4.3. Yüzey alanı (Brunauer-Emmett-Teller gaz adsorpsiyonu-BET).....	109
3.4.4. Yüzey yükü analizi	110
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	111
4.1. MMT, ZnO ve ZnO/MMT Nanokompozitinin Karakterizasyonu	111
4.1.1. XRF Analizi	111
4.1.2. XRD Analizi.....	112
4.1.3. FTIR Analizi.....	113
4.1.4. SEM/EDX ve HR-TEM analizi.....	114
4.1.5. AFM Analizi.....	118
4.1.6. Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon izotermi.....	119
4.2. Fotokatalitik Prosesle DR54 Boyarmaddesinin Giderimi	122
4.2.1. Başlangıç boya (DR54) konsantrasyonunun etkisi	122
4.2.2. Başlangıç ZnO/MMT katalizör konsantrasyonunun etkisi	125
4.2.3. UV ışın kaynağı türünün boya giderimi üzerine etkisi.....	126
4.2.4. Fotokatalitik prosesle DR54 giderimi üzerine katalizörün etkisi	127
4.2.5. Fotokatalitik prosesle DR54 gideriminde ZnO/MMT katalizörünün tekrar kullanılabilirliği	128
4.2.6. DR54 ile yapılan fotokatalitik çalışmaların (ANN-Artificial neural network) yapay sinir ağı ile modellenmesi.	129
4.3. Fotokatalitik Ozonlama Prosesi ile DR54 Boyarmaddesinin Giderimi	134
4.3.1. DR54'ün giderimi üzerine farklı proseslerin etkisi	134
4.3.1.a. Adsorpsiyon prosesi ile DR54 giderimi	134
4.3.1.b. UV Işın kaynağının DR54 giderimi üzerine etkisi	136
4.3.1.c. DR54 giderimi üzerine fotoliz ve fotokataliz proseslerinin etkisi.....	136
4.3.1.d. Katalitik ozonlama prosesi (ZnO-MMT/O ₃) ile DR54 giderimi.....	138
4.3.1.e. Fotokatalitik ozonlama prosesi ile DR54 giderimi	140

4.3.1.f. Farklı oksidasyon prosesleri ile sulu çözeltilerden DR54 gideriminin karşılaştırılması	143
4.3.2. Fotokatalitik ozonlama prosesine etki eden parametreler	144
4.3.2.a. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi	145
4.3.2.b. ZnO/MMT nanokompozit konsantrasyonunun etkisi	146
4.3.2.c. Ozon gazı giriş konsantrasyonunun etkisi	147
4.3.2.d. pH etkisi	148
4.3.3. İnorganik ve organik radikal sönümleyicilerin etkisi.....	149
4.3.4. ZnO/MMT katalizörünün fotokatalitik-ozonlama prosesi ile DR54 gideriminde tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi	153
4.3.5. DR54 ile yapılan fotokatalitik ozonlama çalışmalarının (ANN-Artificial neural network) yapay sinir ağı ile modellenmesi.	153
4.4. Metronidazol İlaç Etken Maddesi ile Yapılan Fotokatalitik Ozonlama Deneyleri.....	155
4.4.1. Ozon gazı akış hızının etkisi	155
4.4.2. Metronidazol başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	157
4.4.3. Başlangıç ZnO/MMT nanokompozit konsantrasyonunun etkisi.....	158
4.4.4. Ozonlama prosesi ile metronidazol giderimi üzerine UV-A ışın kaynağının etkisi	159
4.4.5. Ozonlama prosesi ile metronidazol giderimi üzerine katalizör etkisi	161
4.4.6. Metronidazolün ozonlama prosesi ile giderimi üzerine katalizör ve UV-A ışığının etkisi	162
4.4.7. Farklı oksidasyon proseslerinin metronidazol giderimi üzerindeki etkisi.....	163
4.4.8. pH etkisi	165
4.4.9. İnorganik ve organik radikal sönümleyicilerin metronidazol üzerindeki etkisi	166
4.4.10. ZnO/MMT katalizörünün fotokatalitik ozonlama ile tekrar kullanılabilirliği.....	169
4.4.11. Metronidazol'ün katalitik ozonlama ve fotokatalitik ozonlama ile farklı zamanlardaki absorpsiyon spektrumlarının değişim etkisi	169
4.4.12. Farklı oksidasyon prosesleri altında ozon konsantrasyonunun tayini	171
4.4.13. Metronidazolün fotokatalitik ozonlama prosesinden oluşan yan ürünler	172

5. SONUÇLAR.....	175
KAYNAKLAR	180
ÖZGEÇMİŞ	194



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A	Absorbans
Å	Angstrom
AC	Aktif karbon
AG25	Asit yeşili 25
ATL	Atenolol
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
c	Işık hızı
C	Konsantrasyon
CB	Karbon siyahı
CEC	Kasyon değişim kapasitesi
CIP	Ciprofloksazin
d	Atom düzlemleri arasındaki uzaklık
d	Tipin ucundaki en alt atom ile numunedeki en yüksek atom arasındaki uzaklık
DCF	Diklorofenol
DG6	Direk yeşil 6
DMX	Sülfamethoxazol
DR54	Dispers kırmızı 54
e	Elektron yükü
E	Enerji
E _b	Bağlanma enerjisi
E _f	Bant enerjileri arasındaki mesafe
E _i	Başlangıç enerjisi
e _{ib} ⁻	Elektron yoğunluğu
E _k	Kinetik enerji
h	Planck sabiti
HCT	Dihidroklorotiazin
h _{db} ⁺	Pozitif elektron boşluğu

He-İOP	Heterojen ileri oksidasyon prosesleri
Ho-İOP	Homojen ileri oksidasyon prosesleri
I_0	Gelen ışın şiddeti
I_R	Yansıyan ışık şiddeti
I_T	Geçen ışın şiddeti
İOP	İleri oksidasyon prosesleri
k	Debye Scherrer sabiti (0,89)
kb	Boltzman sabiti
l	Işığın numune içinde aldığı yol uzunluğu
MBK	Minimum bakterisid konsantrasyonu
MET	Metronidazol
MİK	Minimum inhibitör konsantrasyonu
MMT	Montmorillonit
MY	Malahit yeşili
NAP	Naproxen
n	Elektron sayısı
n	Kırılma indisi
Nd	Elektron vericilerin derişimi
OFX	Oflogsazin
P	Çıkan ışığın gücü
P_0	Gelen ışığın gücü
RB220	Reaktif mavi 220
RR128	Reaktif kırmızı 128
RR198	Reaktif kırmızı 198
RhB	Rodamin B
RO107	Reaktif turuncu 107
RY81	Reaktif sarı 81
SMX	Sulfamethoxazol
T	Geçirgenlik
T	Sıcaklık
t	Zaman
TBA	Tersiyer bütıl alkol

TCP	2,4,6 triklorofenol
THM	Trihalometanlar
TMF	Trimetofirin
TOC	Toplam organik karbon
V	Potansiyel
V _o	Boşluk hacmi
ZnO/MMT	Çinko oksit montmorillonit
ϵ	Molar absorbtivite katsayısı
θ_1	Gelme açısı
θ_2	Yansıma açısı
λ	Dalga boyu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Bir reaktif boyar maddenin karakteristik yapısı	18
Şekil 1.2. Örnek reaktif boya molekülü	20
Şekil 1.3. Azo grubuna ait farklı tiplerde reaktif boyar madde yapıları	20
Şekil 1.4. Kromofor yapılarında antrokinon grubu bulunduran reaktif boyar madde	21
Şekil 1.5. Kromofor yapılarında metal-kompleks azo grubu bulunduran reaktif boyar madde	21
Şekil 1.6. MMT yapısının şematik gösterimi	30
Şekil 1.7. Montmorillonitin mikro yapısı	30
Şekil 1.8. İletken, yalıtkan ve yarı iletkenlere ait bant enerji seviyeleri	36
Şekil 1.9. n-Tipi ve p-Tipi yarı iletkenlere ait enerji seviyeleri.....	36
Şekil 1.10. ZnO'nun kristal yapısı (Wurtzite)	39
Şekil 1.11. O ₂ ve O ₃ moleküllerinin kimyasal yapıları.....	40
Şekil 1.12. Sudaki O ₃ 'ün OH ⁻ iyonu tarafından başlatılan bozunması için dairesel zincir mekanizması.....	42
Şekil 2.1. ZnO nanomateryalleri üzerinde fotokatalizin genel mekanizması	62
Şekil 2.2. UV-B ışınları altında seçilen ilaçların normalize konsantrasyon değişimi	64
Şekil 2.3. Reaksiyon süresince iyon konsantrasyonu değişimi.....	65
Şekil 2.4. 25°C'de 18 W UVA radyasyonu altında 0,5 gL ⁻¹ ZnO ve P25 TiO ₂ katalitik süspansiyonları kullanılarak zamanla oluşan H ₂ O ₂ konsantrasyonu	69
Şekil 2.5. g-C ₃ N ₄ 'ün fotokatalitik ozonlaması için önerilen muhtemel reaksiyon ve mekanizma.....	71
Şekil 2.6. TiO ₂ nanopartiküllerinin cam levha üzerindeki SEM görüntüleri.....	73
Şekil 2.7. AG25'in fotokatalitik degradasyonu için önerilen muhtemel mekanizma.....	74
Şekil 2.8. Saf ZnO nanopartiküller içinde karbon siyahı varlığının fonksiyonu olarak metil oranj boyasının giderim verimi (%)	76
Şekil 2.9. ZnO-10M-TMAOH TEM görüntüleri (a) 50 nm (b) 5 nm.....	78
Şekil 2.10. ZnO-5M-TMAOH SEM görüntüleri	78

Şekil 2.11. CPC fotoreaktör içerisinde güneş ışığı altında fotokatalitik ozonlama prosedürünün temsili gösterimi.....	79
Şekil 2.12. (a) ZnO nanopartiküller (b) ZnO nanopartiküller (hidrotermal) (c) ZnO çiçekler ve (d) Tekli ZnO çiçek yapılarına ait FE-SEM görüntüleri.....	82
Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan montmorillonit K10 (MMT) kil örneğinin XRD difraktogramı	86
Şekil 3.2. ZnO katalizörünün soğurma spektrumu	88
Şekil 3.3. ZnO/MMT nanokompozitinin hazırlanma şeması.....	89
Şekil 3.4. ZnO/MMT nanokompoziti için yükün sıfır noktası (pH_{pzc})	90
Şekil 3.5. Fotokatalitik proseslerde kullanılan deneysel reaktörün şematik gösterimi...	91
Şekil 3.6. Fotokatalitik-ozonlama deneylerinde kullanılan düzenek	93
Şekil 3.7. DR-54 boyar maddesinin kalibrasyon grafiği	93
Şekil 3.8. Metronidazol ilaç etken maddesinin kalibrasyon grafiği.....	94
Şekil 3.9. Speküler reflektans ile ölçülen ince filmlerin yansıma absorpsiyonları için ışın yolu (Korucu Ejder 2010).....	98
Şekil 3.10. FTIR spektrumunun şematik gösterimi	99
Şekil 3.11. Bir X-ışını tüpünün şeması	101
Şekil 3.12. a. Bir kristal düzleminde X-ışını kırınımının meydana gelişi. b. Kırınım olayında X-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farkların ayrıntılı bir şekilde gösterimi (Korucu Ejder 2010).....	103
Şekil 3.13. Taramalı elektron mikroskopunun şematik gösterimi	106
Şekil 3.14. Geçirimli elektron mikroskopunun şematik gösterimi	108
Şekil 3.15. Atomik kuvvet mikroskopunun çalışma prensibi	109
Şekil 3.16. Zeta Metre 3.0+ cihazının şematik gösterimi	110
Şekil 4.1. XRD difraktogramları.....	113
Şekil 4.2. (a) MMT, (b) saf ZnO ve (c) ZnO/MMT örneklerine ait FT-IR spektrumları.....	114
Şekil 4.3. (a) MMT, (b) saf ZnO (c) ZnO/MMT örneklerine ait SEM görüntüleri	115
Şekil 4.4. (a) ZnO nanopartiküllerinin (b) ZnO/MMT nanokompozitinde ZnO partiküllerinin partikül boyut dağılımları	116
Şekil 4.5. ZnO/MMT nanokompozit örneğinin EDX spektrumu	116
Şekil 4.6. MMT (a) ve ZnO/MMT (b) nanokompozitinin HR-TEM görüntüsü	117

Şekil 4.7. (a) MMT, (c) ZnO ve (e) ZnO/MMT nanokompozitinin (3D) üç-boyutlu AFM görüntüleri. (b) MMT, (d) ZnO ve (f) ZnO/MMT nanokompozitinin (2D) iki-boyutlu AFM görüntüleri	118
Şekil 4.8. ZnO, MMT ve ZnO/MMT örnekleri için azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrileri	120
Şekil 4.9. ZnO, MMT ve ZnO/MMT örneklerinin BJH por-boyut dağılımları.....	121
Şekil 4.10. UV-C radyasyonu altında boya çözeltisinin renk giderimi üzerine DR54 başlangıç konsantrasyonunun etkisi	123
Şekil 4.11. Başlangıç DR54 konsantrasyonunun fonksiyonu olarak $1/k_{gör}$ varyasyonları	124
Şekil 4.12. UV-C radyasyonu altında katalizör miktarına bağlı olarak renk giderim etkinliğinin değişimi.....	125
Şekil 4.13. DR 54'ün renk giderimi üzerine UV radyasyon bölgesinin etkisi	126
Şekil 4.14. DR 54 çözeltisinden renk giderim etkinliği üzerine ZnO/MMT/UV-C, ZnO/UV-C ve UV-C'nin etkisi	127
Şekil 4.15. ZnO/MMT nanokompozitinin UV-C ışını altında DR54 ile fotokatalitik olarak tekrar kullanılabilirliği.....	129
Şekil 4.16. Gizli tabakadaki nöronların sayısına karşı ortalama kare hata değerinin ilişkisi	131
Şekil 4.17. Renk giderim etkinliği için deneysel sonuçlara karşılık tahmin edilen sonuçlar	132
Şekil 4.18. DR54'ün MMT, ZnO nanopartikülleri ve ZnO/MMT nanokompozit yüzeyine adsorplanma kapasitesinin reaksiyon süresiyle değişimi.....	135
Şekil 4.19. DR54'ün fotokatalitik ozonlaması üzerine UV ışın kaynağının etkisi.....	136
Şekil 4.20. DR54'ün UV-C radyasyonu altında ZnO nanopartikülleri ve ZnO/MMT nanokompoziti varlığında fotolitik ve fotokatalitik renk giderimi.....	137
Şekil 4.21. DR54'ün ZnO nanopartikülleri ve ZnO/MMT nanokompozitinin varlığında katalitik ozonlanması	139
Şekil 4.22. DR54'ün ZnO nanopartiküllerinin ve ZnO/MMT nanokompozitinin varlığında fotokatalitik ozonlaması.....	141
Şekil 4.23. DR54'ün fotoliz, ozonlama ve foto-ozonlama prosesleriyle giderim veriminin reaksiyon süresiyle değişimi.....	143

Şekil 4.24. Farklı prosesleri kullanarak DR54 gideriminin reaksiyon süresiyle değişimi	144
Şekil 4.25. DR54'ün fotokatalitik ozonlamasında başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi	145
Şekil 4.26. DR54'ün fotokatalitik ozonlaması üzerine ZnO/MMT nanokompozit konsantrasyonunun etkisi	146
Şekil 4.27. DR54'ün fotokatalitik ozonlaması üzerine ozon gazı konsantrasyonunun etkisi	147
Şekil 4.28. DR54'ün fotokatalitik ozonlama üzerine başlangıç pH'ının etkisi	148
Şekil 4.29. Farklı pH'larda ZnO/MMT nanokompozitinin adsorplama yeteneğinin reaksiyon süresiyle değişimi	149
Şekil 4.30. DR54'ün fotokatalitik ozonlama prosesi üzerine inorganik radikal sönmüleyicilerin etkisi	150
Şekil 4.31. DR54'ün fotokatalitik ozonlama prosesi üzerine organik radikal sönmüleyicilerin etkisi	152
Şekil 4.32. ZnO/MMT nanokompozitinin DR54'ün fotokatalitik ozonlamasında tekrar kullanılabilirliği.....	153
Şekil 4.33. Gizli tabakadaki nöronların sayısına karşı ortalama kare hata değerinin ilişkisi.	154
Şekil 4.34. Optimum topografi için deneysel değerlere karşı tahmini model değerleri.....	155
Şekil 4.35. Metronidazolün ozonlama ile ozon giriş hızı üzerindeki değişimin etkisi	156
Şekil 4.36. Metronidazol'ün UV-A ışını altında fotokatalitik ozonlamasında başlangıç ilaç konsantrasyonunun etkisi	157
Şekil 4.37. Metronidazol'ün UV-A ışını altında fotokatalitik ozonlaması üzerine ZnO/MMT nanokompozit konsantrasyonunun etkisi	159
Şekil 4.38. Metronidazol'ün fotoliz, ozonlama ve foto-ozonlama prosesleriyle giderim veriminin reaksiyon süresiyle değişimi	160
Şekil 4.39. Metronidazol'ün ZnO nanopartikülleri ve ZnO/MMT nanokompozitinin varlığında katalitik ozonlaması	161

Şekil 4.40. Metronidazol'ün ZnO nanopartiküllerinin ve ZnO/MMT nanokompozitinin varlığında fotokatalitik ozonlaması.....	162
Şekil 4.41. Metronidazol'ün farklı oksidasyon prosesleri ile giderim verimi	164
Şekil 4.42. Metronidazol'ün fotokatalitik ozonlama üzerine başlangıç pH'ının etkisi	165
Şekil 4.43. Metronidazol 'ün UV-A ışını altında fotokatalitik ozonlama prosesi üzerine inorganik radikal sönmleyicilerin giderim verimi.....	167
Şekil 4.44. Metronidazol 'ün UV-A ışını altında fotokatalitik ozonlama prosesi üzerine organik radikal sönmleyicilerin giderim verimi	168
Şekil 4.45. ZnO/MMT nanokompozitinin metronidazol'ün fotokatalitik ozonlamasında tekrar kullanılabilirliği.....	169
Şekil 4.46. (a) Fotokatalitik ozonlama ve (b) katalitik ozonlama proseslerinin, 30 dakika boyunca 40 mg L ⁻¹ metronidazol çözeltisinin absorpsiyon spektrum değişimleri	170
Şekil 4.47. Farklı oksidasyon prosesleri sırasında çözünmüş ozon konsantrasyonunun zamanla değişimi.....	171

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Organik ve endüstriyel atık su arıtım yöntemleri	5
Çizelge 1.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması.....	13
Çizelge 1.3. Yaygın olarak kullanılan silikatlerin kimyasal yapıları ve bazı karakteristik parametreleri.	29
Çizelge 1.4. MMT'nin uygulama alanları.....	31
Çizelge 1.5. O ₃ 'ün fiziksel, kimyasal ve termodinamik özellikleri	41
Çizelge 1.6. Oksidanlar ve oksidasyon potansiyelleri	42
Çizelge 3.1. DR-54 boyar maddesinin karakteristik özellikleri.....	85
Çizelge 3.2. Metronidazol ilaç etken maddesinin karakteristik özellikleri.....	85
Çizelge 3.3. Çalışmada kullanılan montmorillonit K10 (MMT) kil örneğinin XRF analiz sonuçları (kimyasal ve mineralojik bileşimi)	86
Çizelge 4.1. MMT(K10) ve ZnO/MMT nanokompozitinin kimyasal bileşimi	111
Çizelge 4.2. MMT, ZnO ve ZnO/MMT için AFM analizinden elde edilen alan pürüzlülük parametreleri	119
Çizelge 4.4. Yapısal ağırlıkları optimize edilen ANN matriksleri.....	133
Çizelge 4.5. Fotokatalitik ozonlama prosesine tabi tutulan metronidazolün 15 (Çizelge 4.5.a) ve 20 dakika(Çizelge 4.5.b) reaksiyon süresinden sonra GC-MS analiz sonuçlarına göre tanımlanmış yan ürünler	173

1. GİRİŞ

Sanayi ve endüstrideki hızlı gelişmeler, artan şehirleşme ve nüfustaki artışı ile gelişen plansız şehirleşmeye bağlı olarak çevre kirliliği sorunları gittikçe artmaktadır(Yıldız 1999). Sanayi ve çevre arasında çok fonksiyonlu ve birbirlerini etkileyici nitelikte çok sıkı bir bağlantı olup, çevreyi koruma açısından tedbirler alınmadığı ve uygun teknolojiler kullanılmadığı için bu sorunların boyutu giderek büyümektedir (Barlak 2010).

Sanayinin ve teknolojinin gelişmesi ile özellikle son 30 yılda kimyasal ve zehirli (toksik) madde kullanımında büyük ölçüde artış olmuştur (Barlak 2010). Birçok teknoloji dalında hammadde ve yan ürün olarak bu maddelerin kullanılması sonucu oluşan atıksuların zararlı etkileri çevreyi ciddi şekilde tehdit etmektedir. Bu atıksuların arıtılmasında klasik arıtma metotları oldukça yetersiz kalmaktadır (Barlak 2010).

Su kirliliği, günümüzde karşılaşılan çevre sorunlarının en önemli kısmını oluşturmaktadır. Su canlıların en temel ihtiyacı olma ve başlıca ekonomik faaliyetlere kaynak oluşturma özelliğinden dolayı hayatın devamı için vazgeçilemez kaynak olma özelliği taşımaktadır. (Yıldız 1999). Dünya yüzeyinin %70'ten fazlasını sular oluşturmalarına rağmen, bu miktarın çok az bir kısmı (%0,5) içme, kullanım ve zirai amaçlar için uygundur (Yıldız 1999; Barlak 2010).

Su kirliliğinin ana kaynakları; evlerden gelen kullanılmış sular ile sanayi kuruluşları tarafından alıcı ortamlara verilen atıklardır. Kirleticiler, alıcı su ortamında; estetik kirlenmeye, zehirli reaksiyonlara veya su canlılarının yaşam şartlarını olumsuz etkileyen taban birikmelerine yol açmakta, buna binaen biyolojik olarak ayrışarak veya çürüyerek oksijen sarfına ve böylece bu su çevresinden yararlanan insan toplulukları ve diğer canlıların hayatı için tehlikeli durumların ortaya çıkmasına sebep olmaktadır (Yıldız 1999; Barlak 2010). Değişik endüstri kuruluşlarının (kâğıt, boya, kozmetik, tekstil vs) sebep olduğu endüstriyel kirlilikler ve atmosferin her geçen gün biraz daha kirlenmesi,

canlı ortamının sürekli temiz tutulması için sürekli yeni teknolojilerin geliştirilmesini zorunlu hale getirmektedir (Yıldız 1999). Endüstriyel atıklarda bulunan zararlı boyarmaddeler, kötü kokular, bakteriler, nikotin, is tabakaları hatta virüsler gibi organik kirlilikler son derece etkin olan yeni teknolojiler sayesinde uygun mekanizmalarla temizlenebilir duruma getirilebilir (Sayılkan 2007). Endüstriyel atıklarda bulunan organik maddeler ve ağır metal iyonlarının hemen hepsi kanserojen özellikte olmalarının yanı sıra, son derece kararlı olmaları nedeniyle potansiyel bir tehlike oluşturmaktadırlar. Bu kirliliklerin büyük bir kısmı, özellikle boyarmaddeler, genellikle biyolojik parçalanmaya karşı da son derece dirençlidirler (Sayılkan 2007). Biyolojik proseslerin bazı toksik kirleticiler karşısında yetersizlikleri, kesikli çalışmaya çok uygun olmamaları gibi bilinen yetersizlikleri vardır.

Biyolojik yöntemler dışında klorlama, ozonlama, adsorpsiyon ve mikrofiltrasyon gibi değişik kimyasal, fiziksel ve biyolojik prosesler günümüzde endüstriyel atıkların bulundukları ortamların temizlenmesinde hâlâ yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Schroder 1998; Yıldız 1999). Ancak bu yöntemlerin hepsinde organik maddelerin bir fazdan diğer bir faza aktarılarak giderimi yapılabilmektedir. Oysa artan çevre kirliliği nedeniyle arıtma anlayışı; organik maddeleri bir fazdan diğerine aktarmak yerine CO₂ ve H₂O'ya parçalayabilecek yeni yöntemler geliştirmek şeklinde değişmiştir (Schroder 1998).

Ayrıca dozun çok iyi ayarlanmasındaki güçlük, maliyetin yüksek olması ve ikincil bir kirlilik ortamı oluşturmaları nedeni ile bu yöntemlerden bazıları etkin yöntemler olamamaktadırlar (Schroder 1998). Bundan dolayı atık suların arıtımı için etkin alternatif çözüm yöntemlerinin ortaya konması ve yeni malzemelerin sentezlenmesi, üzerinde en çok çalışılan konulardan bir tanesi olmuştur (Schroder 1998).

Bu nedenlerden dolayı son yıllarda atıksu arıtımına yönelik olarak ileri oksidasyon proseslerinin (İOP) baskın şekilde kullanımı kullanımı göze çarpmaktadır. Doğada yüzey sularındaki organik maddelerin doğrudan güneş ışığı etkisiyle parçalanması sonucu kendiliğinden temizlenmesi ileri oksidasyon proseslerinden doğal bir

fotokimyasal arıtma prosesidir (Yıldız 1999). Ayrıca İOP kirleticilerin gideriminde daha az işletim problemlerine sahip ve işletimi daha kolay olan sistemlerdir (Schroder 1998).

1.1. Organik ve Endüstriyel Atıklar

Yeryüzünün hemen her yerinde, yüzeysel sularda, yeraltı sularında, içme sularında ve atık sularda organik kirleticiler bulunabilmektedir. Organik kirleticiler su fazında büyük partiküller halinde ($> 0,45 \mu\text{m}$) veya çözünmüş haldedirler (Bedük 2010). Çözünmüş organik maddeler, doğal organikler (örn. amino asitler, fulvik asitler ve karbonhidratlar), sentetik organikler (örn. pestisitler, tekstil boyar maddeler, fenoller, ilaçlar, klorlu solventler, aromatik ve alifatik hidrokarbonlar, surfaktantlar) ve bunların hidroliz, fotoliz ve biyolojik yükseltgenme ürünleridir (Bedük 2010).

Bu mikrokirleticilerin sulardaki çözünürlüğü az olduğu halde yağdaki çözünürlükleri oldukça yüksektir ve sulardaki konsantrasyonları düşük olmasına karşın biyokütlede birikebilmektedirler (Langlais *et al.* 1991). Yüzeysel sularda bulunan çözünmüş organik karbon genellikle 2-10 mg/L (ppm) konsantrasyonundadır. Ancak bu miktarın yalnızca %5'ini sentetik organik kirleticiler oluşturur (Langlais *et al.* 1991; Bedük 2010).

Sentetik organik kirleticilerin su ve atıksu ortamından giderimi için aktif karbon (AC) adsorpsiyonu, kimyasal oksidasyon ve membran filtreler gibi farklı ileri arıtım alternatifleri sunulmaktadır (Bedük 2010).

Bu alternatiflerden ozonlama ile kimyasal oksidasyon işlemi, tek başına veya çeşitli fiziksel/kimyasal yöntemlerle birlikte, farklı su ortamlarındaki fenoller, deterjanlar, ilaç kalıntıları, tannik asit, humik, fulvik, pestisitler, gibi çeşitli organiklerin yükseltgenmesi amacıyla etkili bir şekilde kullanılabilir (Ikehata *et al.* 2008; Shen *et al.* 2008; Li *et al.* 2008; Bedük 2010). Ozon (O_3), tehlikeli organiklerle kirlenmiş yeraltı suları ve yüzey sularında bulunan çok çeşitli organik ve inorganik maddeleri parçalayarak basit alkol ve asit yan ürünlere dönüştürebilmekte, yeterli reaksiyon süresinin verilmesi ile su

ve karbondioksit parçalanma ürünlerine ulaşılabilir (Yu and Hu 1994; Bedük 2010).

1.2. Organik ve Endüstriyel Atık Suların Arıtım Yöntemleri

Organik ve endüstriyel atıksuların arıtımında temel amaç, kentsel ve endüstriyel atık suların kirlilik seviyeleri kadar, kullanım alanları da dikkate alınarak, uluslararası standartlara uygun olacak düzeylere indirilmesidir (Akkaya 2005). Atıksu arıtımı; suların çeşitli kullanımlar sonucunda, atıksu haline dönüşerek yitirdikleri kimyasal, fiziksel ve bakteriyolojik özelliklerinin bir kısmını veya tamamını tekrar kazandırabilmek ve eriştikleri alıcı ortamın doğal, fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek hale getirebilmek için uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma işlemlerinin biri veya birkaçı olarak tanımlanabilir (Akkaya 2005; Açıslı 2014).

Genel olarak endüstriyel atıkların arıtımını, fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım olmak üzere üç gruba ayırmak mümkündür. (Metcalf and Eddy 1991; Temelli 2005). Bu gruplar içerisinde atık giderimi için bilinen geleneksel yöntemler; çöktürme, sedimentasyon, flotasyon, pıhtılaştırma, iyon değişimi, adsorpsiyon, ters-osmoz, fotokatalitik bozunma, UV/ozon, elektrokimyasal bozunma vb. (Gupta 1992; Bae 2000) gibi yöntemlerdir. Ayrıca atıksu arıtımında etken madde olarak bakteri ve protozoalar da yer alabilir (Akın 2006; Açıslı 2014).

Arıtma yöntemleri birbirinden bağımsız olarak düşünülmemelidir (Akkaya 2005). Hangi yöntem veya yöntemlerin kullanılacağı, işlemin hangi kademeye kadar sürdürüleceği, deşarj yapılacak su için konulmuş su kalitesi limitlerine bağlıdır. Atık suyun özelliklerine ve alıcı ortam deşarj standartlarına bağlı olarak hangi yöntemlerin uygulanacağına ve arıtmanın hangi kademedede sonlandırılacağına karar verilir (Açıslı 2014). Yani arıtma işleminin belli bir kademedede durdurulması yeterli görülebilir veya işlem boyunca gerekli olmayan bazı kademeler aradan çıkarılabilir (Samsunlu 2006).

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

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

1.2.1. Fiziksel yöntemler

Fiziksel arıtım işlemleri, atık su içerisinde bulunan ve daha sonraki arıtma kademelerinde ki işlemleri engelleyecek ya da yavaşlatacak, donanımları bozacak nitelikteki kirleticilerden kolloidal partikülleri ve diğer iri katı maddeleri sulu ortamdan ayırmanın yanında, doğrudan çözünmüş organik ve inorganik türdeki kirleticileri uzaklaştırmaya yönelik yöntemleri kapsar (Açıışlı 2014) .

Birinci kademe artıma olarak da bilinen bazı fiziksel arıtma yöntemleri, kaba kirleticileri sudan ayırarak daha sonraki proseslere arıtılmak üzere hazırlayan yöntemlerdir (Samsunlu 2006) ; eleme, parçalama, akış hızı dengeleme, sedimentasyon, flotasyon, filtrasyon, ters osmoz metodları kullanılır. Bunlardan çökelme havuzları, kimyasal arıtma ünitelerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır (Samsunlu 2006).

Bu işlemlerden sedimentasyon, katı partiküllerin dibe çöktürülerek berrak sıvı fazdan ayrılması esasına dayanır (Akkaya 2005). Çöktürme işlemi aynı zamanda sıvı-katı ayrıştırma işlemidir. Arıtma tesisinden yavaş karıştırma ünitesinden çıkan suyun içindeki flokların sudan ayrılmasında uygulanır (Açışlı 2014).

Flotasyon sudaki hafif batmayan ince veya kaba askıda katı maddelerin, askıda organik veya inorganik bileşiklerin ve yağ cinsi maddelerin, mikroskobik gaz kabarcıkları aracılığıyla yüzeye kadar getirilip, sıyrıcılarla yüzen tabakayı, alttaki su tabakasından ayırma işlemidir (Samsunlu 2006). Flotasyon, endüstrileri tarafından yüksek arıtma verimi, işletme kolaylığı ve düşük maliyeti nedeniyle ön arıtmadan yoğun olarak kullanılmakla birlikte, endüstriyel değeri yüksek olan katı maddelerin geri kazanılarak tekrar üretimi, su geri kazanılması ve kullanılmayan çamur arıtmasına tekrar gönderilmesi amacıyla da kullanılmaktadır (Samsunlu 2006).

Ters osmoz çözünmüş inorganik ve organik maddelerin atık sudan uzaklaştırılması ya da geri kazanılması amacıyla, yüksek basınçla uygulanan bir ileri arıtma yöntemidir (Açışlı 2014).

1.2.2. Kimyasal yöntemler

Kimyasal arıtma işlemleri, fiziksel arıtma ile giderilmesi mümkün olmayan kirliliklerin giderilmesinde kullanılan bir işlemdir. Fiziksel yöntemlerle ya da tek başına kullanılmaktadır (Açışlı 2014). Bu yöntemlerde atık sulardaki bileşiklerin kimyasal yapısı değiştirilerek onları arıtımına veya daha az zararlı türlere dönüştürülürler. Kimyasal metotlar; kimyasal çöktürme, kimyasal adsorpsiyon, dezenfeksiyon, klorlama, ozonlama, ileri yükseltgeme işlemi, koagülasyon vb. işlemlerdir (Samsunlu 2006).

1.2.2.a. Flokülasyon ve koagülasyon

0,1-1,0 nm arasında boyutlara sahip olan kolloidler doğal bir stabilizasyon kuvvetlerine sahip olup, çöktürme havuzlarında çökmezler yani, fiziksel arıtma yöntemi ile

giderilemezler. Koagülasyon ve flokülasyon, işlemi istenen berraklığı elde etmek üzere kimyasal madde ilavesiyle (koagülant) birbirini takiben uygulanan ve kimyasal çöktürmeyi gerçekleştiren işlemlerdir (Açıışlı 2014).

Ham suyun içinde bulunan çökmeyen kolloidal maddeleri hızlı çöken floklara çevirmek için suya kimyasal madde katıp hızlı karıştırmayla kolloidal ve askıdaki katı maddelerin destabilize edilmesine ve destabilize edilmiş katı maddelerin birleşmesine koagülasyon denir. Destabilizasyon işlemi bütün kolloidal parçacıkları çevreleyen elektriksel çift tabakanın sıkıştırılması ile meydana gelir (Yılmaz 2007).

Koagülasyon-flokülasyon, su arıtımında bulanıklık giderilmesinde, endüstriyel atık su arıtımında; askıda madde, organik madde, metal iyonu giderilmesinde ve tekstil endüstrisinde atık suyun renklenmesine neden olan boyarmaddelerin çöktürülerek uzaklaştırılmasında kullanılır (Uygun 2003). Bunun yanında koagülasyonla renk giderilmesinde bazı dezavantajlar da söz konusudur (Şencan 2001; Uygun 2003). Koagülantlar anorganik maddeler olmakla birlikte, kolay elde edilen polimerler (aktif silika, polielektrolitler gibi) hem koagülant olarak, hem de flokların çaplarını genişletip çökme hızını artırarak, koagülasyonu hızlandıran koagülant yardımcısı olarak kullanılmaktadır (Açıışlı 2014).

Atık su arıtımında en çok kullanılan koagülant alum olarak da adlandırılan alüminyum sülfattır ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$). Koagülasyonda homojen karışımı ve tanecik temasını sağlamak için hızlı karıştırma ile uygun pH'da atık suya ilave edilen koagülant, atık suyun bünyesindeki kolloidal ve askıda katı maddelerle birleşerek flock oluşturmaya hazır hale gelir (Uygun 2003). Flokülasyonda ise atık su daha yavaş karıştırılarak, koagülasyon işlemi ile oluşturulmuş küçük taneciklerin birbiriyle maksimum teması sağlanır ve kolay çökebilecek floklar oluşturulur. Karıştırma hızı uygun ayarlandığı takdirde flokların uygun büyüklüğe ulaşması sağlanarak çöktürülür. Hızlı karıştırma uzun süre yapılırsa, oluşan floklar ayrılıp parçalanır (Açıışlı 2014).

1.2.2.b. Elektrokimyasal yöntemler

Elektrokoagülasyon, elektrooksidasyon ve elektrodializ elektrokimyasal yolla yapılan su arıtım yöntemleridir. Elektrokoagülasyon kimyasal ilavesi gerektirmeyen mevcut yöntemlerden biridir ve geliştirilmektedir. Elektrokoagülasyon prosesinin kirleticileri uzaklaştırmadaki prensibi koagülasyon, adsorpsiyon, çöktürme ve flokülasyon giderme mekanizmalarının biri veya birkaçına dayanmaktadır (Açıslı 2014). Alüminyum ve demir gibi metal anotların anodik çözünmeye uğraması ve hidrolizi ile metal hidroksitleri oluşmaktadır (Uygun 2003). Böylece biyolojik bozunmayan organik maddeleri uzaklaştırıp, biyolojik arıtmaya hazır hale getiren bir işlemdir. Birçok avantajından dolayı elektrokoagülasyon prosesi, farklı endüstriyel atıksuların arıtılmasında etkili bir yöntem olarak kullanılmaktadır (Uygun 2003).

Elektrooksidasyon, atık sudaki istenmeyen zararlı bileşenlerin, çeşitli indirgen veya yükseltgen reaktiflerle zararsız bileşiklere dönüştürülerek çöktürülmesi esasına dayalı olup, bazı organik maddelerin ve mikroorganizmaların uzaklaştırılmasında ve renk, tat, koku gideriminde etkilidir. Elektrodializ, elektrotlar arasına uygun bir potansiyel uygulandığında, membranlarla ayrılmış bölgedeki iyonların yüklerine göre anoda ya da katoda göç ettiği bir membran ayırma prosesidir (Uygun 2003). Örneğin bu yöntem atık sudaki asit, siyanür gibi maddeleri geri kazanmak amacıyla ya da nikel kaplama banyolarında atık sularından nikelin ayrılmasında uygulanmaktadır (Açıslı 2014).

1.2.2.c. Dezenfeksiyon

Arıtma tesisi çıkış suyunun alıcı ortama verilmeden önce, suda bulunan patojenlerin (bakteri ve virüsler) çeşitli yöntemlerle bertaraf edilmesi işlemidir. Bu işlemle tüm mikroorganizmalar yok edilemez (Açıslı 2014).

1.2.2.d. Membran filtrasyonu ile arıtma

Etkin ama pahalı bir diğer seçenek olan membran filtrasyonu da sık uygulanmamaktadır. Bu teknoloji ile %75'den daha fazla organik karbon giderimi elde etmek için molekül ağırlıkları 200-500 detan arası olan organikleri tutabilen özellikle membran içeren nanofiltrasyon cihazlarının kullanımı gerekmektedir. Çoğu uygulamada, membran bozulmasını önlemek amacıyla ön arıtma gerekli olmaktadır. Bu da maliyeti arttıran bir diğer unsur olarak ortaya çıkmaktadır (Yılmaz 2007).

Membran sistemlerinin hali hazırda atık sudan boyayı uzaklaştırmada, arıtmadan çıkan suyun yeniden kullanılması ve bazı boyar maddelerin geri kazanımı gibi çok iyi avantajları vardır. Şu anda ticari amaçlı olarak kullanılan membran sistemleri olarak ultrafiltrasyon, ters osmoz, gaz ayırma ve elektrodializ sayılabilir (Balkaya 1998).

1.2.2.e. Kimyasal oksidasyon

Kimyasal oksidasyon, çeşitli nedenlerle istenmeyen bileşiklerin zararsız bileşiklere dönüştürülmesi veya daha sonraki arıtma işlemleri için uygun yapıya getirilmesi amacıyla uygulanır (Balkaya 1998). Kimyasal oksidasyon serbest veya bir bileşik yapısında bulunan bir elementin oksidasyon düzeyinin diğer bir deyimle değerliğinin yükseltilmesi ile sağlanır. Başlıca kullanımlar arasında, organik bileşiklerin giderilmesi, dezenfeksiyon, renk giderilmesi, siyanür giderilmesi, sülfür giderilmesi, amonyak giderilmesi, demir ve mangan giderilmesi sayılabilir (Yılmaz 2007).

1.2.3. Biyolojik yöntemler

Biyolojik arıtma işlemleri; doğal ve yapay ortamlarda, kendi ağırlığı ile çökemeyen ya kolloidal tanecikler ve çözünmüş organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından besin ve enerji kaynağı olarak kullanılması suretiyle bu maddelerin parçalanarak kararlı inorganik bileşiklere dönüştürülmesi ve çökebilen mikroorganizmaların oluşturularak atık sudan giderimi esasına dayanırlar (Açıışlı 2014). Bu işlemler esnasında organik

maddelerin bir kısmı enerjiye dönüştürülürken, diğer bir kısmı hücre için gerekli yeni maddelerin biyosentezinde kullanılır. Biyolojik arıtma yöntemleri, sistemde oksijenin olup olmamasına bağlı olarak, aerobik ve anaerobik olarak gerçekleştirilen (Gönenç 1991; Volesky 2003; Gönen 2006) yöntemlerdir.

1.2.3.a. Aerobik yöntem

Tekstil endüstrisi atık suları, pH değişimlerine duyarlılığı yüksek olan konvansiyonel biyolojik arıtma tesislerinde önemli zorluklara sebep olmaktadır. Endüstriyel atıksuların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemleri için tekstil endüstrisindeki birçok boya bileşiği ya biyolojik olarak çok zor indirgenebilmekte ya da inert kalmaktadır (Gönülay 2007).

Suda iyi çözünen bazik, direkt ve bazı azo boya atıklarının olması durumunda mikroorganizmalar bu tür bileşikleri biyolojik olarak indirgeyememekle birlikte boyanın bir kısmını adsorbe ederek atıksuyun rengini almakta ve renk giderimi sağlanabilmektedir (Gönülay 2007).

Azo boyar maddeler gibi sentetik boyaların aerobik şartlar altında mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli olmasının nedeni boya malzemelerinin, kimyasal ve ışık kaynaklı oksidatif etkiler sonucu renklerinin solmamasını sağlayacak şekilde sentezlenmeleridir (Nigam *et al.* 1996). Boyar maddelerin aerobik biyodegradasyonunu zorlaştıran diğer bir faktör ise moleküler ağırlıklarının yüksek olması nedeniyle biyolojik hücre zarından geçişlerinin zor olmasıdır (Willmott *et al.* 1998; Gönülay 2007). Azo, diazo ve reaktif boyar madde içeren bir tekstil atık suyu renginin mikrobiyal proseslerle giderilmesinin araştırıldığı bir çalışmada aerobik kolonlardan izole edilmiş saf bakteri kültürlerinin renk giderimini gerçekleştirmediği belirlenmiştir (Nigam *et al.* 1996)

1.2.3.b. Anaerobik yöntem

Anaerobik arıtımın ilk basamağında asidojenik bakteriler karbonhidratlar, yağlar veya proteinler gibi organikleri düşük moleküler ağırlıklı ara ürünlere dönüştürürler. Bu fermentasyon ürünleri daha sonra asetojenik bakteri tarafından kullanılır ve asetat, karbon dioksit ve moleküler hidrojen açığa çıkar (Willmott *et al.* 1998). Son olarak metanojenik bakteriler asetat ve karbondioksiti metana indirgerler. Metan ve karbondioksit içeren biyogaz, anaerobik parçalanma testlerinde parçalanmanın seviyesini belirleme amacıyla kullanılabilir (Gönülay 2007).

Boyar maddelerle yapılan anaerobik parçalanma çalışmaları, özellikle aerobik ortamda parçalanamayan suda çözünabilir reaktif azo boyar maddeler üzerinde yoğunlaşmıştır. Çift bağlı azot halkasına bağlı bu boyaların aerobik proseslerle arıtılabilirliğini mümkün olmaması anaerobik arıtmanın ön arıtma olarak kullanılmasını gerektirmektedir (Gönülay 2007).

Anaerobik olarak renk gideriminin gerçekleşebilmesi için ilave karbon kaynağına ihtiyaç vardır. İlave karbon metan ve karbondioksit dönüştürülmekte ve elektronlar açığa çıkmaktadır. Bu elektronlar elektron taşıma zincirinden son elektron alıcısına yani azo-reaktif boyaya taşınmakta ve boyayla reaksiyona girerek azo bağı kırılmaktadır (Willmott *et al.* 1998). Böylece anaerobik parçalanma sonucunda azo boyar maddelerdeki renkten sorumlu azo bağı kırılmakta ve renk giderimi sağlanmaktadır. Bu olay oksijen tarafından inhibe edilmektedir. Bu nedenle boya atıklarını renksizleştirmek için ilk adım azo köprüsünün indirgenerek parçalandığı anaerobik koşullar altında arıtım olmalıdır (Robinson *et al.* 2001).

1.2.3.c. Biyosorpsiyon

Kimyasal maddelerin mikrobiyal kütle tarafından adsorpsiyonu veya kütlede birikimi biyosorpsiyon olarak ifade edilmektedir. Ölü bakteriler, maya ve mantarlar boyar madde içeren atıksuların renginin giderilmesinde kullanılabilir (Gönülay 2007).

Tekstil boyalarının kimyası geniş bir yelpazede değişiklik gösterdiği için mikroorganizmalarla olan etkileşimler boyanın kimyasına ve mikrobiyal kütlenin spesifik kimyasına dayanmaktadır (Robinson *et al.* 2001). Bu nedenle kullanılan mikroorganizmanın cinsine ve boyaya bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri söz konusudur. Boyar madde içeren atıksu çok toksik olduğunda biyosorpsiyon avantajlı olmaktadır (Robinson *et al.* 2001; Gönülay 2007).

1.3. Adsorpsiyon

Birçok endüstri atık suları dirençli ve konvansiyonel arıtma metodları ile giderilmesi mümkün olmayan organik maddeler içerir. Bu organik maddeler için oldukça uzun süreler bile biyolojik parçalanmanın gerçekleşmesinde yeterli olmamakta, bu sebeple biyolojik yöntemler dışında ki yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır (Gürses and Bayrakçeken 1996). Adsorpsiyon endüstriyel atıksuların arıtılması ve renk gideriminde uygulanan etkili, ekonomik ve birçok uygulama alanı olan bir proses olup; bu konu üzerinde yaygın olarak çalışılmaktadır (Guisti *et al.* 1974; Mckey and Al Duri 1991; Doğan *et al.* 2000; Kahvecioğlu 2002; Tchobanoglous 2003).

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözünmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorbent yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüzeye tutunma olayıdır (Gürses and Bayrakçeken 1996). Adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon) ve kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) olmak üzere ikiye ayrılır (Gürses and Bayrakçeken 1996). Fiziksel adsorpsiyon adsorbent ile adsorbat arasındaki çekim kuvvetleri van der Waals kuvvetleri ve hidrofobik etkileşimler türünden olup, fiziksel karakterlidir ve adsorpsiyon olayı tersinirdir. Bu sebeple adsorpsiyon nispeten zayıftır. Bu tip adsorpsiyona çekim kuvvetlerinden esinlenerek van der Waals adsorpsiyonu da denilmekte ve adsorpsiyon ısısı genellikle 40 kJ'den daha düşük düşük olup, çoğu gazlarda sıvılaşma ısısı derecesindedir. (Levine 1988; Shah 1994; Gürses and Bayrakçeken 1996). Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır. Adsorpsiyon genellikle çok hızlı olduğundan gözlenen hız, adsorpsiyon süreci yerine moleküllerin yüzeye aktarım hızı ile denetlenir (Gürses and Bayrakçeken

1996). Fiziksel adsorpsiyon ekzotermiktir. Dolayısıyla adsorplanan miktar artan sıcaklıkla azalır. Fiziksel adsorpsiyon, kritik sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda önemli miktarda gözlenmez (Açışlı 2014).

Çizelge 1.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması (Tsezos and Volesky 1981; Yücel 1992)

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorbent	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorbat	Kritik sıcaklığın altındaki gazlar, sıvılar, çözünmüş katılar	Bazı kimyasal reaktif maddeler, Çözünmüş katılar
Sıcaklık sınırı	Sıcaklık arttıkça azalır.	Sıcaklık arttıkça artar
Sıcaklık	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
Hız	Çok hızlı	Hızı aktifleşme enerjisi
Geri dönüşüm hızı (Desorpsiyon)	Yüksek geri dönüşüm	Geri dönüşümsüz
Bağ kuvvetleri	Moleküller arasında	Moleküller içinde
Entalpi etkisi	Daima ekzotermik yoğunlaşma derecesinde	Çoğunlukla ekzotermik reaksiyon ısıları mertebesinde

Kimyasal adsorpsiyon; adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur.

Moleküller yüzeye tıpkı atomları bir arada tutan kovalentler kuvvetler gibi kuvvetlerle tutunurlar. Bu yüzden kimyasal adsorpsiyonda bir mol molekülün adsorpsiyonu için gereken enerji genellikle kimyasal bağ için gerekli enerjiye yakın olup, 40 ile 800 kJ arasında değişir (Levine 1988; Shah 1994; Gürses and Bayrakçeken 1996; Sözbilir 1997). Adsorpsiyon tersinmezdir ve tek tabakalıdır.

1.4. Tekstil Boyar Maddelerinin Genel Özellikleri

Su kaynaklarını kirleten maddelerin önemlilerinden biri de boyar maddelerdir. Bu maddelerle kirletilmiş suların arıtılması için öncelikle fiziksel ve kimyasal özelliklerinin ve su kaynaklarının bulunduğu çevresel matrislerle etkileşimlerinin nitelik ve niceliklerinin iyi bilinmesi gerekir. Genellikle boya olarak adlandırdığımız maddeler anorganik, tekstilde kullanılan boyar maddeler ise organik yapıdadır (Kapdan and Kargı 2000).

Günümüzde kullanılan boyar maddelerin büyük çoğunluğu sentetiktir. Boyar maddelerin çok çeşitli türleri mevcuttur. Ancak organik boyar maddelerin en önemli sınıfını azo boyar maddeleri oluşturmaktadır (Kapdan and Kargı 2000). Sentetik boyalar tekstil, boya, kağıt ve baskı endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde 100.000'in üzerinde sentetik boya ticari olarak kullanılmakta ve yılda 700.000 ton boya üretimi yapılmaktadır (Kapdan and Kargı 2000).

Boyar madde molekülleri, aromatik yapı gibi, görünür ışığı (400-750 nm dalga boyunda) absorplayan ve boyanın elyafın üzerine ve içine tutunması sağlayan kromojen gruplar içerir. Kromojen gruplar, kromofor adı verilen grupları içeren aromatik yapıdır (Sarioğlu and Dean 1998). Kromofor renk verici anlamındadır ve kimyasal yapılarına göre; nitroso, nitro, azo, etilen, karbonil, karbon-azot, kükürt grupları olmak üzere 7 gruba ayrılırlar (Vandevivere *et al.* 1998). En yaygın kromofor grubu üretilen boyaların %90-80'ini oluşturan azo ($-N=N-$) sınıfıdır (Sarioğlu and Dean 1998). Ayrıca boya molekülünde oksokrom kısmı da bulunmaktadır.

Bu grup moleküle elektrolitik çözünme özelliği ve boya molekülünün tuz meydana getirmesini sağlayan bir gruptur. Oksokrom grubu boyanın renk tonunu da değiştirebilir, fakat gerçek rengin ortaya çıkmasını sağlayamaz. Boyanın asidik veya bazik olduğunu da belirleyen bu gruplara örnek olarak $-NR^{2+}$, $-NH^{2+}$, $-NH^+$, $-OH^-$, $-I^-$, $-Br^-$ ve $-Cl^-$ gösterilebilir (Temiz 1994).

1.4.1. Tekstil boyar maddelerinin sınıflandırılması

Boyar maddeler birçok şekilde sınıflandırılabilir. Sınıflandırmaları çözünürlüklerine, kimyasal yapı, boyama özelliklerine, kullanılış yerleri gibi çeşitli karakteristikler göz önüne alınabilir (Sarioğlu and Dean 1998).

1.4.1.a. Tekstil boyar maddelerinin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması

i. Suda çözünen boyar maddeler: Boyar madde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyar maddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözündürücü grup içermiyorsa, bu grubu boyar madde molekülüne sonradan eklemek suretiyle çözünürlüğü sağlanabilir. Ancak tercih edilen yöntem, boyar madde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilen boyar maddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre üçe ayrılır (Sarioğlu and Dean 1998).

Anyonik suda çözünen boyar maddeler: Suda grup olarak en çok sülfonik (-SO-) kısmen de karboksilik (-C) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler (-SONa ve -COONa). Renk anyonunun mezomerisinde ileri gelir. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma yönteminde göreceğimiz asit ve direkt boyar maddeler bu tipin örnekleridir (Temiz 1994).

Katyonik suda çözünen boyar maddeler: Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup (örneğin; -NH asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya (-COOH) gibi organik asitler kullanılır (Temiz 1994).

Zwiter iyon karakterli boyar maddeler: Bunların molekülünde hem asidik hem de bazik gruplar bulunur ve bir iç tuz oluştururlar. Boyama sırasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyarmadde gibi davranış gösterirler (Kapdan and Kargı 2000).

ii.Suda çözünmeyen boyar maddeler: Tekstil ve diğer alanlarda kullanılan suda çözünmeyen boyar maddeleri çeşitli gruplara ayırmak mümkündür.

Substratta çözünen boyar maddeler: Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtılarak, özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyar maddeleri bu sınıfa girer (Kapdan and Kargı 2000).

Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler: Bu sınıfta olan boyar maddeler her çeşit organik çözücülerde çözünürler. Çözücü boyar maddeleri de denilen bu organik boyar maddeler lak halinde de uygulanabilir. Matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılır (Kapdan and Kargı 2000).

Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler: Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilir. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünemez hale getirilirler küpe ve kürk boyar maddeleri bu prensibe göre uygulanırlar (Kapdan and Kargı 2000).

Polikondensasyon boyar maddeler: Son yıllarda geliştirilen ve elyaf maddelerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondense olarak büyük moleküller oluşturan boyar maddelerdir. Bunlardan inthion boyar maddeleri elyaf üzerinde sodyum sülfür ile polimer yapıda disülfürleri oluştururlar (Temiz 1994).

Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler: İki ayrı elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyar maddeler bu sınıfa girerler. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyar maddeler ve ftalosiyanınler bu sınıfa girer (Temiz 1994).

1.4.1.b. Tekstil boyar maddelerinin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması

i. Bazik boyar maddeler: Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. N veya S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Boyar madde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturur (Başer and İnanıcı 1990).

ii. Asit boyar maddeler: OH^- , SO_3H^- , COOH^- gibi oksokrom grupları içerirler. Bu boyalar Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , NH_4^+ vb. gruplarla tuz oluştururlar ve çözelti içinde negatif yükü verecek şekilde iyonlaşırlar (Rys and Zollinger 1972).

iii. Direkt boyar maddeler: Bunlar genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Suda çözünebilen bileşikler olan direkt boyar maddeler önceden bir işlem yapılmaksızın boyar madde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler (Başer and İnanıcı 1990). Kağıt, deri, yün, ipek, naylon ve bast elyafın boyanmasında kullanılırlar (Özcan 1984).

iv. Dispers boyar maddeler: $-\text{NH}_2$ ve $-\text{OH}$ grupları içeren düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir (Bozdoğan 1984). Suda eser miktarda çözünebildiklerinden dolayı elyafa sudaki dispersiyonları halinde uygulanırlar. Boyar maddeler, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilirler. Boyama, boyar maddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşir. Poliester, poliamid ve akrilik elyafın boyanmasında kullanılırlar (Başer and İnanıcı 1990).

v. Reaktif boyar maddeler: Reaktif boyar maddeler uygun koşullar altında lif ile kimyasal reaksiyona girerek, kovalent bağ özelliğine sahip tek boyar madde sınıfıdır. Küçük ve basit molekül yapısına sahiptirler. Molekül ağırlıkları genellikle 69-221 g/mol'dür. Küçük partikül özelliği life hızlı bir şekilde nüfuz etmelerini sağlar (Başer and İnanıcı 1990). Reaktif boyar maddeler suda kolay çözünürler. Selülozun $-\text{OH}$, poliamidin $-\text{NH}_2$, protein esaslı liflerin $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$ (merkaptan) grupları ile gerçek kovalent bağlar oluşturarak liflere bağlanırlar. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Selülozik elyafın boyanmasında kullanılan, son yıllarda geliştirilen, bu boyar maddeler yün, ipek, orlon, akrilik karışımları ve poliamid boyanmasında da kullanılırlar (Başer and İnanıcı 1990).

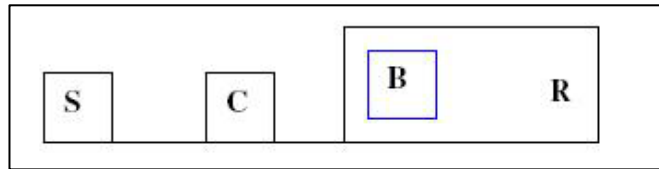
Bu boyar madde çeşitleri ve uygulama tipleri göz önünde tutulacak olunursa, en çok kullanılan boyar maddeler azo-reaktif boyar maddelerdir. Çünkü %20-30'luk market

payı vardır. Kullanılan bu boyar maddelerin %15'i yıkama gibi işlemler sonrasında çevreye karışmaktadır (Carliell *et al.* 1995; Phillips 1996; Swamy 1998).

Azo boyar maddeleri tekstil boyamasında yaygın olarak kullanılmakta olup renkleri, biyolojik olarak parçalanamamaları ve canlılar üzerinde potansiyel toksisite teşkil etmeleri nedeni ile atık su arıtımında problem yaratmaktadırlar (Yoo *et al.* 2000). 10-50 mg/L gibi çok düşük derişimlerde bile azo boyalarının renk vermesi, estetik görünümü bozması ve suyun ışık geçirgenliğini azaltması gibi alıcı ortamlarda problemlere neden olmaktadır (Wong and Yu 1999). Azo grubundaki boyar maddelerin bir kısmı anaerobik ortamda kendini oluşturan benzidin gibi insanlar üzerindeki toksik etkisi bilinen aromatik aminlere dönüşmektedir. Oluşan bu aromatik aminlerin arıtma tesislerindeki mikro organizmalar üzerindeki toksik etkileri de bilinmektedir (Chung and Stevens 1993). Azo boyar maddesi içeren renkli atıksuların arıtımı için fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır (Başer and İnanıcı 1990).

Bütün reaktif boyar maddelerde ortak olan özellik, hepsinin kromoforu taşıyan renkli bir grup yanında bir reaktif grup, bir köprü grubu ve bir de moleküle çözünürlük sağlayan gruptan oluşmasıdır (Başer and İnanıcı 1990).

Bir reaktif boyarmaddenin karakteristik yapısı şematik olarak şu şekilde gösterilebilir:



Şekil 1.1. Bir reaktif boyar maddenin karakteristik yapısı (Gülecan 2011)

S: Suda çözülebilen grup (Genellikle $-SO_3Na$, $-SO_3H$): Selüloz ve protein elyafı boyayabilen reaktif boyar maddelerde 1-4 adet sülfonik asit grubu bulunur. Moleküle çözünürlük sağlayan bu özel gruplara poliamid elyafı boyayan reaktif dispersiyon maddelerde rastlanmaz (Gülecan 2011). Bunlarla dispers boyama yöntemine göre

boyama yapılır. Selülozik elyafın boyamasında son yıllarda çokça kullanılan reaktif boyar maddeler yapılarındaki bu anyonik grup nedeniyle anyonik azo boyar maddeler konusuna içerisinde yer almaktadır (Gülecan 2011).

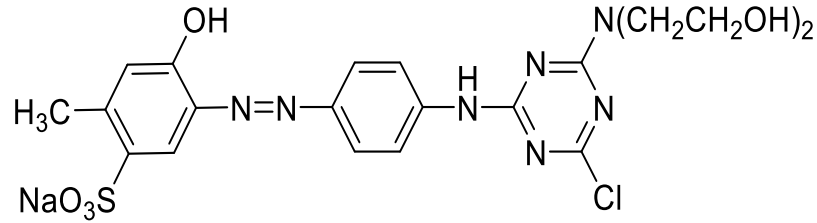
C: Moleküle renk veren grup: Reaktif boyar maddenin molekülünde, renk verici grup olarak kimyasal sınıflandırmada gördüğümüz her sınıfa rastlamak mümkündür. Ancak genelleme yapmak gerektiğinde sarı, turuncu ve kırmızı boyarmaddelerin basit monoazo yapısında, mor, koyu, kırmızı ve lacivert renklerin bakırlı mono ve diazo yapısında, parlak ve açık mavi renklerin ise antrokinon ve ftalosiyanin türevleri olduğu söylenebilir (Gülecan 2011).

B: Köprü bağları: Moleküldeki renkli grup ile reaktif grubu birbirine bağlayan -NH- , -CO-, -SO₂- gibi gruplardır. Bunların köprü görevi görmekten başka etkileri de vardır. Örneğin reaktif grubun reaktivitesi üzerine etki eder. Bir imino köprüsünün dissosiasyonu reaktiviteyi on kat düşürebilir. Böyle durumda substantivite ve buna bağlı olarak bağlanma hızı düşer. Ayrıca köprü bağlarının önemli bir özelliği boyarmadde ile elyaf bağının ayrılmasının önlenmesidir (Başer and İnanıcı 1990).

R: Reaktif Grup: Elyaftaki fonksiyonel grup ile kovalent bağ oluşturan gruptur. Reaktif grup ile reaksiyon verebilecek olan fonksiyonel gruplar, selülozda hidroksil, yün ve ipekte ise amino, karboksil, hidroksil ve tiyoalkol gruplarıdır (Başer and İnanıcı 1990). Poliamidde ise birkaç tane uç amino ve karboksil grubu vardır. Bütün bu gruplar nükleofilik karakterdedir ve bu nedenle reaktif grubun yapısındaki elektrofilik merkeze katılırlar (Başer and İnanıcı 1990).

Boyamanın yapıldığı ortamda su da mevcut olduğundan sudaki OH⁻ iyonları da reaktif grup ile reaksiyona girebilirler. Yani boyar maddenin hidrolizi söz konusudur. Hidrolize uğramış boyarmadde elyaf ile reaksiyona girmez. Elyaf-boyarmadde bağlanma reaksiyonu ile su-boyarmadde hidroliz reaksiyonu birbirleri ile yarışma halinde olduğundan şartlar bağlanma reaksiyonu yararına olacak şekilde hazırlanmalıdır (Gülecan 2011). İkinci olarak reaktif boyar maddelerle boyamanın başarısı elyaf-

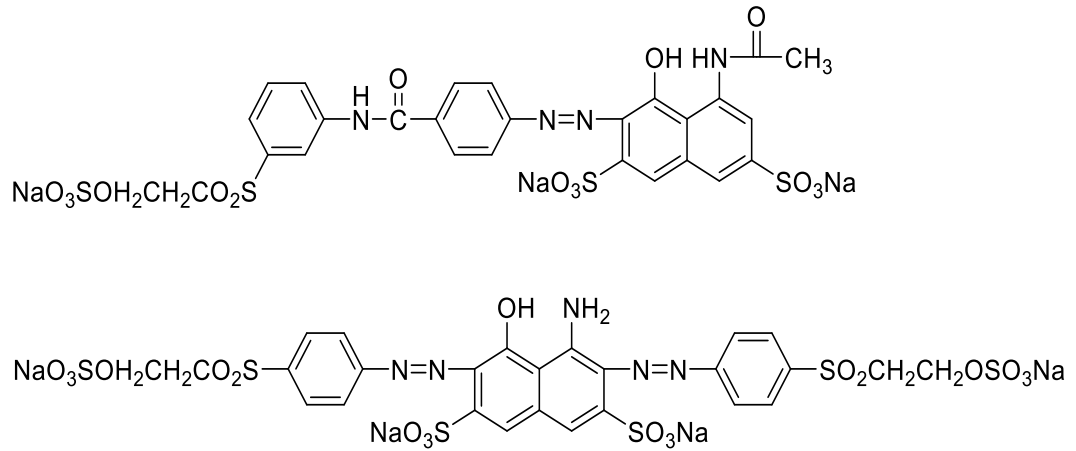
boyarmadde arasındaki kovalent bağın stabilitesine de bağlıdır. Bu bağı yıkama ve apre işlemlerinde hidrolize karşı dayanıklı olması önemlidir (Gülecan 2011).



Şekil 1.2. Örnek reaktif boya molekülü (Gülecan 2011)

Reaktif boyar maddeler reaktif grubun kimyasal yapısına ve kromofor gruplarına göre farklı şekillerde sınıflandırılırlar (Gülecan 2011).

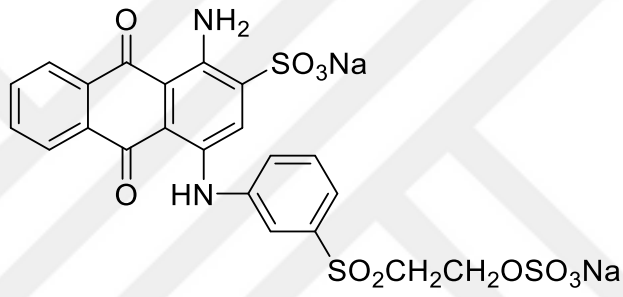
Reaktif grubun kimyasal yapısına göre, oynak halojen atomu içeren heterosiklik halka sistemleri, nükleofilik bimoleküler substitüsyon mekanizmasına göre reaksiyon verirler. Bu gruba ait önemli reaktif gruplar şunlardır: Diklortriazin, monoflortriazin, triklorprimidin, diflormonoklorprimidin, flormetilklorprimidin ve diklorkinoksalin. Nükleofilik katılma mekanizması ile eter bağı oluşturanlar. Selülozik elyafın boyanmasında kullanılan bu gruba ait olan önemli boyarmadde grubu β -sülfatoetilsülfon (vinilsülfon) boyar maddeleridir (Başer and İnancı 1990).



Şekil 1.3. Azo grubuna ait farklı tiplerde reaktif boyar madde yapıları (Başer and İnancı 1990)

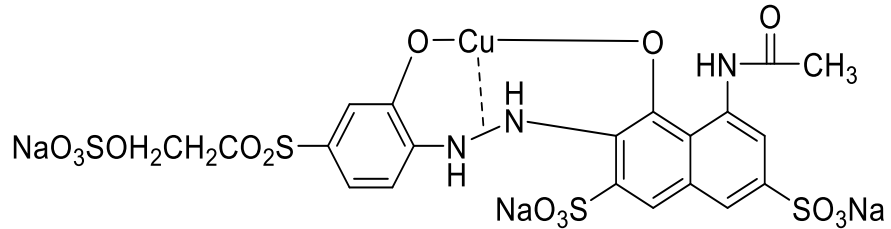
Kromofor gruplarına göre, reaktif boyar maddeler de bulunan kromofor gruplarının çoğu asit boyar maddelerinden türetilmiştir. Çoğunlukla azo, antrakinon ve fitalosiyanin türevleridir. Kromofor yapılarında azo ($-N=N-$) grubu bulunduran reaktif boyarmaddeler olup çoğu reaktif boyarmadde grupları bu sınıfa dahildir. Şekil 1.3’de azo grubuna ait farklı tiplerde reaktif boyar madde yapıları görülmektedir (Gülecan 2011).

Kromofor yapılarında antrokinon grubu bulunduran reaktif boyar maddelere örnek Şekil 1.4’de gösterilmiştir (Gülecan 2011) .



Şekil 1.4. Kromofor yapılarında antrokinon grubu bulunduran reaktif boyar madde (Gülecan 2011)

Ayrıca metal-kompleks azo grubuna sahip reaktif boyar maddelerde mevcuttur. Yapıda bulunan metal kompleksi azo grubunun ışık enerjisine karşı dayanıklılığını artırmaktadır. Şekil 1.5’de metal-kompleksi azo grubu bulunduran boyar maddelere örnek gösterilmiştir.



Şekil 1.5. Kromofor yapılarında metal-kompleks azo grubu bulunduran reaktif boyar madde (Gülecan 2011)

Reaktif boyarmaddenin lif ile reaksiyona girme koşulları ve mekanizması, boyar maddedeki grupların reaktiflik derecesine bağlı olarak değişiklik gösterir. Boyar maddenin aplikasyon özelliği renk verici grup tarafından belirlenmektedir (Başer and İnanıcı 1990) . Boyar maddenin reaktifliği, heterosiklik halkaya, substituent grubun özelliklerine, diğer substituentlerin özelliklerine bağlıdır. Boyar madde ile lif arasındaki kovalent bağ, bunlardaki halkaya bağlı bir substituentin elyaf makromolekülündeki fonksiyonel gruplar ile yer değiştirmesi sonucu oluşur. Bu gruplar (-OH, -NH₂, -SH) gruplarıdır (Başer and İnanıcı 1990).

Endüstriyel atık suları gıda, tekstil, kağıt ve selüloz, kimya petrol, kömür madenleri, metal, sentetik kauçuk/plastik ve diğer işletmelerden çıkan sular olarak düşünülebilir. Tekstil endüstrisi diğer endüstriyel sektörlere nazaran deşarj hacmi ve çıkış suyu kompozisyonu göz önüne alındığında çevreyi en çok kirleten endüstri olarak nitelendirilmektedir (Şen and Demirer 2003; Uzal 2005).

Kentsel ve endüstriyel atık sularda atık su arıtma tesislerine gelen doğal ve sentetik maddeler çeşitli iyileştirme proseslerine maruz kalırlar. Bu uygulamalar çeşitli etkinliklerdir ve bazı durumlarda bu maddeler değişikliğe uğramadan yüzey sularına salıverilebilmektedir (Shore *et al.* 1993; Kaplin *et al.* 1997; Alcock *et al.* 1999). Bunun yanı sıra daha az aktif konjuge formlar atık su arıtma uygulaması esnasında ve çevrede dekonjuge olabilmekte, daha etkili bileşikler oluşturabilmektedir (Desbrow *et al.* 1998; Ternes *et al.* 1999; Belfroid *et al.* 1999). Bu bileşikler arıtma tesislerinde etkin bir şekilde uzaklaştırıldığı halde lağım atığı veya atık su uygulamasından sonra açığa çıkan çamurların tarımda kullanılmasıyla da yüzey sularına karışabilmektedir (Nichols *et al.* 1998). Potansiyel tehlike oluşturan bu maddeler sucul çevreye girerek doğal yaşamda ve besin zinciri yoluyla girdikleri insan vücudunda bir takım olumsuz fizyolojik etkilere sebep olmaktadır (Larsson *et al.* 1999).

Özellikle tekstil, kozmetik, boya kağıt, deri, gıda, plastik vs. gibi bir çok endüstriyel atık suların neden olduğu organik (proteinler, karbonhidratlar, yağ, gres, surfaktanlar, fenoller, pestisitler, klorlu bileşikler vb.), inorganik (krom, çinko, kurşun, nikel, bakır,

arsenik, cıva, antimon, kadmiyum vb.) ve çeşitli boyar madde kirlilikleri insan sağlığını ve ekolojik dengeyi tehdit etmektedir (Şen and Demirer 2003). Yaklaşık olarak 10,000 farklı ticari boyar madde ve pigment mevcut olup, dünya çapında $7,0 \times 10^5$ ton/yıl üzerinde boyar madde ve pigment üretilmektedir. Bu boyar maddelerin yaklaşık %10-15'nin atık sulara bırakıldığı tahmin edilmektedir (Papic *et al.* 2004).

Son yıllarda Türkiye'de sanayinin hızla gelişmesine paralel olarak tekstil endüstrisinde dev adımlar atılmaktadır. Tekstil sektörü hayatımızın her alanında ihtiyacımız olan ürünleri bize sunarken, yine bizim isteklerimiz doğrultusunda çevre şartlarına dayanıklı ve uzun ömürlü ürünleri sunmaya çalışmaktadır. Tekstil ürünlerine çeşitli özellikler kazandırmak amacıyla yapılan işlemler neticesinde bazı organik ve inorganik kirlilik sebebi maddeler atık suya karışmaktadır (Şen and Demirer 2003).

Gerek iplik gerekse kumaş gibi ürünlere renk kazandırmak için yapılan çalışmalar sonucunda meydana gelen kirlilik, tekstil atık suları içinde en büyük paya sahiptir. Bu ürünlere renk kazandırmak için geçmişte bitki köklerinden elde edilen boyar maddeler kullanılırken artık günümüzde daha ucuza daha fazla boyama kapasiteli kimyasal yapılı boyar maddeler kullanılmaktadır (Arslan 2004).

Bu boyar maddelerin kimyasal yapıları değiştirilerek renklerinde solmaya ve diğer çevresel faktörlere dayanıklı (rekalsitrant yapılı) boyar maddeler elde edilmekte ve tekstil sektörü ürünlerinin renklendirilmesinde çoğunlukla bu vb. boyar maddeler kullanılmaktadır (Arslan 2004).

1.5. Antibiyotikler

Herhangi bir mikroorganizma tarafından, başka bir mikroorganizmayı öldürmek veya çoğalmasını durdurmak için üretilen her türlü maddeye antibiyotik denir. Antibiyotik üretimi, onu üreten mikroorganizma için selektif bir avantaj sağlar (Topkaya 2014).

1.5.1. Antibiyotiklerin sınıflandırılmaları

Antibiyotik ve kemoterapötikleri çeşitli kriterlere göre sınıflandırmak mümkündür. Ancak bugün en fazla kullanılan sınıflandırma, bu ilaçların etki mekanizmalarına ve etki güçlerine göre yapılanlarıdır (Akkan 1997).

1.5.1.a. Antibiyotiklerin etki güçlerine göre sınıflandırılmaları

Antibiyotikler, vücut sıvılarında oluşturdukları konsantrasyonlarda, mikroorganizmalar üzerindeki etki derecelerine göre bakteriyostatikler ve bakterisidler diye iki gruba ayrılır. Bakteriyostatikler; bakteri hücrelerinin gelişmesini veya üremesini önlerler (Topkaya 2014). Gelişmesi ve üremesi duran bakteriler, vücudun savunma mekanizmaları tarafından kolaylıkla yok edilirler. Bakteriyostatik etki gücünün göstergesi minimum inhibitör konsantrasyonu (MİK)'dur. Bakterisidler ise bakteri hücrelerini dolaysız olarak yok ederler. Bakterisid etki gücünün göstergesi minimum bakterisid konsantrasyon ((MBK)'dur (Topkaya 2014).

1.5.2. Antibiyotiklerin çevreye etkisi

Antibiyotiklerin ana kaynakları; evler, hastaneler, sağlık ocakları (tıbbi tedavi, kullanılmayan ilaç uzaklaştırılması), kümes hayvanları ve çiftlik hayvanları besleme işlemleri (büyüme artırıcıları) ve ilaç üreticileridir (Kulis *et al.* 2003). Kanalizasyon, tıbbi atıklar, endüstrideki aktiviteler, antibiyotik ve ilaç üreten endüstriler, gıda üretimi, ev gereçleri, ürünler üzerine spreyleme, çiftlik hayvanlarının üretimi, balık çiftlikleri gibi faaliyetler antibiyotiklerin temel kaynaklarını oluşturmaktadır (Topkaya 2014). İlaç aktif maddelerinin çevreye girişi çeşitli yollarla olmaktadır. İnsanlar ve hayvanlardan başlayan bu çevrimde ilaç aktif maddeleri atık sulara, toprağa, yer altı sularına ve yeterli arıtım yapılmadığı takdirde içme sularımıza kadar ulaşır (Sorensen *et al.* 1998), (Ternes 1998), (Daughton and Ternes 1999). Hayvanlar ve insanlar için kullanılan tıbbi maddeler yukarıdaki şekilde belirtilen yollarla sucul ortama girerler. Tıbbi ilaçlar; insanlar tarafından kullanılan tıbbi ilaçlar ve veterinerlik ilaçları olmak üzere ikiye

ayrılabilir. Veterinerlik ilaçları çiftlik hayvanı yetiştiriciliğinde ve kümes hayvanı üreticiliğinde kullanılırlar (Topkaya 2014).

Bunlara ilave olarak meralardaki çiftlik hayvanlarının tedavisi için kullanılan ilaçlar ve balık çiftliklerinde kullanılan yem katkıları, veterinerlik amaçlı kullanım yoluyla doğaya karışırlar (Sorensen *et al.* 1998). İnsanlar tarafından kullanılan ilaçlar insan vücudundan sadece çok az dönüştürülmüş halde veya hiç değişmeden atılır, idrar ve dışkı yoluyla kanalizasyona ve oradan da atıksu arıtma tesisine ulaşırlar. Arıtma tesisine ulaşan ilaçlar, arıtma tesisinde giderilemez (Sorensen *et al.* 1998; Heberer 2002).

Antibiyotiklerin bakteri etkileme gücü arıtma tesislerindeki biyolojik prosesler ile değişir. Polar antibiyotikler, büyük olasılıkla giderilemezler. Çünkü giderim için kullanılan aktif karbon adsorpsiyonu hidrofobik etkileşimle yürür (Hrisch *et al.* 1999). Bunun sonucu olarak alıcı sular ve diğer çevre ortamları kirlenebilir. Bu şekilde doğaya ulaşan antibiyotiklerin bir kısmı yarı ömürlerinin uzun olması nedeniyle uzun yıllar doğada bulunabilir (Topkaya 2014). Aktif bileşikler hemen hemen hiç değişmeden atık su arıtma tesislerinden alıcı ortama deşarj edilirler. Metabolitlerin biyolojik olarak hala aktif olmaları durumunda da ortamdaki sucul organizmaları etkilemekte, ekosisteme ve insan sağlığı üzerine gerçek bir tehdit oluşturmaktadır (Sorensen *et al.* 1998).

1.5.3. Çevrede antibiyotikler

Eğer bir madde herhangi bir yolla uzaklaştırılmazsa, sucul ve karasal organizmaları ters bir şekilde etkileyen potansiyelle çevreye ulaşabilir. Oradan içme suyuna karışarak insanlara ulaşabilir (Sorensen *et al.* 1998). Şimdiye kadar antibiyotiklerin içme sularında bulunduğu ifade edilmemiştir. Sadece klofibrinik asit veya amidotrizoik asit gibi belirli ilaçlar rapor edilmiştir. Bakteri, fungi ve mikroalg birincil olarak antibiyotikler tarafından etkilenen organizmalardır (Sorensen *et al.* 1998). Çünkü antibiyotikler mikroorganizmaları etkilemek için tasarlanmıştır. Antibiyotikler çok az dönüşüme uğrayarak veya değişmeden ve polar moleküllere konjuge olarak çevreye serbest

bırakılır (Kemper 2008). Antibiyotiklerin biyolojik ayrışabilirlikleri düşük olduğundan değişik ortamlarda birikirler (Çelebi ve Sponza 2007).

i. Toprakta antibiyotikler: Çevrede antibiyotik bulunması, fiziksel ve kimyasal özelliklere, genel iklim şartlarına, toprak tipine ve diğer çevresel faktörlere bağlıdır. Toprakta antibiyotiklerin kaderi ve davranışı, çevre kimyasında önemli konulardan biri olarak tanımlanmaktadır. Veteriner amaçları için kullanılan antibiyotikler, hayvanlar tarafından atılır ve tarımsal gübre olarak kullanılan gübrede veya çiftlik hayvanlarının otlatılmasıyla toprakta son bulur (Jorgensen and Sorensen 2000).

Gübrelemeyle dökülen antibiyotiklerin yüklenmesinin, hektar başına kilogramın üzerinde olduğu tahmin edilmektedir (Kemper 2008). Çamurda tutulma olasılığı olan maddeler, çamurun tarlalara serilmesi durumunda mikroorganizmaları ve yararlıları etkileyebilir. Ahırlardaki hayvanlar için büyümeyi destekleyici olarak kullanan tıbbi maddeler çoğunlukla gübreye kadar ulaşır. Bu maddeler toprak organizmalarını etkileyebilir (Sorensen *et al.* 1998). Bazı antibiyotikler, ortamda, özellikle toprakta, uzun bir süre kalırken diğerleri çok hızlı bir şekilde parçalanır (Kemper 2008). Toprakta fiziksel ve kimyasal davranışlar ilaçların moleküler yapısına dayanır. Toprak, sediment ve çamurda sorpsiyon katsayıları ve toprakta antibiyotik bileşiklerin kaderi incelenmiştir (Bruhn 2003).

Değişen yapısal sınıfları bakımından antibiyotikler, amfifilik veya amfoterik olarak iyonize olurlar ve bu nedenle toprakta adsorpsiyon olayı yer alır (Kemper 2008). Moleküler yapıları, boyutu, şekli, çözünürlüğü ve hidrofobikliği gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı, sorpsiyon ve buradaki maddelerin fiksasyonu toprakta farklıdır. Pek çok madde polardır, yavaşça suda çözünür ve bu nedenle toprakta güçlü şekilde engellenir (Bruhn 2003).

ii. Suda antibiyotikler: İlaçların sucul ekosistemlerde meydana çıkmaları ayrıntılı olarak çalışılmıştır. Ancak, ilaç konsantrasyonları, akut toksik olmaları umulanların altında olsa da, sucul hayatın ilaçlara kronik maruz kalma etkileri büyük oranda

bilinmemektedir (Sorensen *et al.* 1998). Sucul yaşama olan risklerin doğru değerlendirilmesi için, ilaçların kirleticiler olarak kaderinin ve çevrede ortaya çıkmalarının karakterize edilmesi için doğru bilgiler önemlidir. Suda ilaçların varlığı ve etkileri incelenmiştir (Sorensen *et al.* 1998; Daughton and Ternes 1999; Kümmerer *et al.* 2000). İlaçlar, kişisel bakım ürünleri ve onların metabolitleri birçok yolla, özellikle kanalizasyon arıtma sahalarının çıkış sularıyla, çevreye devamlı olarak giriş yaparlar (Sorensen *et al.* 1998).

Sucul ortamda antibiyotiklerin oluşu ve kaderi, bazı ülkelerde çalışılan pek çok araştırmanın konusunu oluşturmaktadır. 30'dan fazla antibiyotik maddesi, kanalizasyon giriş ve çıkış suyu örneklerinde, yüzeysel sularda ve hatta yeraltı ve içme sularında bulunmuştur (Bruhn 2003). Antibiyotiklerin metobolitleri veya parçalanma ürünleri, tarımsal olarak kullanılan alanlara çamur veya gübrenin uygulanmasıyla veya arazi üzerine doğrudan hayvan dışkısıyla, yüzeysel yağmurlar vasıtasıyla veya yerkürenin derin tabakalarında sızmayla sucul ortama ulaşırlar (Bruhn 2003). Bu yolla topraklar, sucul ortamın antibiyotik kirliliğinin bir kaynağı olarak hareket edebilir (Alder *et al.* 2001).

Araziye yayılmış olan arıtma çamurlarındaki ve gübredeki hidrofilik maddeler yağmurlar sonucunda sızma ile sucul çevreye ulaşır. Yüksek lokal konsantrasyon toprak organizmalarını etkiler. Araziye yayılmış tıbbi maddelerin toprakta mineralize olmaları veya yeraltı sularına ulaşmaları da olasıdır (Sorensen *et al.* 1998).

Antibiyotik girişinin başlıca kısmı, hastane çıkış suları (Kümmerer 2001) veya kentsel atıksular yoluyla insan uygulamalarından kaynaklanır (Kemper 2008). Bu nedenle çevrede önemli problemlere yol açan antibiyotik kirliliğinin giderimi için alternatif arıtım yöntemlerinin geliştirilmesi son yıllarda önem kazanmıştır. İleri oksidasyon proseslerinin antibiyotiklerin arıtımında etkili olduğu bulunmuştur (Zwiener and Frimmel 2000; Balcıoğlu and Ötör 2003; Andreozzi *et al.* 2003;).

1.6. Kil Minerali

Taşların ve maden kütlelerinin fiziksel nedenlerle en ileri aşamada parçalanmalarıyla oluşan $4,0 \mu$ veya daha küçük boyutlu taneciklerin bir araya gelmesiyle oluşan bir tortul kayaç türüdür. Ufak boyutlara ayrılan taş madenlerin büyük kısmı su veya diğer çözücüler tarafından kimyasal işlemlerden geçirildiğinde taneli yapılarını koruyamamakta ve giderek farklı bileşiklere dönüşmektedirler (Yüksel 2000). Buna karşın, sadece küçülen ama taneli yapılarını koruyan bileşenler ise kili oluşturmaktadır. Bunlar; başta silisyum ve alüminyum olmak üzere, magnezyum, demir ve titanyum gibi dayanıklı elementleri içerirler (Açıışlı 2014).

Ancak bu yapılar killeri değil, birbirleriyle veya çözünmüş haldeki sodyum, potasyum ve kalsiyum gibi alkali ve toprak alkalilerin iyonlarıyla birleşerek kil minerallerini meydana getirirler (Yüksel 2000). Kil minerallerinin değişik şekil ve oranlarda bir araya gelmesiyle de killeri oluşur. Bu nedenle saf kil bulmak oldukça zordur. Yapısı itibarıyla kilin su çekme özelliği vardır. Bu nedenle kil daima nemlidir. Kil mineralleri kimyasal olarak sulu alüminyum silikatlar şeklinde tanımlanabilirler. Killerin basit formülleri $mAl_2O_3.nSiO_2.pH_2O$ şeklinde yazılabilir (Yüksel 2000).

1.6.1. Kil minarelinin özellikleri

i. Plastisite: Ezilmiş kile uygun miktarda su karıştırıldığı zaman, kilin işlenebilme ve şekillendirme özelliği kolaylaşır. Böylece kil kolayca şekil alır (Açıışlı 2014).

ii. Kohezyon: Bu özellik kil hamuruna, kuruduğu zaman kendisine verilmiş olan şekli muhafaza etme kabiliyeti sağlar (Açıışlı 2014).

iii. Renk: Killeri metal oksitlerle karışık bir şekilde bulunduklarından doğal olarak renklenmiş durumdadırlar. Ayrıca organik maddeler de ihtiva eder. Kilin saf olması halinde rengi beyaz olur ve hidrate Alümin Silikat (kaolin) adını alır (Yüksel 2000). Bunun ötesinde killeri renkleri sarı, pembe, kırmızımsı, mavimsi gri, yeşil ve siyahımsı

olabilir. Bu özelliğini bileşiminde bulunan yabancı maddeler verir. Dolayısıyla kilin rengi, içinde bulunan maddeler hakkında fikir verir (Açıışlı 2014).

iv. Büzüşme (Rötre): Kil su ile yoğrulup şekillendikten sonra kurumaya terk edilirse, şekillendirme sırasında verilmiş olan ölçüleri küçülür. Diğer bir deyişle kil hamurunun kuruma sırasında hacmi küçülür. Bu olaya kilin rötre yapması denir. Rötre, kilin kuruması sırasında olduğu gibi pişmesi sırasında da devam eder (Açıışlı 2014).

Kil mineralleri çok küçük olmalarına rağmen kristal bir yapı gösterir. Kristal özelliklerine göre genel olarak dört grup kil minerali bulunur. Bunlar; kaolinit grubu, smektit grubu, illit grubu, klorit grubudur (Yüksel 2000). Kil minerallerinin yapısı iki tip atomik kristal yapıdan oluşur. Bunlardan biri oktahedral yapıda diğeri tetrahedral yapıdadır. Oktahedral yapı üçer oksijen ya da hidroksilden oluşan iki tabaka arasında iyice paketlenmiş katyon (alüminyum, demir ya da magnezyum) atomu modelidir. Bu yapı birimine gibsit adı verilir (Açıışlı 2014). Silikat kil mineralleri, oktahedral ve tetrahedral tabakalardan oluşur. Tetrahedral ve oktahedral tabakaların temel yapıtaşları; silisyum tetrahedral ve aliminyum oktahedraldir. Si^{+4} katyonu, oksijenle tetrahedral bir koordinasyon ve düzgün dörtyüzlü oluşturur (Yüksel 2000). Buna karşılık Al^{+3} ise genellikle sekizyüzlü ya da oktahedral koordinasyon içerisinde yer alır. Silikatların genel kimyasal yapı ve özellikleri Çizelge 1.3’de, genel yapısı ise Şekil 1.6’da verilmiştir. Organokillerin üretiminde en çok kullanılan dolgu maddeleri silikatların tabaka yapısına sahip olup (Zanetti *et al.* 2000) bunlardan montmorillonit, bentonit, hektorit ve saponit yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Alexandre and Dubois 2000).

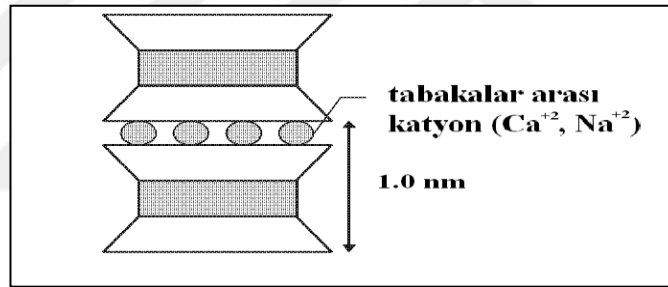
Çizelge 1.3. Yaygın olarak kullanılan silikatlerin kimyasal yapıları ve bazı karakteristik parametreleri (Ray and Okamoto 2003).

Silikatler	Kimyasal formülleri	CEC (meq/100g)	Tabaka genişliği (nm)
Montmorillonit	$M_x(Al_{4x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	110	100 -150
Hektorit	$M_x(Mg_{6x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	120	200 - 300
Saponit	$M_xMg_6(Si_{8x}Al_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	86,6	50 - 60

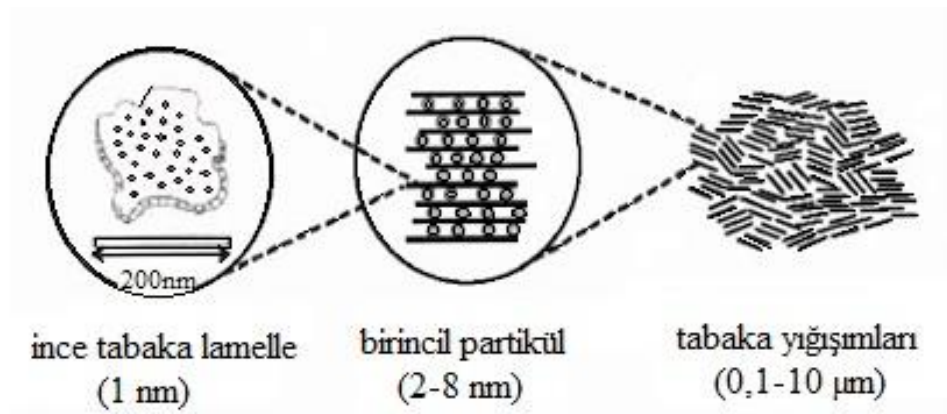
*M: tek değerlikli katyon, x: izomorfik süstitüsyonun derecesi (0,5-1,3 arasında)

1.6.2. Montmorillonit

Fransa'da Montmorillonit (MMT) yakınlarında bulunan kile verilen isimdir ve 1896 yılında Knight tarafından tanımlanmıştır (Utracki 2004). MMT; smektit, sodyum-MMT, sodyum (bentonit), magnezyum-MMT (saponit ve armargosit), potasyum-MMT (metabentonit) ve lityum-MMT(hektorit) gibi farklı isimlerle karşımıza çıkmaktadır. MMT'nin kimyasal bileşimi $[Al_{1.67}Mg_{0.33}(Na_{0.33})]Si_4O_{10}(OH)_2$ şeklindedir (Utracki 2004). Silikat içeriğine göre MMT'nin rengi kiremit kırmızısından soluk sarıya ya da mavi-yeşil bir renge dönüşebilir. Spesifik yüzey alanı $750-800 \text{ m}^2/\text{g}$ (teorik değeri $834 \text{ m}^2/\text{g}$) arasında değişmektedir (Utracki 2004). MMT'nin şematik olarak gösterimi Şekil 1.6'da verilmiştir (Utracki 2004).



Şekil 1.6. MMT yapısının şematik gösterimi (Mitchell 1976)



Şekil 1.7. Montmorillonitin mikro yapısı (Söylemez 2007)

MMT tabakalarının şişebilme özelliği nedeniyle, uygun hazırlama koşullarında, kil

agregatlarının başka bir faz içerisinde tek tabaka halinde dağılması ya da deagregasyona uğraması mümkündür (Söylemez 2007). MMT'nin mikro yapısı aşağıda Şekil 1.7'de şematik olarak verilmiştir. MMT'nin fiziksel sabitleri ve uygulama alanları Çizelge 1.4'de sunulmuştur (Söylemez 2007).

Çizelge 1.4. MMT'nin uygulama alanları (Grimshaw 1980; Üner 2007)

Fiziksel Özellikler	Değeri	Uygulamalar
Molekül ağırlığı	540,46g/mol	Suyun toprağa doğru akışını yavaşlatır
Yoğunluk	Monoklinik;1,47; 0,442; 0,149	Sıvılarda saflaştırma (şarap, meyve suyu vb)
Moh sertliği (20°C)	1,5 – 2,0	Kağıt, silgi için dolgu malzemesi
Görünüm	Beyaz, sarı, kahverengi,	Suya viskozite kazandırmak için toprağın delinmesi
Karakteristik	Suca hacim 30 kata kadar ulaşabilir	Pestisit ve herbisitler için taban oluşturur
Tanı göstergesi	Yumuşak ve sabunumsu bir his verir	Kümes hayvanları için gıda katkısı
DSC endotermik uç noktası	140; 700; 875°C	Yağların kalınlaşması için dökme kumların bağlanması
DSC ekzotermik uç noktası	920°C	Kozmetik ve ilaçlar için taban oluşturma
Yarılma	Tek yönde mükemmel katmanlı	Amonyum, proteinler, boya ve diğer polar, aromatik veya iyonik bileşiklerin adsorpsiyonu
Suda birçok minerale fazla şişer	En fazla Na-MMT	

1.7. Fotokatalitik Prosesler

Günümüzde organik kirleticileri doğrudan CO₂, H₂O ve mineraller gibi, zararsız formlara dönüşmesini sağlayan ileri oksidasyon yöntemlerine en çarpıcı örnek olarak; TiO₂, ZnO gibi yarıiletkenlerle fotokatalitik atıksu arıtma örnek gösterilebilir (Sayılkan 2007). Bu alanda en yaygın kullanılan yarı-iletken TiO₂ olmakla birlikte, son yıllarda geniş bant aralığına sahip (3,2- 3,3 eV) ZnO, ucuz bir fotokatalizör olarak bu alanda

özellikle dikkati çekmektedir (Pal *et al.* 2002). Yapılan çalışmalarda, özellikle güneş ışınlarının %5,0'ını oluşturan UV bölgesinde ZnO'nun TiO₂ ile aynı veya daha yüksek bir aktiviteye sahip olduğu gözlenmiştir (Gouvea *et al.* 2000; Lizama *et al.* 2002; Sakthivel *et al.* 2003; Daneshvar *et al.* 2004).

ZnO ucuz olması, yapay ışık yerine güneş ışığı ile kullanılabilme potansiyelinin bulunması önemli avantajları, kuvvetli asidik veya bazik ortamlarda kimyasal olarak çözünmesi ve fotokorozyon yatkınlığı ise bazı dezavantajlarıdır (Sayılkan 2007).

Fotokatalizör, foto reaksiyonu hızlandıran bir katalizördür. Foto reaksiyon ise UV ışınlarının etkisiyle aktif hale gelen oksidasyon, yani yanma reaksiyonuna verilen genel isimdir. Işık mevcut olduğunda, foto katalizörler zararlı organik kimyasal maddeleri karbondioksit ve su olarak ayrıştırıp zararlı bileşikleri uzaklaştırabilir (Esen 2011).

Tanecik boyutundaki azalma aynı zamanda yüzeylerin ve dolayısıyla yüzeyde gerçekleşen adsorbsiyonun artmasına neden olacağından, arayüz yük taşıyıcıların transfer hızındaki artıştan dolayı etkin bir fotokatalitik aktiviteye sahip olacaktır (Esen 2011). Bu yöntem, UV ışığı kullanılarak aktif hale getirilmiş bir yarı iletken ile atık sulardaki zararlı maddelerin bulundukları ortamda parçalanarak zararsız ürünlere (su, karbon dioksit, mineral tuzlar) dönüşmesini içermektedir (Esen 2011).

İleri düzeyde etkin fotokatalitik aktivite göstermesi istenen şeffaf ince filmlerin oluşturulabilmesi için, öncelikle en uygun bir sentez yöntemi bulmak ve amaca göre gerek polar, gerekse apolar çözgen sisteminde şeffaf sol oluşturabilecek nano boyuta sahip saf kristal formda ZnO partiküllerinin sentezlenmesi gerekmektedir (Sayılkan 2007). Nano boyuta sahip ZnO partiküllerinin sentezi için; sol-jel, anorganik tuzların hidrolizi, ultrasonik teknik, mikro emülsiyon ve hidrotermal yöntem gibi, polar ve apolar çözücü sistemlerinin kullanıldığı çok değişik yöntemler literatürde yer almaktadır (Yeung *et al.* 2003).

Yaptığımız tez çalışmasında, nano boyuta sahip ZnO partiküllerinin sentezi için sol-jel yöntemi seçilmiştir (Esen 2011). Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında, tamamen saf ve kristal yapıda, homojen tanecik boyutunda ve en etkin fotokatalitik aktiviteye sahip nano ZnO partiküllerinin düşük sıcaklıkta ve kısa sürede sentezlenmesini ve çok daha önemlisi, sentezlenen partiküllerin isteğe bağlı olarak hem(Yeung *et al.* 2003) polar hem de apolar çözgen sisteminde şeffaf solünün oluşturulması ile değişik yüzeylerin ince bir film şeklinde kaplanmasını sağlayan tek yöntemin sol jel olduğu söylenebilir (Yeung *et al.* 2003). Atık sularda bulunan zararlı organik maddelerin fotokataliz ile zararsız ürünlere dönüştürülmesine ilişkin yapılan çalışmaların çoğunda, fotokatalitik aktivitenin sağlanması için UV ışınları kullanılmaktadır. Işın etkisi ile fotokatalitik aktivite gösterecek olan maddenin elektronları uyarılmaktadır (Esen 2011).

Elektriksel iletkenlik, atomun değerlik bandında bulunan elektronun iletkenlik bandına geçmesi sonucu oluşur. İletken maddelerde bu iki bant birbirine bitişik durumda iken, yalıtkanlarda iki bant arasında oldukça büyük bir enerji farkı mevcut olup, band boşluk enerjisi (E_b) olarak tanımlanır (Cao *et al.* 1999). Elektronun aşması gereken bant boşluk enerjisinden dolayı, elektronların bir banttan diğerine geçmesi oldukça zorlanmış koşullar gerektirmektedir. Yarı iletkenlerde bu bant aralığı yalıtkanlara göre daha azdır. Elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesi termal, elektriksel veya ışık gibi bir dış etken sayesinde gerçekleşir (Esen 2011).

Fotokatalizde, yarı iletken madde olarak metal oksitler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Eğer, h_ν enerjili bir foton ($h_\nu = E_b$ veya $h_\nu > E_b$) yarı iletken tarafından soğurulursa, değerlik bandında bulunan elektronlar, iletkenlik bandına geçerek yarı iletken uyarılır (Esen 2011). Uyarılma sonucunda, değerlik bandında pozitif elektron boşluğu (h_{DB}^+) oluşurken, iletkenlik bandında da elektron yoğunluğu (e_{IB}^-) oluşur. Oluşan boşluklar tıpkı elektronlar gibi parçacık özelliği gösterir. Elektron boşlukları ve uyarılan elektronlar birlikte, redoks reaksiyonlarında yer alırlar (Cao *et al.* 1999; Esen 2011). Bunlar genellikle e_{IB}^-/h_{DB}^+ (elektron/boşluk) çifti olarak tanımlanır ve gösterdikleri redoks özellikleri sayesinde, yarı iletkenin fotokatalitik aktivitesinde son derece önemli bir rol oynar (Yeung *et al.* 2003).

1.7.1. Yarı iletken fotokatalizörler

Fotokatalizör, ışık ile etkileştiğinde aktif hale geçerek, kuvvetli yükseltgen ve/veya indirgen aktif yüzeyler oluşturan bir yarı iletken olarak tarif edilebilir. İdeal bir fotokatalizör; kimyasallardan, dış etkilerden etkilenmemeli, görünür ışık veya yakın ultraviyole ışınları ile aktif hale geçebilmeli, ucuz olmalı, kolay sentezlenebilmeli ve kolay elde edilebilmeli, toksik olmamalı, yüksek fotoaktiviteye sahip olmalı ve oldukça geniş yüzey alanı, saf ve nano boyutta kristal yapısına sahip olmalıdır (Sayılkan 2007).

Eğer bu özelliklerden biri sağlanamıyorsa ideal bir fotokatalizörden bahsetmek oldukça zordur. Reaksiyon ortamı açısından fotokataliz, homojen ve heterojen sistemler olarak sınıflandırılır (Sayılkan 2007). Homojen fotokataliz sistemlerinde reaksiyon tek fazda gerçekleşirken, heterojen fotokataliz sistemlerinde, fotokatalizör yüzeyinde ve ara yüzeyde gerçekleşir (Mylonas and Papaconstantinou 1994).

Heterojen fotokatalizörler ılımlı veya tam yükseltgenme, dehidrojenasyon, hidrojen transferi, suların ve değişik yüzeylerin temizlenmesi, gaz kirliliklerinin, bakterilerin, virüslerin, kötü kokuların katalitik olarak parçalanması sonucu uzaklaştırılması gibi birçok amaca yönelik tepkimelerde kullanılmaktadır (Sayılkan 2007). Bu tepkimelerin yer aldığı teknoloji ise, gelişmiş yükseltgenme teknolojileri (advanced oxidation technologies– AOT) olarak tanımlanmaktadır. Heterojen fotokatalizörler normal olarak katı/sıvı veya katı/gaz ara yüzeyinde, gaz faz, sulu çözelti veya saf organik sıvı faz gibi değişik ortamlarda etkili olabilirler (Topkaya 2014).

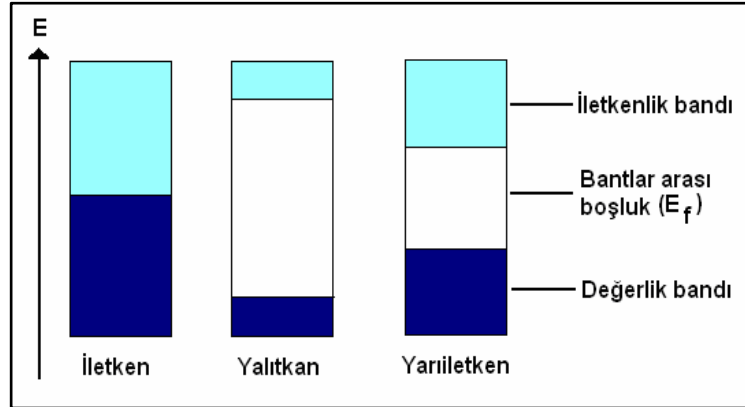
UV ışığı ve yarı iletken partiküllerin varlığında kirleticilerin bozunması yani fotokatalitik bozunma, birçok organik kirletici ve toksik madde bozunmasında önemli bir yoldur. Fotokatalitik bir sistem, bir çözücünde süspanse halde bulunan yarı iletken partiküllerden meydana gelmektedir. Hidroksil radikalleri fotokatalitik bir sistemde başlıca oksidanlardır (Bahnemann *et al.* 1991; Topkaya 2014). Fotokatalitik reaksiyon adsorbe edilmiş fazda meydana gelir. Bant boşluğundan daha yüksek enerjinin ışığıyla

aydınlandığı zaman elektronlar ve delikler yarı iletken olarak oluşur ve başlangıç kimyasal reaksiyonlarının yeteneğiyle olur (Kim and Vogelpohl 1998).

Birçok metal oksidin yarı iletken olduğu bilinmektedir. Şimdiye kadar fotokatalitik bozunma prosesi için Fe_2O_3 , SrTiO_3 , In_2O_3 , $\text{K}_4\text{NbO}_{17}$, WO_3 , V_2O_5 , TiO_2 , MoO_3 , MoS_2 , SiC ve ZnFe_2O_4 gibi çok sayıda madde; alifatik aromatikler, boyalar, pestisitler ve herbisitler gibi çok sayıdaki organik kirleticinin bozunmasında fotokatalizör olarak kullanılmıştır (Malati 1995; Ha and Anderson 1996; Topkaya 2014). Bunlar içerisinde fotokatalitik prosese en uygun ve aktif yarı iletkenin ise, TiO_2 olduğu belirlenmiştir. TiO_2 , geniş pH aralığında yüksek fotokimyasal kararlılığa sahiptir (Mehos and Turchi 1993). Bunun yanı sıra, diğer maddelerin aksine korozyona da neden olmamaktadır. TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesi ise, ham maddeye ve TiO_2 'yi hazırlamak için kullanılan metoda bağlıdır (Davidson *et al.* 1984; Topkaya 2014).

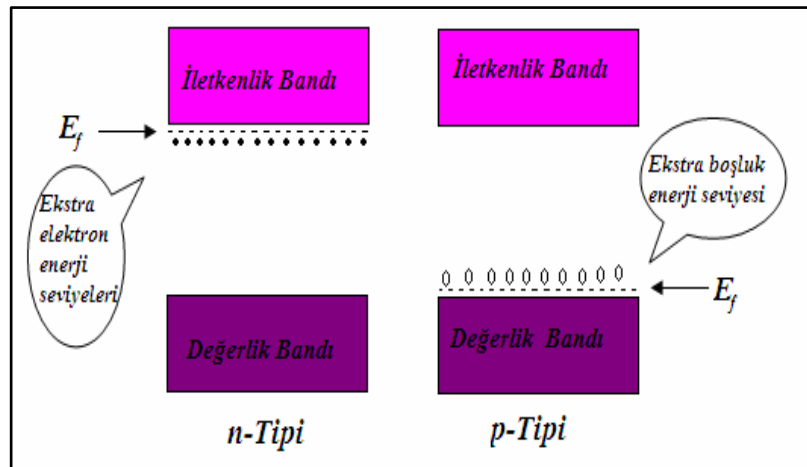
Heterojen fotokatalizörler olarak yarı iletken metal oksitler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Topkaya 2014). Yarı iletken maddeler, bant teorisi ile açıklanan elektronik yapıları ile karakterize edilirler. Bant teorisi, bütün maddeleri bant adı verilen elektronik enerji seviyelerinin bir fonksiyonu olarak tanımlar (Lubkin 1996; Sayılkan 2007).

Materyaller bu bantlar arasında bulunan enerji boşluğuyla sınıflandırılır. İletken maddelerde değerlik bandı ve iletkenlik bandı birbirine bitişik durumda iken, yalıtkanlarda iki bant arasında oldukça büyük bir enerji farkı vardır. Yarı iletkenlerde bu bant aralığı yalıtkanlara göre daha azdır (Lubkin 1996; Sayılkan 2007). Elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesi termal, elektriksel veya ışık gibi bir dış etken sayesinde gerçekleşir. Elektronun bir banttan diğerine geçmesine neden olan etki ışık ise bu tür maddelere fotokatalizör adı verilir. İletken, yalıtkan ve yarı iletkenlerin enerji bant diyagramları Şekil 1.8'de görülmektedir (Lubkin 1996; Sayılkan 2007).



Şekil 1.8. İletken, yalıtkan ve yarı iletkene ait bant enerji seviyeleri (Sayılkan 2007)

Bant teorisine göre, değerlik bandı uygulanacak bir dış etki ile uyarılabilecek elektronlarla dolu enerji seviyesi olarak, iletkenlik bandı ise, elektronlar uyarılıncaya kadar boş kalan enerji seviyesi olarak tanımlanır. Şekil 1.8’de gösterilen E_f , bant enerji aralığının ortasındaki enerji seviyesidir. Bu enerji seviyesi, yarı iletkenin sentez aşamasında ilave edilen herhangi bir katkı maddesinin türüne ve derişimine göre değişmektedir (Sayılkan 2007). İlave edilen katkı maddesinin (genellikle geçiş metal iyonu ve az da olsa ametaller) türüne göre yarı iletken, n-tipi veya p-tipi yarı iletken özelliği kazanmaktadır. Bu iki tip yarı iletken için enerji aralıkları Şekil 1.9’da gösterilmektedir.



Şekil 1.9. n-Tipi ve p-Tipi yarı iletkenlere ait enerji seviyeleri (Sayılkan 2007)

Bu tip yarı iletkenler için E_f olarak tanımlanan enerji seviyesi,

$$E_f = E_i + kbT \ln\left(\frac{N_d}{ni}\right) \quad (1.1)$$

denklemini ile hesaplanmaktadır. Bu denklemdeki E_f enerji seviyesini, E_i başlangıç enerjisini, k_b Boltzman sabitini, T sıcaklığı (K), N_d elektron vericilerin derişimini ve ni taşıyıcıların başlangıç yoğunluğunu ifade etmektedir. Bunun gibi, n-tipi yarı iletkenler için, enerji seviyesi iletkenlik bandına doğru hafifçe yükselir (Sayılkan 2007). Bir yarı iletken en az bant boşluğu enerjisi kadar veya daha fazla enerjili bir foton ($h\nu$) ile temas ettiğinde, değerlik bandındaki bir elektron iletkenlik bandına geçer. Elektronun uyarılması sonucu iletkenlik bandında elektron fazlalığı (e^-_{IB}) değerlik bandında ise elektron boşluğu (h^+_{DB}) oluşur. Oluşan boşluklar tıpkı elektronlar gibi parçacık özelliği gösterir. Bu elektron boşlukları ve uyarılan elektronlar,



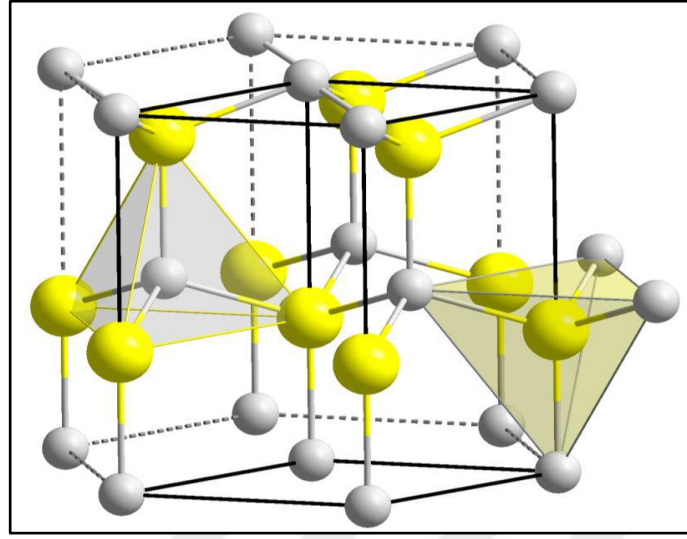
denklem 1.2’de gösterilen redoks reaksiyonlarında birlikte yer alırlar (Fox and Dolay 1999). Yani, uyarılan elektronlar indirgen reaktif olarak, elektron boşlukları ise yükseltgen reaktif olarak davranmaktadır. Bir yarı iletkende elektronun iletkenlik bandına geçmesi sonucu oluşan boşluğun yükseltgeme gücü, elektronun indirgeme gücünden daha fazladır. Dolayısıyla yarı iletken yüzeyine adsorplanacak madde ile ilk önce elektron boşluklarının etkileşeceği belirtilebilir (Linsebigler *et al.* 1995). Bu açıklamalar ışığında, bir fotokatalizör yüzeyinde gerçekleşecek olan reaksiyonlar; fotokatalizörün foton absorpsiyonu sonucu uyarılması, reaktantın sıvı fazdan katalizör yüzeyine transferi ile adsorpsiyonu, adsorpsiyon fazında yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının gerçekleşmesi ve fotokatalizör yüzeyinden kataliz sonucu oluşan ürün veya ürünlerin desorpsiyonu şekilde sıralanabilir (Herrmann 1999).

1.7.2. Çinko oksit

Çinko oksit (ZnO)'de TiO_2 gibi günümüzde pek çok alanda kullanılmaktadır. Fiziksel özellikler açısından yüksek kırınım indisi (Park *et al.* 1968), yüksek ısı iletkenliği (Özgür *et al.* 2006), antibakteriyel olması (Zhang *et al.* 2007) ve özellikle de UV ışığı ile olan etkileşimi (Jing *et al.* 2001; Zheng *et al.* 2007) oldukça önemlidir. TiO_2 'ye benzer olarak seramiklerde sır olarak (Yekta *et al.* 2006), pigment olarak (Webb 1971) özellikle çin beyazı olarak bilinir (Daniels 1990), yemeklerde katkı maddesi olarak ve tıp sektöründe kullanılmaktadır.

Tıp sektöründe diş hekimleri ZnO mineralini protezlerde görsel malzeme olarak kullanmaktadır (Lee *et al.* 2000). Bunlara ek olarak UV ışığı ile etkileşiminden ötürü, UVA ve UVB dalgalarını engellemek üzere, güneş kremlerinde de kullanımı mevcuttur (Mitchnick *et al.* 1999).

Geniş bant aralığına (3,2 eV) sahip olan ZnO (Zhang *et al.* 2009) doğada en kararlı olarak altıgen (hegzagonal) şeklinde, teknik terimi wurtzite adı verilen kristal biçiminde, kristalleşir (Şekil 2.5). Bu kafes yapısına ilaveten, çinko sülfür'ün oluşturduğu bir yapı olan kübik bir yapı da mevcuttur. Ancak bu yapı, sadece kübik yapılar üzerine yapılan büyütme süreçleriyle elde edilir ve ZnS'in de yapısı olduğu Zinc Blende yapısında kristalleşmektedir (Jagadish *et al.* 2006). ZnO yapısında TiO_2 'ye benzer şekilde tipik sp^3 hibritleşmesi yapan kovalent tetrahedral bağlantılar polar bir simetriye yol açmaktadır. Ancak IV-A grubu elementlerinin bu şekilde tamamen bir kovalent bağlanmaya sahip olmalarına karşın bileşik şeklindeki bu yarıiletkenin bağ karakteri tamamen kovalent değildir, ZnO yapısında önemli derecede iyonik bağlanma vardır (Klingshirn 2007)



Şekil 1.10. ZnO'nun kristal yapısı (Wurtzite) (Kisi *et al.* 1989)

*Gri renkli atomlar çinko, sarı renkliler oksijendir

Eğer ZnO tamamen hatasız (noktasal hatalar, tane sınırları, safsızlıklar ve dislokasyonlar) üretilebilseydi bugün bir yarıiletken olarak anılmaktan çok, bir yalıtkan olarak anılacaktı. Öyle ki, iletkenlik bandı bünyesinde birim m^3 başına sadece 4 elektronu bulunacaktı (Sayılkan 2007). Aksine bugün yapısındaki sitokiyometri bozukluğundan ötürü n-tipi bir yarıiletken olarak bilinmektedir. Bu bozukluğun sebebi ise yapıdaki oksijen boşlukları (V_o) ya da ara yer konumundaki çinko iyonlarıdır. Bu sebepten dolayı çinko okside lityum katkılandırılarak çinko iyonlarının kafes yapısı içerisindeki yerlerine geçilebilirliğine bakılır. Bu şekilde ZnO içerisinde foto-etkilerin oluşabileceği, daha da açık söylenmek gerekirse ZnO'nun tepki şiddeti yüksek bir foto-yarıiletken olduğu söylenebilmektedir (Wolfgang H. Hirschwald 1985).

1.8. Ozon

Ozon (O_3) oda sıcaklığında renksiz, karakteristik kokusu olan bir gazdır. Ayrıca aktif oksijen diye de bilinmektedir. O_3 , 1781 yılında içinden elektrik kıvılcımları geçirilen havada oluşan koku nedeniyle Van Marum tarafından fark edilmiş daha sonra 1840 yılında Christian Friedrich Schönbein tarafından yeniden keşfedilerek O_3 adı verilmiştir (Tunay and Kabdaslı 1996). Marignac, Becquerel ve Fremy tarafından

incelenerek yapısı ve Soret'in yaptığı araştırmalar sonucu da formülü bulunmuştur (Kabaş 2012).

O₃ bilinen en etkili mikrop öldürücü ve koku gidericidir. Güneşin ultraviyole ışını ve yıldırım anında ortaya çıkan elektrik arkları ile oluşan O₃, dünyanın etrafında koruyucu kalkan olarak mevcuttur ve canlıları güneşin radyasyon etkisine karşı korur. Yıldırımlar sonucu oluşan O₃, havayı temizler. O₃ üç oksijen atomundan oluşan stabil olmayan bir gazdır. Molekül yapısı Şekil 1.11'de gösterilmiştir (Kabaş 2012).



Şekil 1.11. O₂ ve O₃ moleküllerinin kimyasal yapıları (Kabaş 2012).

O₃, atmosferimizde doğal halde bulunan oldukça önemli bir maddedir. Günümüzde O₃'ün yapay olarak üretebilmek mümkündür. O₃, standart iki atom içeren oksijenden farklı olarak üç atoma sahip oksijenin bir formu şeklindedir (Kabaş 2012). O₃, gaz haldeyken mavi, sıvı ve katı haldeyken opak mavi-siyah renktedir. Normal sıcaklık ve basınç altında oldukça kararsız bir gaz olan O₃, suda kısmen çözünürdür, keskin bir kokuya sahiptir ve gıdalara uygulanabilen en güçlü dezenfektanlardandır (Kabaş 2012).

O₃ yüksek sıcaklıkta kararlıdır; Buna karşılık soğukta dengesizdir, bozunarak oksijen verme eğilimi gösterir. O₃ ne kadar derişikse, bozunma o kadar kolay olur ve 100°C'ye kadar ısıtmayla bile meydana gelir. O₃, oksijen yoğunluğunun 1,5 katı yoğunluğa ve oksijen çözünürlüğünün 12,5 katı çözünürlüğe sahiptir (Tunay and Kabdaslı 1996). Standart koşullar altında gaz formunda bulunan O₃'ün fiziksel kimyasal özellikleri Çizelge 1.5'de verilmiştir.

Soğukta iyodu, hemen hemen tüm metalleri, özellikle cıva ve gümüşü yükseltger; klor, brom ve iyodu hidrojen ya da metallerle oluşturduğu bileşiklerinden açığa çıkarır. Kükürt, fosfor ve arsenik asitlerini maksimum düzeyde yükseltger; soğukta amonyağı, amonyum nitrit ile amonyum nitrata dönüştürür, ayrıca organik maddeleri (mantar, kauçuk) yükseltmeyerek parçalar (Tunay and Kabdaslı 1996). Bütün bu tepkimelerde O_3 'ün üç oksijen atomundan yalnızca biri atom durumunda tepkimeye girer; diğer ikisi normal oksijen olarak açığa çıkar (Kabaş 2012).

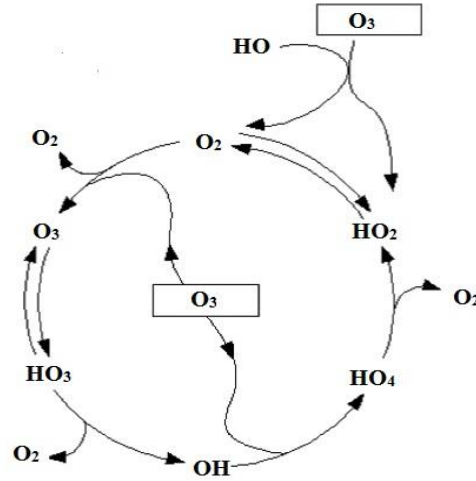
Çizelge 1.5. O_3 'ün fiziksel, kimyasal ve termodinamik özellikleri (Kabaş 2012)

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

O_3 'ün çözünürlüğü, büyük ölçüde sıcaklığa ve O_3 'ün kısmi basıncına bağlıdır; bu nedenle O_3 'ün çözünürlüğünün arttırmak için sıcaklık düşürülebilir, havadaki oksijen basıncı artırılabilir ve temas yüzeyi artırılabilir (Horvarth *et al.* 1985). O_3 su içerisinde çözündüğü zaman iki yolla organik bileşiklerle reaksiyona girer. Direkt olarak moleküler O_3 şeklinde veya dolaylı olarak serbest $OH^\bullet$ olarak (Hoigne 1988).

Dairesel zincir prosesi uyarınca O_3 'ün bozunması sonucunda meydana gelen başlıca türler, Şekil 1.12'de sunulmuştur. Söz konusu proses, OH^- gibi bir bazın ilavesi veya H_2O_2 verilmesi veya O_3 'ün fotolizi aracılığıyla başlamaktadır (Tunay and Kabdaslı 1996). Zincir bozunması mekanizmasının en belirgin özelliği, $OH^\bullet$ 'nin oluşumudur. $OH^\bullet$, neredeyse tüm organik maddelerle tepkimeye girebilen çok reaktif bir türdür (Glaze 1986). Bazı oksidanların oksidasyon potansiyelleri, Çizelge 1.6'da verilmiştir.

Görüldüğü gibi oksidasyon potansiyeli O_3 'den büyük olan tek element, flordur (Bull ve Zef 1992). Bununla birlikte oksidasyon potansiyeli, oksidasyonun relatif hızını ve oksidasyon reaksiyonunun ne kadarını tamamladığını simgelememektedir (Tunay and Kabdaslı 1996).



Şekil 1.12. Sudaki O_3 'ün OH^- iyonu tarafından başlatılan bozunması için dairesel zincir mekanizması (Kabaş 2012).

Yüksek oksidasyon kuvveti, O_3 'ün bakterilerin tahribatında tam etkin bir rol oynamasına sebep olur. O_3 gazının dezenfeksiyon etkisi, aynı şartlar altında klorun kinden 3125 defa daha fazladır (Kabaş 2012).

Çizelge 1.6. Oksidanlar ve oksidasyon potansiyelleri (Kabaş 2012)

Oksidant	Oksidasyon Potansiyeli (Volt)
F_2	3,06
OH	2,80
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
O_2H	1,70
$HOCl$	1,49
Cl_2	1,39

Spor, kist ve virüslere karşı klordan daha etkilidir. Ayrıca O_3 , havada bulunan oksijenin parçalanması yoluyla elde edildiği için kararsız yapısı nedeniyle dezenfeksiyon görevini tamamladıktan sonra daima hammaddesi olan oksijene dönüşür. O_3 gazının dezenfeksiyon sonrasında artık ve kalıntı bırakmayan tek dezenfektan oluşu, özellikle gıda sanayinde kullanımını, diğer dezenfektanlara göre avantajlı kılmaktadır (Kabaş 2012).

O_3 'ün başlıca kullanıldığı alanlar arasında ortamdaki havanın temizlenmesi, suların dezenfeksiyonu, tat, renk, bulanıklık ve koku giderilmesi, ağır metallerin uzaklaştırılması, bakteri ve virüslerin dezenfeksiyonu, gıda depolanması, kırmızı ve beyaz et işleme tesisleri, soğuk hava depoları, gıda endüstrisinde (Kabaş 2012) şişe ve yemek kaplarının dezenfeksiyonu, veterinerlik ve hayvancılıkta enfeksiyon giderilmesi, alfa toksin arındırılması, hava ile bulaşan hastalıkların giderilmesi, klima sistemleri, insan kanında bulunan virüslerin giderilmesi, cilt hastalıkları, virüslerin sebep olduğu hastalıklar, dolaşım bozuklukları, zor iyileşen enfekte yaraları ve migren ve multiplskleroz gibi nörolojik hastalıklar sayılabilir (Kabaş 2012).

1.8.1. O_3 üretimi

O_3 'ün kararsız bir madde olması nedeniyle taşınması ve depolanması mümkün olmamaktadır; bu yüzden O_3 'ün kullanılacağı yerde ve anda üretilmesi gerekmektedir. O_3 üretiminde en çok kullanılan yöntemler, elektrik akımı ile çalışan O_3 jeneratörleri ve elektrolitik O_3 jeneratörleridir. Bunlardan en çok kullanılan yöntem olan elektrik akımı ile çalışan O_3 jeneratörleridir (Kabaş 2012).

Bunların çalışma prensibi; yüksek konsantrasyon ve miktarda O_3 üretimi için, kuvvetli bir elektriksel alandan oksijence zengin bir gaz geçirilerek gerçekleştirilir. Yoğun enerji nedeniyle bazı oksijen molekülleri parçalanır ve oluşan oksijen atomları diğer oksijen molekülleriyle birleşerek O_3 molekülünü oluşturur (Sorlini and Collivignarelli 2005; Bedük 2010).

O₃ üretimi için kullanılan besleme gazlarını üç grupta toplayabiliriz. Bunlar; kuru hava, PSA oksijeni ve sıvılaştırılmış saf oksijendir. Kuru hava, hacimsel olarak %21 oranında oksijen içerir. Hava O₃ jeneratörüne beslenmeden önce filtrelendir ve tamamen kurutularak verilir (Sorlini and Collivignarelli 2005; Bedük 2010). PSA oksijeni; azotu alınmış kuru hava olarak da tanımlanabilir. PSA sistemi çıkışında >%90 oranında oksijen içeren PSA oksijeni elde edilir. Sıvılaştırılmış saf oksijen, özel tekniklerle yüksek saflıkta sınıai gazlardan oksijen temin edilebilir (Kabaş 2012).

Ozonlama tesisinde jeneratör sadece O₃ üreten kısımdır. Ancak O₃ tatbikinde su ekipmanlarında olması gerekir; ihtiyaç halinde, O₃ jeneratörünü soğutmak için kapalı devre soğuk su sistemi, kuru hava veya PSA oksijeni üretimi için gerekli ekipmanlar, O₃'ün suya çözündürülmesi için uygun O₃ dozaj sistemi, O₃ temas tankı, artık O₃ giderici, O₃ kaçak detektörü, O₃ konsantrasyonu ölçüm cihazı, kontrol kabini (Handbuch 1997).

1.8.2. Ozonlama prosesi

Kimyasal oksidasyon ve ileri oksidasyon yöntemleri, su ve atıksu arıtımında uygulanan aktif karbon, sentetik reçine gibi fiziksel yöntemlerin kullanılmasıyla kirliliğin yok edilmeyerek farklı bir faza taşındığı yöntemler olmasından dolayı, renk ve koku oluşturan, zehirlilik ve birikicilik özelliğine sahip istenmeyen bileşiklerin giderilmesi amacıyla tercih edilmektedir. Kimyasal oksidant olarak kullanılan Cl₂, ClO₂, O₃, H₂O₂ ve MnO₄'ün uygulanması esnasında oluşacak yan ürünler ve oksidasyon kapasiteleri uygulama esnasında sınırlayıcı bir etki yapmaktadırlar. O₃ yüksek bir oksidasyon gücüne sahiptir ve en önemli avantajı trihalometanlar (THM) gibi organohalojenli yan ürünlerin oluşumuna sebep olmamasıdır (Sorlini and Collivignarelli 2005; Bedük 2010).

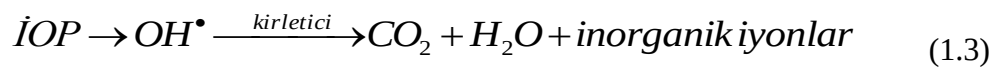
Yapılan araştırmalarda O₃/H₂O₂, UV/H₂O₂, O₃/UV, sonokimyasal oksidasyon (ultrason/H₂O₂ vb), fenton prosesi ve foto-fenton prosesi gibi kombine ileri oksidasyon proseslerinin yüksek oksidasyon kapasitesine sahip radikal üretimi yapan prosesler olduğu belirtilmektedir (Naffrechoux *et al.* 2000). Özellikle, fotokimyasal veya

fotokatalitik oksidasyon prosesleri, su ve atıksu arıtımında normal ortam koşullarında (sıcaklık ve basınç) bu proseslerin reaksiyonlarını tam mineralizasyonla tamamlamalarından dolayı önemli bir yere sahiptirler (Gogate and Pandit 2004; Legrini *et al.* 1993; Hoffmann *et al.* 1995).

1.9. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)

Biyolojik olarak bozunamayan madde konsantrasyonu yüksek olan antibiyotik atıksuları, doğrudan biyolojik arıtmaya verildiğinde iyi bir arıtma verimi elde edilemez. Bunun nedeni söz konusu atıksuların aktif çamurda bulunan mikroorganizmaların inhibisyonuna neden olmasıdır (Alaton and Gürses 2004). Bu yüzden yüksek konsantrasyonlarda, biyolojik arıtma tesislerinde toksisiteye neden olan ilaç endüstrisi atıksularına, biyolojik arıtmaya verilmeden önce kimyasal bir ön arıtma uygulanması gerekmektedir. Son yıllarda, İOP, biyolojik olarak ayrışamayan toksik ve organik madde içeren endüstriyel atıksuların arıtımında uygulanmaktadır (Alaton and Gürses 2004). İOP, kirleticilerin tam mineralizasyonunu sağlayarak CO₂, su, inorganik bileşiklere yani daha zararsız ürünlere dönüştürür (Poyatos *et al.* 2010). Ayrıca biyolojik olarak parçalanamayan bileşikleri, orta derecede bozunabilir bileşiklere dönüştürebilir. Bu yüzden İOP ile ön arıtımı takip eden biyolojik arıtım kombinasyonları ekonomik açıdan uygulanabilir ve verimlidir (Andreozzi *et al.* 1999).

İOP, fotokimyasal degradasyon prosesleri (UV/O₃, UV/H₂O₂), fotokataliz (ZnO/UV, foto-Fenton reaktifleri) ve kimyasal oksidasyon prosesleri (O₃, O₃/H₂O₂, H₂O₂/Fe²⁺) gibi farklı reaktif sistemleri kullanmalarına rağmen, hepsinin ortak özelliği OH• üretmesidir. Bu radikaller oldukça reaktiftir ve pek çok organik moleküle etki ederler (Oppenländer 2003; Ikehata *et al.* 2006).



İOP biyorefrakter veya toksik organik kirleticiler içeren kentsel ve endüstriyel atıksular için uygundur. İOP'nin avantajları arasında; organik kirleticilerin tam mineralizasyonu, daha az zararlı ve biyolojik olarak parçalanabilen yan ürünler oluşturmaları ve değişken akış hızı ve kompozisyonlarda kullanılabilmesi sayılabilir (Zhou and Smith 2002). İOP'nin performansı doğal organik maddeler, çözünmüş ve askıda katı maddeler gibi başka su ve atıksu bileşenlerinin varlığından, alkalinite, suyun pH ve sıcaklığından etkilenmektedir (Oppenländer 2003). İOP, homojen ve heterojen olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar (Poyatos *et al.* 2010).

1.9.1. Homojen ileri oksidasyon prosesleri (Ho-İOP)

1.9.1.a. Enerji kullanılmadan gerçekleşen Ho-İOP

i. Fenton Prosesi (Fe^{2+}/H_2O_2): $Fe(II)$ ve H_2O_2 arasındaki reaksiyon ile $OH^\bullet$ üretilmesine, fenton denir (Rozas *et al.* 2010). Fenton reaktifi yaklaşık 100 yıl önce bulundu ancak toksik organik maddelerin parçalanması amacıyla 1960 ların sonlarında kullanılmaya başlandı (Neyens and Baeyens 2003; Huang *et al.* 1993).

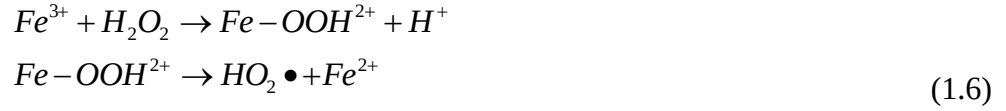
Fenton prosesi, pek çok zararlı organik maddenin sudan uzaklaştırılmasında etkili bir yöntemdir. En önemli avantajı tehlikeli kirleticilerin tam yıkımı ile zararsız olan CO_2 , su ve inorganik tuzlara dönüşmesini sağlamaktır (Neyens and Baeyens 2003). Fenton reaktifi H_2O_2 ve Fe^{2+} iyonunun bir karışımıdır ve 1.4'deki reaksiyon ile $OH^\bullet$ üretir (Kitis *et al.* 1999; Neyens and Baeyens 2003; Elmolla and Chaudhuri 2009).



Radikallerin oluşumu, sulu fazla bir dizi kompleks reaksiyon ile elde edilir.



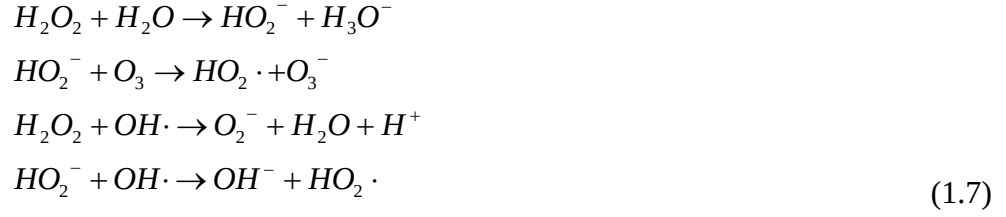
Yeni oluşan Fe(III) iyonları H_2O_2 katalizler ve onu su ve oksijene ayrıştırır. Reaksiyon sonucu da Fe(II) iyonu ve radikaller oluşur (Elmolla and Chaudhuri 2009).



Fe(III) iyonu ile H_2O_2 arasındaki bu reaksiyon Fenton-benzeri olarak adlandırılır (Neyens and Baeyens 2003; Walling and Goosen 1973). Fenton proseslerinin verimliliğine etki eden faktörler; atıksuyun pH'sı, reaksiyon sıcaklığı, başlangıç Fe^{2+} , Fe^{3+} ve H_2O_2 konsantrasyonları, içerdiği organik ve inorganik bileşenlerin türleri ve miktarlarıdır (Alaton and Gürses 2004). Fe^{2+}/H_2O_2 ve Fe^{3+}/H_2O_2 reaktanların organik kirleticilerin bozunmasında etkili olmalarına rağmen organik maddenin tam bir mineralizasyonu sağlanmaz.

Kullanılan H_2O_2 miktarına göre %40-60 oranında mineralizasyon gerçekleşir (Elmolla and Chaudhuri 2009). Toksik ara ürünler oluşmadıkça, etkili bir arıtma için organik maddenin tam mineralizasyonu yerine kısmi oksidasyonu yeterlidir (Alaton and Gürses 2004). Bu yöntem ön arıtma olarak etkin bir şekilde kullanılabilir ancak demir oksit çamuru oluşması ve çok düşük pH'larda çalışılma gerekliliği gibi dezavantajları mevcuttur (Poyatos *et al.* 2010).

ii. Ozon ve hidrojen peroksit (O_3/H_2O_2): H_2O_2 su içerisinde O_3 molekülleri ile çok yavaş reaksiyona girerken, H_2O_2 'nin sudaki reaksiyonu sonucu oluşan HO_2^- moleküller O_3 ile çok hızlı bir şekilde reaksiyona girmektedir (Momani F.A., 2007). H_2O_2 'nin sulu çözeltide, O_3 ile reaksiyona giren HO_2^- ve nihayetinde $OH\bullet$ radikali oluşumunu sağlayan reaksiyon zinciri denklem 1.7'de gösterildiği gibidir (Yalılı Kılıç ve Kestioğlu 2008). Bu yöntem hemen hemen tüm bileşiklerin bozunmasında kullanılabilir (Poyatos *et al.* 2010).



iii. Alkali ortamda ozonlama: O_3 sulu ortamda kararsızdır ve serbest $OH \cdot$ radikallerinin olduğu kompleks bir mekanizma ile kendiliğinden parçalanır (Poyatos *et al.* 2010). Bileşiğin bozunması, alkali ortamda üretilen radikaller yoluyla olduğu gibi O_3 'ün kendi faaliyeti sonucunda da meydana gelebilir. Bu bağlamda, pH arttığında, ozonla meydana gelir (Arslan Alaton *et al.* 2002).



1.9.1.b. Enerji kullanımı ile gerçekleşen Ho-İOP

i. UV ışıma: UV kullanarak gerçekleşen homojen ileri oksidasyon prosesi, ilgili spektrum aralığında UV absorpsiyonu yapan bileşiklerin bozunmasında kullanılır (Poyatos *et al.* 2010). Bu prosesin maliyeti büyük ölçüde bileşiğin absorpsiyon yeteneğine bağlıdır. Düşük dalga boylarında UV absorblayan bileşikler foto-indirgeme için en iyi adaylardır (Vogelpohl 2007).

Ozon ve UV Işıma (O_3/UV): O_3/UV prosesi, O_3 moleküllerini aktive etmek için UV fotonlarının kullanımı ile gerçekleşir. Bu proses sonucunda $OH \cdot$ radikalleri meydana gelir (Zhou and Smith, 2002). O_3 ve UV kullanılarak gerçekleşen ileri oksidasyon prosesi, O_3 'ün fotolizi ile başlar (Denklem 1.9).



Genellikle O_3 'e doymuş sulu ortam, 253,7 nm dalga boyunda UV ile ışıma yapar (Poyatos *et al.* 2010) . Bu dalga boyunda O_3 'ün söndürme katsayısı $3,300 M^{-1}cm^{-1}$ 'dir ve bu değer H_2O_2 'den ($18,6 M^{-1}cm^{-1}$) oldukça büyüktür. Her bir OH^- molü için, 1,5 mol O_3 , 0,5 mol UV ışıma (foton) ve 0,5 mol H_2O_2 tüketilir (Glaze *et al.* 1987).

Hidrojen Peroksit ve UV Işıma (H_2O_2/UV): H_2O_2 kuvvetli bir kimyasal oksidandır. UV ışığı, oksidan bir molekölü parçaladığı zaman meydana gelen serbest radikaller daha enerjik oksidanlardır (Poyatos *et al.* 2010). H_2O_2 , UV ışıması altında fotokimyasal olarak kararsızdır. UV ışığı ile H_2O_2 'nin ışıması çok sayıda kimyasal madde ile reaksiyona girdiği bilinen $OH\cdot$ oluşturmaktadır (Akbal and Balkaya 2002).

Bu İOP, H_2O_2 fotolizi ile $OH\cdot$ üretilmesini gerektirir. UV radyasyon uygulandığında H_2O_2 'nin fotolizi gerçekleşir (Poyatos *et al.* 2010).



Fotoliz oranı pH'ya bağlı değildir ve daha alkali koşullarda artar. Reaksiyonlar şöyledir:



H_2O_2 aşağıdaki 1.12'de verilen reaksiyona göre parçalanır;



ve radikallerin tekrar birleşmesi sonucunda 1.13'deki reaksiyon gerçekleşir.



H₂O₂/UV sistemi herhangi bir organik maddeyi tamamen mineralize edebilir ve CO₂ ve suya indirger ki gerçekte bu kadar etkili bir prosese ihtiyaç yoktur. Oksidasyon ürünleri kolaylıkla indirgendiğinden toksisite problemleri yoktur (Vogelpohl A. 2007).

Ozon, Hidrojen Peroksit ve UV Işıma (O₃/H₂O₂/UV): Bu proses O₃/UV ve O₃/H₂O₂ iki çift sistemin (O₃/UV ve O₃/H₂O₂) kombinasyonundan meydana gelir. O₃/H₂O₂/UV prosesinde meydana gelen OH• ile organik kirleticiler fotookside ve mineralize olurlar. UV ışınlaması altındaki elektron transferiyle H₂O₂, O₃'ün parçalanmasını başlatır ve bu reaksiyon sonunda OH• oluşur (Vogelpohl A. 2007).



H₂O₂ O₃/UV prosesinde kullanıldığında, O₃'ün ayrışmasını hızlandırır ve OH• üretimini artırır. Ancak maliyeti yüksektir (Poyatos *et al.* 2010).

Foto-Fenton Prosesi (Fe²⁺/H₂O₂/UV): UV ışığında, Fe(II) katalizörü eşliğinde H₂O₂'den OH• oluşması prosesine Foto-Fenton prosesi denir. Fe²⁺/H₂O₂/UV (Foto-Fenton) ve Fe³⁺/H₂O₂/UV (Foto-fenton benzeri) reaktanları ile organik kirleticinin bozunma hızı ve mineralizasyonu önemli ölçüde artırılabilir. UV ışık prosesin verimini oldukça etkilemektedir. Bunun sebebi; UV ışığın etkisiyle daha fazla OH• oluşması, fotokiyasal olarak Fe²⁺'ye indirgenen ve fenton reaksiyonlarında tekrar Fe³⁺'e yükseltgenen Fe iyonlarının geri çevrimi nedeniyle daha az Fe²⁺/Fe³⁺ iyonuna ihtiyaç duyulmasıdır (Alaton and Gürses 2004; Andreozzi *et al.* 1999; De Laat *et al.* 1999).

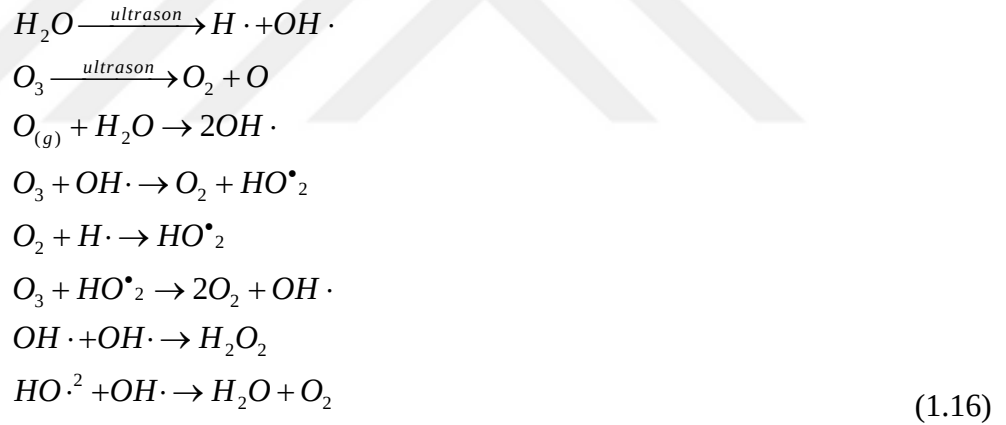


Basitliği nedeniyle, Fenton reaksiyonları inatçı bileşiklerin uzaklaştırılması gereken durumlarda sıklıkla uygulanır. Ancak Fenton reaksiyonunun demir atık üretmesi en önemli dezavantajıdır (Poyatos *et al.* 2010).

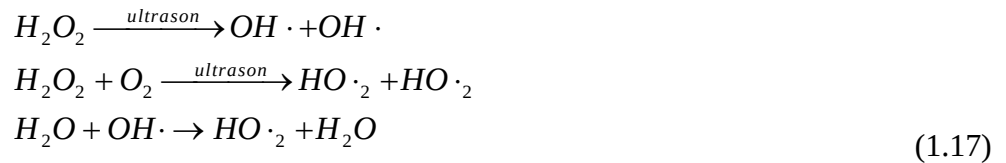
UV ışıktta da uygulanan bu proses, orijinal Fenton prosesinde üretilen çamur atık miktarını azaltır. Bu durumda reaksiyonun hızı oldukça yüksek olduğundan reaktörün boyutunu azaltmak mümkündür. Ancak ortamın pH'sının dikkatle kontrol edilmesi gerekir. Genellikle sistemin iyi verim elde etmesi için pH 2,6- 3,0 aralığında olmalıdır (Poyatos *et al.* 2010).

ii. Ultrason Enerjisi: Ultrason kullanılarak OH• oluşumu yüksek sıcaklık ve basınçta gerçekleşir. Işıma gerekmediği için bu ileri oksidasyon prosesi maliyeti düşüktür ve diğer oksidasyon prosesleri ile kombine edilebilir (Poyatos *et al.* 2010).

Ozon ve Ultrason (O₃/US): O₃ ve ultrason varlığında gerçekleşen reaksiyonlar 1.16'da sunulmuştur (He *et al.* 2010);



Hidrojen Peroksit ve Ultrason (H₂O₂/US): Ultrason ve H₂O₂ kombinasyonunda, ultrason sonikasyonu sırasında gaz fazda oluşan baloncuklarda serbest radikaller elde etmek mümkündür. Reaksiyonlar 1.17'deki gibidir (Shemer and Narkis, 2005).

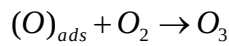
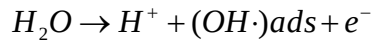


H₂O₂, seyreltilmiş sulu çözeltiye ultrason uygulayarak üretilebilir, ancak miktarı çok küçük olabilir. Bu yüzden oksidasyon prosesini hızlandırmak için eklenmesi daha iyi olacaktır (Chitra *et al.* 2004).

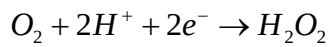
iii. Elektrik Enerjisi: Bu proses molekülleri parçalamak için elektrik enerjisi kullanımına dayanır. OH• müdahale, elektron transferine sebep olur. Bu prosesin veriminin iyi olması ve başka reaktiflerin kullanımın az olması gibi avantajları vardır (Poyatos *et al.* 2010).

Elektrokimyasal oksidasyon: Elektrokimyasal oksidasyon, solventten (sudan) oksitlenecek ürüne oksijen transferindeki doğrudan ve/veya dolaylı anodik reaksiyonlar vasıtasıyla gerçekleşir. Bu arıtımın karakteristik özelliği vektör olarak elektrik enerjisi kullanımındır. Bu tip oksidasyonda, degrade olan bileşik yerinde elektrokimyasal olarak üretilmiş oksidanla tepkimeye girer. Bu prosesteki reaksiyonlar 1.18'de gösterildiği şekildedir (Amadelli *et al.* 2000);

Anot;



Katot;



(1.18)

Anodik oksidasyon: Anodik oksidasyonda bileşikler, su moleküllerinin oksidasyonu ile anotta üretilmiş olan hidroksil radikalleri ile indirgenirler (Poyatos *et al.* 2010).

Elektro-fenton: Elektro-fenton prosesinde H₂O₂, bir karbon elektrot üzerinde çözünmüş oksijenin katodik indirgenme ile elektrokimyasal olarak üretilir. Reaksiyon 1.19'daki gibidir (Peralta-Hernandez *et al.* 2008).



Bu proses genelde pahalıdır ve ortamı iletken hale getirmek için tuz ilavesi gerektirir (Poyatos *et al.* 2010).

1.9.2. Heterojen ileri oksidasyon prosesleri (He-İOP)

Heterojen ileri oksidasyon prosesleri (He-İOP)'de bileşiklerin bozunması için genellikle katalizör kullanılır. Homojen proseslerle kıyaslandığında, heterojen proseslerde kullanılan katalizörlerin, prostesten ayrılabilme ve tekrar özellikleri gibi avantajları vardır. Endüstriyel uygulamalarda bu katalizörlerin yüksek aktiviteli, toksisiteye karşı dirençli ve yüksek sıcaklıklarda uzun süreli kararlı, mekanik kararlı ve aşınmaya karşı dirençli, seçici ve gerek fiziksel gerekse kimyasal olarak kararlı olmaları gerekir (Pirkanniemi and Sillanpää 2002; Al-Rasheed 2005);

Katalizörler şu şekilde sınıflandırılırlar;

- a.** Metal katalizörler: Metal katalizörler metal oksit (TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 ve CeO_2) yüzeyinde veya aktif karbon üzerinde desteklenmektedir. Kalsinasyon, kükürtleme ve indirgenme gibi ön işlemler, katalitik aktivite ve/veya katalizörün kararlılığını etkileyen önemli faktörlerdir (Pirkanniemi and Sillanpää 2002).
- b.** Metal oksit katalizörler: Sıklıkla kullanılan metal oksit katalizörleri (Ti, V, Cr, Mn, Zn ve Al) oldukça kararlıdır. Buna karşın Fe, Ni, Co ve Pb orta kararlılıkta bir gruba aittir (Pirkanniemi and Sillanpää 2002).
- c.** Organometal katalizörler: Diğer katalizörlerle karşılaştırıldığında organometaller daha az toksik olması ve yüksek aktivite göstermesi gibi avantajlara sahiptir (Pirkanniemi and Sillanpää 2002).

Katalizör destekleyicilerinin katalizörlerin yüzey alanını büyütmek, katalizörün kimyasal, hidrolitik, termal kararlılığını ve hidrofobikliğini artırmak ve katalizörün

faydalılığını yönetmek gibi 3 temel görevi vardır. Yaygın olarak kullanılan metal oksit destekler; silika, zeolit, polimerler, kil, seramik malzemeler, karbon siyahı (Pirkanniemi and Sillanpää 2002).

1.9.2.a. Katalitik ozonlama

Genellikle Fe^{2+} katalizörü sıklıkla kullanılır ve reaksiyonlar 1.20’de gösterildiği gibidir (Momani 2007).



Üç fazda da yer alan madde transferindeki sınırlamalar sistemin en büyük dezavantajıdır. Atık, moleküler O_3 ’e reaktif bileşikler içeriyorsa, heterojen katalizör içeren bir proses uygulamak gerekli değildir. Katalizör konsantrasyonunda kritik değerin üzerindeki bir artış, oksidasyon veriminde bir artışa neden olmaz. Ekonomik açıdan bakıldığında katalizör miktarı düşürmek, maliyeti azaltır (Carbajo *et al.* 2007).

1.9.2.b. Fotokatalitik ozonlama

TiO_2 ileri oksidasyon proseslerinde kullanılan en etkili katalizördür. Ancak pek çok çalışma yapılmasına rağmen hepsi laboratuvar ölçekli olarak kalmıştır. Atık su arıtımında ileri oksidasyon prosesinin çok az sayıda endüstriyel uygulaması vardır (Vogelpohl 2007; Poyatos *et al.* 2010).

Fotokatalitik ozonlamanın temel mekanizmaları 1.21 denkleminde gösterilmiştir (Tanaka *et al.* 1996);



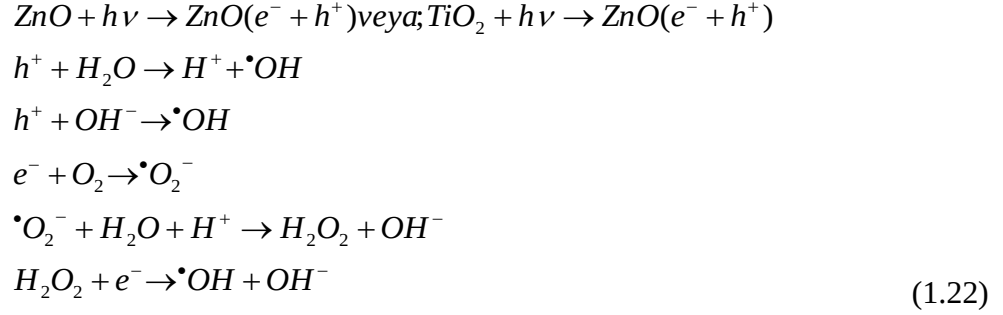
1.9.2.c. Heterojen fotokataliz

Heterojen fotokataliz bir seri kompleks reaksiyondan meydana gelmektedir. Bu reaksiyonlar 5 basamakta gerçekleşmektedir; (i) reaktanların yüzeye difüzyonu, (ii) reaktanların yüzeye adsorpsiyonu, (iii) yüzeyde reaksiyon, (iv) ürünlerin yüzeyden desorpsiyonu, (v) ürünlerin yüzeyden difüzyonu (Pirkanniemi and Sillanpaa 2002; Al-Rasheed 2005).

i. Yarı iletken metal oksitlerin varlığında fotokatalitik parçalanma: Bazı yarı iletkenler, özellikle ZnO ve TiO₂, kendi bant boşluğunu aşan enerji seviyesinde, fotonlar ile ışımaya maruz kalınca, valens banttaki elektronlar geçiş bandına çekilir ve valens bantta boşluklar (h^+) oluşur (Carbajo *et al.* 2007). Bu valens banttaki boşluklar, katalizör yüzeyinde adsorplanmış su veya OH⁻ ile güçlü bir oksidan olan OH⁻, OH[•] oluşturmak için reaksiyona girer. Ayrıca, geçiş bandındaki ışımaya uğrayan elektronlar $\bullet\text{O}_2^-$ iyonlarını oluşturabilirler. $\bullet\text{O}_2^-$, H₂O₂ ve OH⁻ iyonları oluşturmak için su ile reaksiyona girerler (Carbajo *et al.* 2007).

H₂O₂'nin geçiş bandı elektronları ile bölünmesi OH[•] ve OH⁻'nin verimini artırır. Bundan sonra OH⁻ valens bant boşlukları ile ek OH[•] oluşturmak üzere tepkimeye girer.

Organik maddelerin bozunması, OH[•] ile reaksiyonları sonucunda elde edilir. 1.22'deki reaksiyonlar fotokatalitik prosesle OH[•] oluşumunu göstermektedir (Daneshvar *et al.* 2004; Sadik *et al.* 2007; Elmolla and Chaudhuri 2010)



ZnO, TiO₂ ile benzer mekanizmaya sahip olmasından dolayı, TiO₂'ye uygun bir alternatif olabilir. ZnO, TiO₂ 'ye göre güneş spektrumunun daha büyük bir kısmını absorblar. Dolayısıyla güneş ışığı varlığında ZnO foto katalizörü foto katalitik bozunma için daha uygundur (Daneshvar *et al.* 2004).

ii. Farklı yüklü minerallerle gerçekleşen fenton ve fenton benzeri heterojen foto oksidasyon: Literatürde katalizör olarak Fe⁺² ve Fe⁺³ iyonları (Hsueh *et al.* 2005); karışık demir oksitleri (MO.Fe₂O₃; M: Fe, Co, Cu, Mn) (Baldrian *et al.* 2006); Fe⁺³ iyonu ve Fe⁺³-Ce⁺⁴ iyonlarının karışımı (Zhang *et al.* 2007); Cu⁺² iyonu (Nishad *et al.* 2008) kullanılarak yapılmış bazı boyar madde renk giderimi elde edilmesi amaçlanan heterojen foto fenton ve fenton benzeri oksidasyon çalışmaları bulunmaktadır. Farklı boyar maddelerin renk giderimi yapılan bu çalışmalarda %90-%99 aralığında renk giderim verimi elde edilmiştir. Hsueh ve arkadaşları tarafından düşük demir konsantrasyonunda (10 mg/L den çok daha düşük) üç ticari boyanın (Red Mx-5B, Reactive Black 5, Orange G) oksidasyonu için fenton ve fenton benzeri reaksiyonları çalışılmıştır.

Bu çalışmada Fe⁺² ve Fe⁺³ iyonlarının, H₂O₂'nin ve pH'ın reaksiyon üzerine etkileri araştırılmıştır. Optimum pH aralığı 2.5-3.0 olarak bulunmuş olup yüksek hidrojen peroksit seviyelerinin boyanın renk giderimini azalttığı gözlemlenmiştir. Bu araştırma ile hem fenton hem de fenton benzeri sistemleri ile bu boyaların renginin tamamen giderildiği görülmüştür (Hsueh *et al.* 2005).

1.10. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmanın başlıca amacı, çeşitli proses şartları altında fotokatalitik ve ozonlama proseslerinin kombinasyonunu kullanarak ilaç ve tekstil boyaalarının uzaklaştırılmasında ZnO/MMT nanokompozitinin katalitik aktivitesinin incelenmesidir. Şu ana kadar bu katalizörü kullanarak fotokatalitik-ozonlama tekniği ile kirleticileri uzaklaştıran çalışmalar literatürde yaygın değildir. Bu hedefe aşağıda sıralanan hedefleri takip ederek ulaşılmıştır:

- ZnO ve ZnO/MMT nanokompozitlerinin sentezi;
- Sentezlenen nanokompozitlerin karakterizasyonu;
- Fotokatalitik-ozonlama reaktörünün dizaynı;
- Farklı proses şartları altında uzaklaştırma etkinliğinin karşılaştırılması. Bu şartlar: Fotoliz (yalnız UV), adsorpsiyon (ZnO ve ZnO/MMT), fotolitik-ozonlama (UV/O₃), katalitik-ozonlama (O₃/ZnO , O₃/ZnO/MMT), fotokataliz (UV/ZnO ,UV/ZnO/MMT), ozonlama (O₃), kombine fotokatalitik-ozonlama (UV/O₃/ZnO , UV/O₃/ZnO/MMT) prosesleri;
- Kombine fotokatalitik-ozonlama prosesleri üzerine etki eden operasyonel parametrelerin incelenmesi. Bu parametreler: Kirleticilerin başlangıç konsantrasyonu (ilaç ve tekstil boya), katalizör miktarı (ZnO/MMT), pH, ozon miktarı, UV ışığının türü (UV-A, UV-B, UV-C) ve reaksiyon süresi.
- “Yapay sinir ağları”(ANN) kullanarak fotokatalitik-ozonlama prosesinin modellenmesi;

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Fotokatalitik oksidasyon ve ozonasyon diğer İOP ile kıyaslandığı zaman en ümit veren arıtım teknolojisi olarak görülmektedir. Literatürde de bu konuyla ilgili çok sayıda çalışma vardır.

İOP'in prensip olarak mekanizması yüksekçe reaktif serbest radikallerin oluşturulmasıdır. Sonuç olarak iki veya daha fazla İOP'nin kombinasyonu yüksek oksidasyon hızlarına sebep olan serbest radikal üretimini artırır. Sanchez ve grubu bir incelemelerinde ozonlama ile ön arıtımın arkasından fotokataliz uygulanmasının anilin degradasyonu için memnun edici sonuçlar verdiğini tespit etse de ozonlama ve fotokatalitik yöntemlerin bir arada kullanımının çok daha yüksek total organik karbon giderimi ile sonuçlandığını ortaya koymuşlardır (Sanchez *et al.* 1998). Bu yöntemde daha fazla enerji ve materyal tüketimi olsa da uygulama açısından tercih edilebilir.

1970'lerin başında foto indüklenmiş su hidrolizinin keşfedilmesinden sonra, su ve havanın pürifikasyonunda fotokatalizörlerin alternatif materyal olarak kullanımları büyük dikkat çekmiştir (Sanchez *et al.* 1998).

Yarı iletken fotokatalizörler, 385 nm'den düşük dalga boylu UV ışığını absorbe ettiğinde, güçlü bir oksidasyon yeteneği meydana getirmektedirler. Bunun sonucunda değerlik bandındaki elektronlar uyarılarak iletkenlik bandına transferleri gerçekleşir ve değerlik bandında h^+ olarak adlandırılan bir enerji boşluğu oluşur (Sanchez *et al.* 1998). Bu durumda, ZnO partiküllerinde elektron/boşluk, e^-/h^+ çiftleri



oluşmakta ve bu yük taşıyıcılar sistemde oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonlarını başlatarak organik maddenin parçalanmasına neden olmaktadır. ZnO partikülleri çözeltide bulundukları için meydana gelen boşluklar partikülün yüzeyine doğru,

elektronlar da partikülün iç kısımlarına doğru ilerlemektedirler (Sayyed *et al.* 1991) . Bu nedenle, iki yük taşıyıcının;



aktivitelerini yitirme olasılığı da ortadan kalkmaktadır.

Oksidasyon reaksiyonlarında yarı iletken gerçek bir katalizör gibi davranarak oksidasyonu gerçekleştirir, fakat reaksiyon boyunca kendisi değişmeden kalabilmektedir. Oksidasyon reaksiyonları doğrudan boşluklar tarafından meydana getirilemezler. Bu reaksiyonlar sistemde oluşan OH• tarafından meydana getirilmektedirler (Sayyed *et al.* 1991). ZnO süspansiyonlarında OH•'lerin en etkili olduğu reaksiyon;



bu reaksiyondur. Ayrıca bazı araştırmacılar bu radikallerin sulu süspansiyonlarında bulunan OH⁻ iyonlarının oksidasyonu sonucu meydana geldiklerini önermişlerdir (Schinder *et al.* 1990).

Bu öneriye göre sulu süspansiyonlarda ZnO partiküllerinin yüzeyinde adsorbe edilmiş olan OH⁻ iyonları oksitlenerek OH•'leri oluşturmakta, adsorbe edilmiş



oluşan bu radikaller, yüzeyde boyar madde ile reaksiyona girerek parçalanmasına neden olmaktadır (Schinder *et al.* 1990). İki durumda da süspansiyonda meydana gelen OH•'ler, çözünmüş haldeki organik bileşikleri oksitleyerek, CO₂ ve H₂O'ya dönüşmelerini sağlamaktadır.



Oksidasyon reaksiyonlarının ZnO süspansiyonlarında devam edebilmesi için, aynı zamanda partiküllerin yüzeyinde biriken elektronların harcandığı redüksiyon reaksiyonlarının da olması gerekmektedir (Sclafani *et al.* 1991). Fotokatalitik oksidasyon sisteminde elektron (e^-) alabilecek tek madde O_2 'dir ve meydana gelen en önemli redüksiyon reaksiyonu da ortamdaki O_2 'nin elektronlar tarafından indirgenmesidir (Sclafani *et al.* 1991).

O_2 'nin indirgenme reaksiyonu iki değişik modelle açıklanmaktadır. Birinci modelde değişik reaksiyonlar sonucu O_2 indirgenerek O_2^- iyonları oluşturmaktadır (Sclafani *et al.* 1991);



Süperoksit iyonları, dayanıksız iyonlardır ve suda; $HO_2 \cdot$ radikallerini oluşturmaktadırlar;



$HO_2 \cdot$ radikalleri daha sonra;



veya



reaksiyonu ile H_2O_2 'ye dönüşmektedirler. İkinci modelde ise, O_2 indirgenerek $O_2^{\cdot-}$ süperoksit radikallerini oluşturmakta (Banerjee *et al.* 2006);



$O_2^{\cdot-}$ radikalleri de birinci modelde olduğu gibi H_2O_2 'ye dönüşmektedirler.



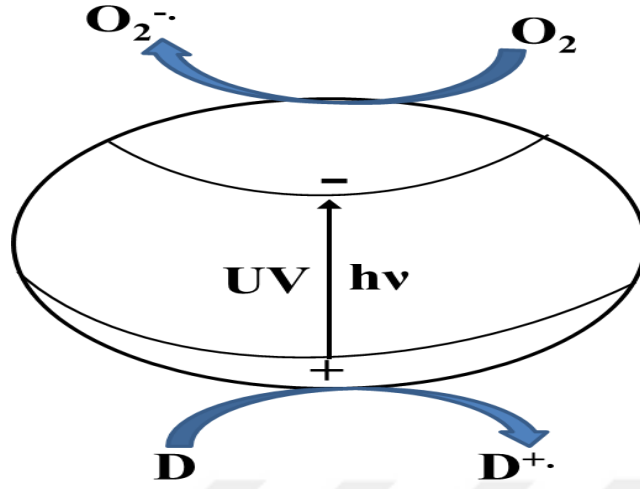
İki modelde de, $O_2^{\cdot-}$ 'nin valens elektronları tarafından indirgenmesi sonucu oluşan H_2O_2 , sistemdeki aktif oksitleyici olan $OH^\bullet$ 'lerini oluşturmaktadır. Ancak; bu reaksiyonda



oluşur (Banerjee *et al.* 2006).

Parçalanma reaksiyonları için fotokatalitik sistemde oksijenin veya hava etkisini saptamak üzere azot ortamda yapılan pek çok çalışmada organik maddenin parçalanma reaksiyonu meydana getirmediği saptanmıştır (Wei *et al.* 1990; Glaze *et al.* 1993).

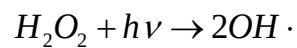
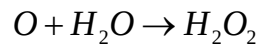
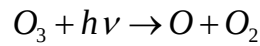
Yarı iletkenin fotokatalitik prosesi, üstte anlatıldığı gibi hidroksil radikali, hidrojen peroksit ve süperoksit, gibi reaktif oksijen türlerini üreten kimyasal basamakları içermektedir. Bu reaktif oksijen türleri, organik bileşenlerin dekompozisyonuna sebep olabilmektedirler (Wei *et al.* 1990; Glaze *et al.* 1993).



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

O₃/UV prosesi birçok organik bileşiğin gideriminde yaygın olarak kullanılan İOP'dendir. Yaygın kullanımının nedeni su teknolojisi alanında ozonlama prosesinin çok iyi bilinmesidir. Fotokimyasal açıdan bakıldığında, O₃'ün 253,7 nm'de molar absorpsiyon katsayısı (3300 M⁻¹cm⁻¹) H₂O₂'ye göre daha yüksek olduğundan bu proseste iç filtre etkileri daha az sorun yaratmaktadır (Tıgılı 2000; İzgi 1998).

Ancak gaz fazındaki ozon ile sulu faz arasındaki kütle aktarımı bu proses için kısıtlayıcı bir faktördür. Bu proseste, hidroksil radikallerinin oluşumu daha karmaşıktır. O₃'ün sudaki fotolizi hidrojen peroksitin oluşumuna neden olur ya da O₃ UV radyasyonu ile reaksiyona girerek OH•'lerin oluşumunu sağlar (İzgi 1998; Tıgılı 2000; Pehlivan 2000).



(2.13)

Eşitliklerine göre oluşan H₂O₂, iki adet OH• oluşturmak için daha sonra fotoliz olmaktadır. Bu duruma alternatif olarak H₂O₂, ilk önce su içerisinde ayrışabilir ve hidroksil radikalleri oluşturmak için O₃ ile birlikte zincirleme bir reaksiyon serisine

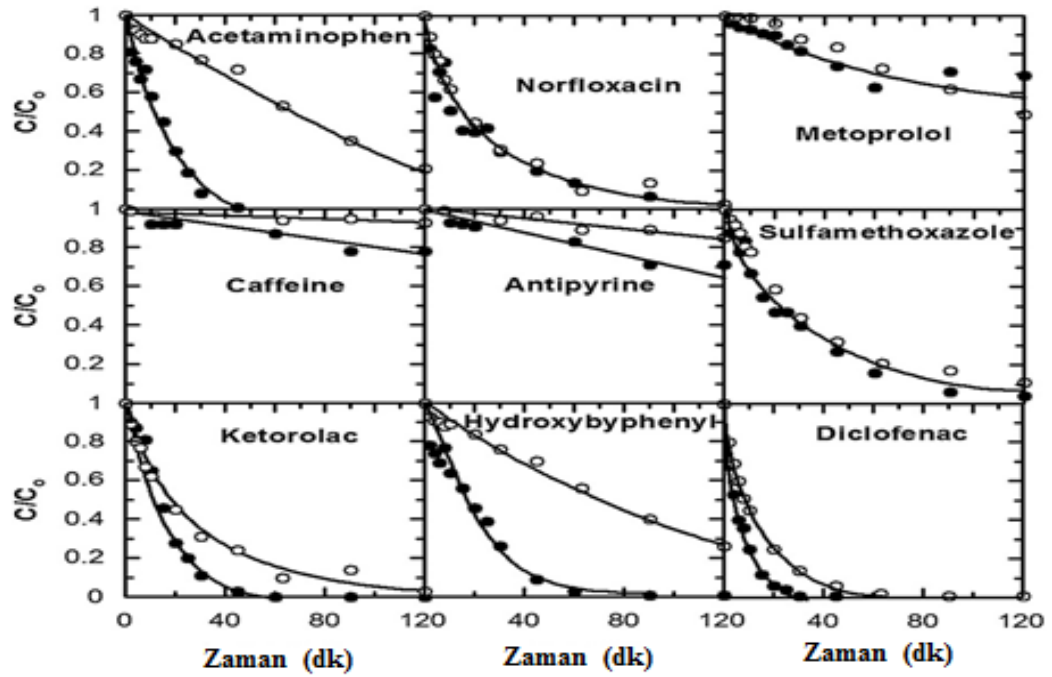
katılabilir. H_2O_2 'nin fotolizi çok yavaş olduğu için, ikinci yol O_3 parçalanması için nötr pH aralığında daha baskındır. Böylece, O_3/UV prosesi reaksiyon mekanizmaları bakımından O_3/H_2O_2 prosesiyle benzerdir ve artan organik parçalanma oranı O_3 'ün parçalanmasını katalize eden H_2O_2 ile açıklanabilir (Zhou *et al.* 2002). Burada dikkatle üzerinde durulması gereken, bu yol ile H_2O_2 'nin üretiminin endüstride kullanılan elektrokimyasal yöntemlerden çok daha az verimli olmasıdır. Ayrıca, O_3/UV prosesinin O_3/H_2O_2 prosesinden çok daha pahalı olması beklenmelidir (Zhou *et al.* 2002).

Fotokatalitik O_3 prosesleri hakkında daha fazla bilgi alabilmek için ve grubu organik bileşiklerin yokluğunda sulu TiO_2 süspansiyonunda ışık altında O_3 de kompozisyonunu ölçtüler. Çözeltiler (pH 3,0) O_3 ile doyurulup gaz gönderimi durdurulduktan sonra aydınlatma başlatıldı (Kopf *et al.* 2000).

TiO_2 ve uygun ışığın mevcudiyetinde dekompozisyonun hızlanacağı açıktır. Reaksiyon ışığın şiddetine de bağlıdır. Eğer ışık şiddeti azalırsa O_3 dekompozisyonu da azalır. Bu sonuçlar gerçek bir fotokatalitik reaksiyonun süspansiyonda meydana geleceğini göstermektedir (Kopf *et al.* 2000).

Sadece radyasyon tek başına olması değil radyasyon ve fotokatalitik kombinasyonunun O_3 'ün dekompozisyon reaksiyonunu başlattığını göstermektedir. Bir diğer incelemede Kopf ve grubu oksijenin fotokatalitik ozonasyonun üzerinde bir etkiye sahip olduğunu da gösterdiler (Kopf *et al.* 2000).

İleri su ve atık su arıtma proseslerinin gelişimi, farmasotik bileşikler, organo-halojenler, organik pestisitler, surfaktantlar ve boyar maddeler gibi organik bileşiklerin uzaklaştırılmasını gerektirir (Rivas *et al.* 2012).



Şekil 2.2. UV-B ışınları altında seçilen ilaçların normalize konsantrasyon değişimi (Rivas *et al.* 2012)

*Deneysel: C_0 :10 ppm, T:293 K, V:1.0 L, Gaz akış hızı: 30 Lh⁻¹

İçme suyu, atık su ve atık su arıtma sistemleri için problem oluşturan ortamdaki farmasotik bileşiklerin ve boyaların tipik kaynakları kanalizasyon atıkları, hayvan dışkıları, hastane atıkları ve kullanılmayan ilaçların yanlış şekilde atılmış atıkları, tekstil, kağıt ve diğer endüstriyel proseslerde kullanılan organik boyalardır. n gL⁻¹ seviyesinden gL⁻¹ seviyesine kadar değişen aralıktaki farmasotik kalıntılar, düşük konsantrasyonlarda bile kirlilik serisine yol açan boyalar biyolojik bozunma ve doğal olarak yok olmaya karşı dirençlidirler (Rivas *et al.* 2012).

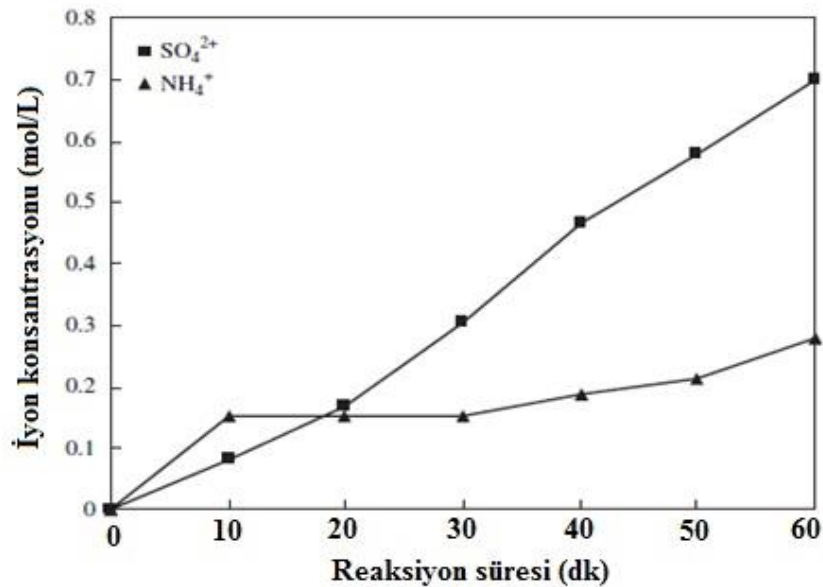
Genel olarak biyolojik olarak parçalanamayan ve alışlagelmiş atık su prosesleriyle etkili bir şekilde uzaklaştırılamayan organik kirleticilerin mineralizasyonunu gerçekleştirmek için ümit vadeden bir yol AOP'dir (Gogate *et al.* 2004).

Fotokatalitik ve ozonasyon prosesleri, literatürde çok sayıda yer alan bilgilerin gösterdiği gibi diğer AOP göre çok daha popüler bir yol gibi görünmektedir. AOP'nin

prensip olarak mekanizması yüksekçe reaktif serbest radikallerin oluşturulmasıdır (Gogate *et al.* 2004).

O₃ su ve atık suların arıtımında kullanılan güçlü bir oksitleyici reaktiftir (Beltrán *et al.* 2005). Ozonasyon prosesi kompleks bir prostestir ve alışlagelmiş yöntemlere karşı dirençli olan organik ve inorganik kirleticilerin her ikisini uzaklaştırabildiği gibi renk ve tat iyileşmesine de katkıda bulunur (Agustina *et al.* 2005).

Bu prosesin bir çok avantajı varken, O₃'ün yüksek maliyeti ve organik bileşiklerin sadece bir kısmının oksidasyonuna ulaşma imkanı ile ilgili olan çok az dezavantajlı yönü de vardır (Gogate *et al.* 2004). Bu sebeple, son yıllarda homojen ve heterojen katalizörlerin varlığında katalitik ozonlama ile organik kirleticilerin degradasyonu üzerine yapılmış çalışmalar vardır (Rivas *et al.* 2012). Bir başka çalışmada model boya olarak Reactive Red 198 (RR198) ve Direct Green 6 (DG6)'nin multi duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) kullanılarak fotokatalitik ozonlama ile degradasyonu incelenmiştir (Sun *et al.* 2008).



Şekil 2.3. Reaksiyon süresince iyon konsantrasyonu değişimi (Sun *et al.* 2008)

*[H-asit]:200 mgL⁻¹, O₃ miktarı: 12,6 mgdk⁻¹, TiO₂/UV/O₃ prosesi

Proses üzerine, MWCNT dozu, boya konsantrasyonu, tuz (inorganik anyonlar) ve pH'ın etkisi çalışılmış, UV/O₃/MWCNT, UV/O₃ and O₃/MWCNT ile degradasyon prosesinde baskın alifatik ara ürün olarak format, asetat ve okzalit anyonları, mineralizasyon ürünleri olarak da nitrat, sülfat ve klorür anyonları tespit edilmiştir. Sonuçlar, MWCNT ile fotokatalitik ozonasyonun (UV/O₃/MWCNT) boya degradasyonu üzerinde çok etkili olduğunu göstermiştir (Sun *et al.* 2008).

Fotokatalitik ozonlama ile boya (Reaktif kırmızı 198 (RR198) ve Direct Green 6 (DG6)) degradasyonu üzerine yapılan bir başka çalışmada, araştırmacılar sentezledikleri nikel-çinko ferrit manyetik nanopartikülleri (NZFMN)'ni katalizör olarak kullanmışlardır (Mahmoodi *et al.* 2012). Boyaların %100 degrade olduğu belirlenen çalışmada, baskın alifatik ara ürün olarak daha sonra CO₂'e oksitlenen format, asetat ve okzalit anyonları, mineralizasyon ürünleri olarak da nitrat, sülfat ve klorür anyonları tespit edilmiş, NZFMN kullanarak yapılan fotokatalitik ozonasyonla boya degradasyonunun çok daha etkili olduğu anlaşılmıştır (Mahmoodi *et al.* 2012).

Nano boyutta ZnO'yu katalizör olarak kullanarak sudan 2,4,6-triklorofenol'ün (TCP) ozonlamasının yapıldığı bir başka çalışmada, O₃ dekompozisyonu ve ZnO katalizör dozajı arasında pozitif bir ilişkinin olduğu, ZnO'nin OH•'lerin oluşumunu destekleyerek TCP giderimini ve O₃ tüketimini artırdığı bu işlemde nano boyuttaki ZnO partiküllerinin mikro ve sub-mikro ZnO partiküllerine göre daha etkin olduğu rapor edilmiştir (Huang *et al.* 2005).

Yu Ming Dong ve arkadaşları sudaki fenolün ozonasyonla degradasyonu için hidrotermal yöntemle hazırladıkları ZnO'yu katalizör olarak kullandılar. Hazırlanan ZnO katalizörü fenol ve onun ara ürünlerinin ozonlama ile degradasyonunda yüksek bir kataliz etkisi yaptı. 283, 298 ve 313 K 'de yapılan çalışmalarda en iyi etkinliğe düşük sıcaklıkta ulaşıldı (Dong *et al.* 2011).

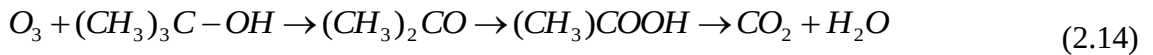
Yine yapılan başka bir çalışmada nano boyuttaki ZnO tozları katalizör olarak kullanılarak sulu çözeltiden dikloroasetik asidin ozonlaması incelendi, ve yalnız

ozonlamaya göre katalizör varlığının dikloroasetik asit giderimini artırdığı, çözeltinin pH'ı, katalizör ve O₃ dozajının artmasıyla degradasyon etkinliğinin arttığı görüldü (Zhai *et al.* 2010)

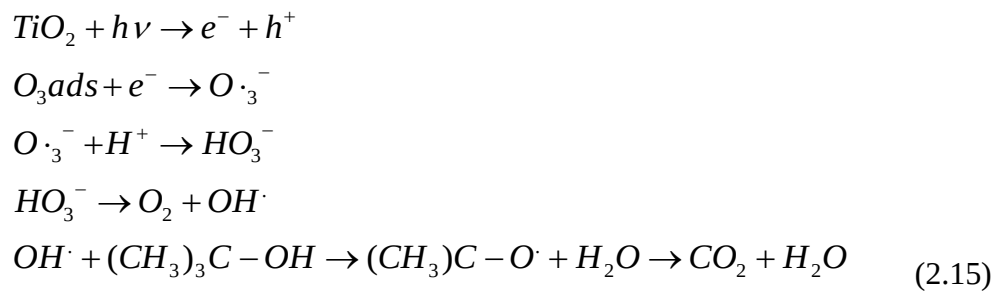
Mehrjouei ve araştırma grubu tarafından, karanlık ortamda katalitik ozonlama (TiO₂/O₃) ve yapay ultraviyole radyasyon (UVA) varlığında (TiO₂/O₃/UVA) gibi iki farklı oksidasyon prosesi kullanılarak, sulu çözeltilerde kirletici olan tersiyer-bütül alkolün (TBA) oksidasyon koşulları ve kinetikleri araştırılmıştır (Mehrjouei *et al.* 2014).

TBA çeşitli organik maddelerin sentezinde kullanılan bir bileşen olmasının yanı sıra parfüm ve değişik kozmetiklerde kullanılan bir bileşiktir. Aynı zamanda oktan güçlendirici olarak benzine ilave edilmektedir. Bu nedenle özellikle atık sulardan giderilmesi büyük önem teşkil etmektedir (Mehrjouei *et al.* 2014).

TBA'nın oksidasyon deneyleri, düşey film reaktif kullanılarak hem deiyonize suda hem de gerçek atık su örneklerinde gerçekleştirilmiştir. TBA'nın deiyonize suda ve karanlık ortamda katalitik oksidasyonunun;



2.14'de verilen reaksiyon ile gerçekleştiği rapor edilmiştir (Mehrjouei *et al.* 2014). UVA radyasyonu altında ise fotokatalitik oksidasyonunun

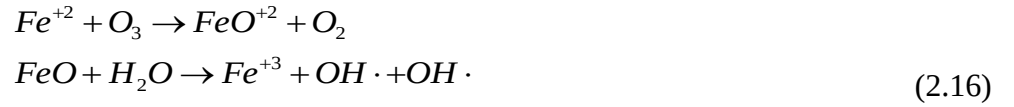


2.15'de verilen reaksiyonlar doğrultusunda gerçekleştirildiği belirtilmiştir.

Atık sularda TBA'nın katalitik ozonlama yoluyla ayrıştırılması prosesi üzerine hem olumlu hem de olumsuz etkilerin oluşabileceği belirtilmiştir. Bir taraftan atık sularda Mn^{+2} ve Fe^{+2} gibi metalik iyonların varlığı çözeltide daha fazla hidroksil radikali oluşturmak için O_3 ayrışım oranını artırmaktadır.

Bundan başka atık sulardaki alkali pH, hem daha fazla hidroksil radikali oluşturarak ozon ayrışım hızını artırır hem de oksitleyici reaktif olarak büyük miktarda hidroksil radikallerini sağlayarak bu koşullar altında TBA'nın katalitik ozonlamasının artırılmasında etkili bir rol oynamaktadır (Mehrijouei *et al.* 2014). Öte yandan sülfat ve klorür gibi bazı inorganik iyonların varlığı hidroksil radikallerinin oluşumunu engeller ve ozonlamaya negatif yönde etki edebilir (Mehrijouei *et al.* 2014).

O_3 moleküllerine ilave olarak oksidasyon ortamında demir iyonlarının varlığı hem ışıklı hem de ışısız ortamda sulu çözeltilerde TBA'nın ayrışma oranını artırabileceği ifade edilmiş ve 2.16'da verilen mekanizma öne sürülmüştür (Mehrijouei *et al.* 2014).



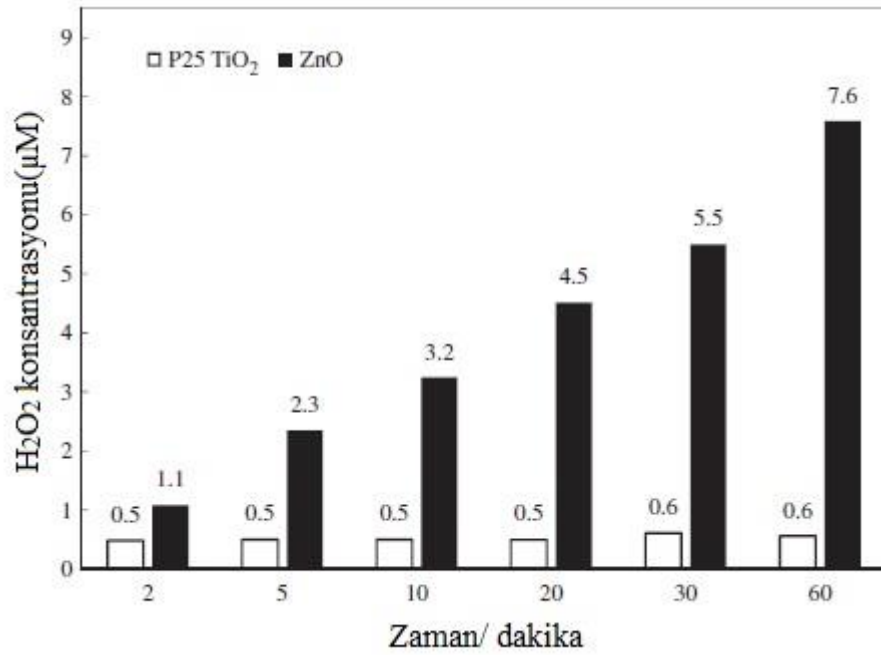
Gao ve grubu tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada ZnO'nun UVA ve güneş ışığı altında, esteroneun bozunma reaksiyonu için bir fotokatalizör olarak kullanılması araştırılmıştır. Su içindeki büyük aglomerat boyutu ve düşük spesifik yüzey alanına rağmen ZnO katalizörü, TiO_2P25 katalizörü ile karşılaştırıldığında sulu çözeltide esteroneun bozunmasının daha hızlı ve etkili şekilde gerçekleştirdiği belirlenmiştir (Han *et al.* 2012).

Ayrıca UV-görünür bölge difüze yansıma spektroskopisi deneyleri ZnO'nun 320-385 nm dalga boyu aralığında $P25TiO_2$ 'den daha yüksek UV absorbanısı gösterdiği belirlenmiştir (Han *et al.* 2012). Buna ilave olarak detaylı mekanizma incelendiğinde yük transfer performansında ve ZnO optiksel uyarılma süresinde içindeki kusurların

önemli bir rol oynadığı belirlendi. Mekanizma yüksek oranda hidrojen peroksit oluştuğunu destekledi (Han *et al.* 2012).

İlave edilen elektron vericinin varlığında UV-radyasyonuna maruz bırakılan ZnO süspansiyonlarının yüksek oranda hidrojen peroksit oluşturduğu belirlendi (Han *et al.* 2012). ZnO ve P25TiO₂ kullanılarak gerçekleştirilen fotokatalitik proseste zamanla oluşan H₂O₂ konsantrasyonunu gösteren grafikler Şekil 2.2’de gösterilmiştir.

Elde edilen veriler incelendiğinde ZnO UV radyasyonu altında, P25TiO₂’ye göre daha fazla esterone parçalamasına bağlı olarak fotokatalitik proses sonrası daha yüksek orandan H₂O₂ oluşturduğu belirlenmiştir (Han *et al.* 2012).



Şekil 2.4. 25°C’de 18 W UVA radyasyonu altında 0,5 gL⁻¹ ZnO ve P25 TiO₂ katalitik süspansiyonları kullanılarak zamanla oluşan H₂O₂ konsantrasyonu (Han *et al.* 2012)

Karaca ve araştırma grubu tarafından, ZnO/montmorillonit (ZnO/MMT) nanokompozit, yüzey aktif madde olarak setiltrimetilamonyumbromür (CTAB), ZnO sentezleme ajanı olarak ZnCl₂ ve destekleyici olarak MMT kullanılarak hazırlanmıştır.

Hazırlanan ZnO/MMT nanokompozit X-ışınları kırınım difraksiyonu (XRD), Taramalı elektron mikropkobu (SEM), Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) ve N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, MMT yüzeyinde 20-40 nm boyutlarında ZnO nanopartiküllerin immobilize olduğunu gösterdi (Kıranşan *et al.* 2015).

Yüzeye immobilize olan ZnO nanopartiküllerinin adsorpsiyon ve fotokatalitik aktiviteleri, UV ışığı altında sulu çözeltide bazık sarı 28 (BY28) boyar maddesinin uzaklaştırılmasıyla değerlendirildi. ZnO/MMT nanokompozitinin, saf ZnO'ya göre adsorpsiyon fotokatalitik ayrıştırma proseslerinde daha etkili olduğu belirlendi (Kıranşan *et al.* 2015).

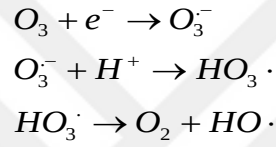
BY28'in fotokatalitik ayrıştırılması için kullanılan ışın kaynaklarının performanslarının UVC (dalga boyu aralığı 200-280 nm) >UVB (dalga boyu aralığı 280-315 nm) >UVA (dalga boyu aralığı 315-400 nm) şeklinde olduğu belirlendi. UVC radyasyonu altında, fotokatalitik degradasyon prosesi için bir yapay neural network (ANN) modeli geliştirildi. Elde edilen sonuçlar ZnO/MMT'nin stabil ve uzun süreli uygulamalar için uygun olduğunu gösterdi (Kıranşan *et al.* 2015).

Li ve araştırma grubu tarafından gerçekleştirilen çalışmada, grafitik karbon nitrit (g-C₃N₄), fotokatalitik ozonlama kapling sisteminde aktif fotokataliz olarak kullanıldı. g-C₃N₄ tiyoürenin 55°C'de hava içinde direk ısıtılmasıyla hazırlandı (Liao *et al.* 2014). XRD, FTIR ve UV-görünür bölge adsorpsiyon spektroskopisi yöntemleri kullanılarak karakterize edildi ve optiksel özellikleri belirlendi (Liao *et al.* 2014).

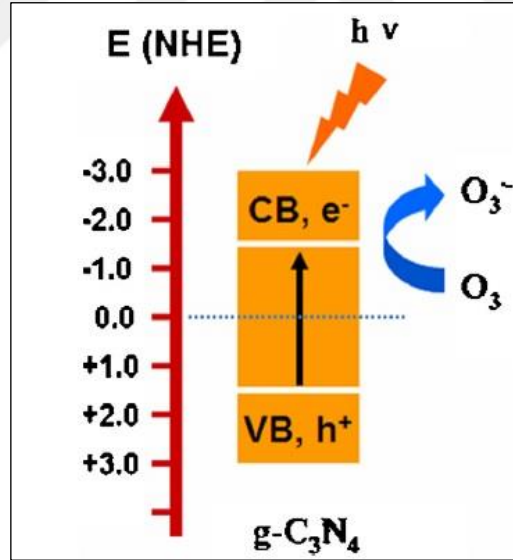
Okzalik asit ve bisfenol A model madde olarak kullanılarak g-C₃N₄/Vis/O₃'ün katalitik özelliklerinin değerlendirmek için fotokatalitik ozonlama reaksiyonu gerçekleştirildi. Sonuçlar, g-C₃N₄/Vis/O₃ ile okzalik asitin bozunma oranının, O₃ ve g-C₃N₄/Vis ile bireysel bozundurulandan daha yüksek olduğunu gösterdi (Liao *et al.* 2014). Görünür ışık radyasyonu altında, g-C₃N₄ üzerinde üretilen fotonlar negatif bant

potansiyellerinden dolayı (-1,1V SHE'ye karşı) elektron transferini kolaylaştırdı. Bunun anlamı fotonla-oluşturulan elektronlar, O_3 tarafından kolayca yakalanabilir ve reaksiyon daha kolay gerçekleşir (Liao *et al.* 2014).

Bu olayın ardından daha fazla hidroksil radikali oluşur, organik ayrışma etkisi artar ve daha kolay reaksiyon gerçekleşir. g- C_3N_4 için meydana gelen reaksiyonlar 2.17 denklemlerinde verilmiş ve fotokatalitik ozonlamanın muhtemel mekanizması Şekil 2.5'de gösterilmiştir.



(2.17)



Şekil 2.5. g- C_3N_4 'ün fotokatalitik ozonlaması için önerilen muhtemel reaksiyon ve mekanizma (Liao *et al.* 2014)

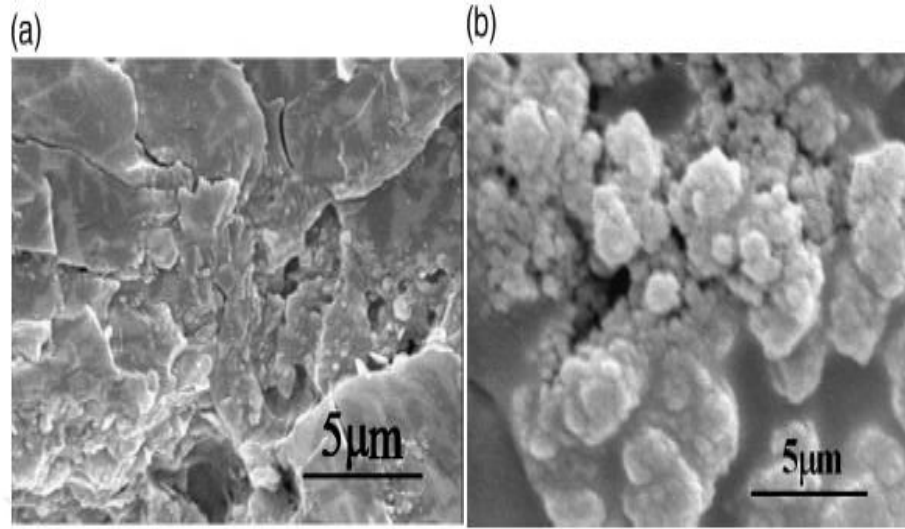
Beltran ve araştırma grubu tarafından sulfamethoxazol (SMX) ve diklorofenol (DCF) gibi iki farmasetikol bileşiğin siyah ışık fotokatalitik ozonasyonu ve oluşan toplam organik karbon (TOC) içeriği araştırılmıştır. DCF ve SMX yaklaşık sırasıyla 7 ve 15 dk

ozonlama prosesiyle birkaç mgL^{-1} den $100 \mu\text{gL}^{-1}$ ye eriştiği belirlendi (Beltran *et al.* 2012).

Bu ozonlama prosesiyle oluşan TOC hidroksil radikal reaksiyonu vasıtasıyla elimine edilmiştir. Yüksek ve düşük konsantrasyonlarda başlangıç reaksiyon periyodu sırasıyla hızlı kinetik prosesi arabulucular vasıtasıyla ve yavaş kinetik prosesi ise gaz-sıvı ikincil sıra reaksiyon kinetiğiyle kendiliğinden oluşturuldu (Beltran *et al.* 2012).

Yüksek başlangıç konsantrasyonları için hesaplanan sonuçlardan ozonun varlığının reaksiyon hızını artırdığı belirlendi. Düşük başlangıç konsantrasyonları için hesaplanan sonuçlardan ise hidroksil radikal oksidasyonunun, O_3 'ün sinerjik etkisini ve fotokatalitik oksidasyonu önemli derecede etkilediği gösterildi (Beltran *et al.* 2012).

Khataee ve araştırma grubu tarafından bir antiraguanin boyanın (asit yeşili 25 (AG25)) fotokatalitik ayrıştırılması UV ışığı altında dikdörtgen fotoreaktör içinde TiO_2 nanopartikülleri kullanılarak çalışılmıştır. $320,76 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip kristal boyutu 8 nm olan TiO_2 nanopartikülleri cam palet üzerine immobilize edilmiştir (Khataee *et al.* 2011). Dekolorizasyon etkisi üzerine başlangıç boya konsantrasyonu, UV ışık şiddeti, akış oranı ve reaksiyon zamanı gibi dört ana bağımsız parametrenin interaktif etkileri araştırılmıştır. Temel kompozit dizaynı UV/ TiO_2 prosesinin optimizasyonu için kullanıldı (Khataee *et al.* 2011).

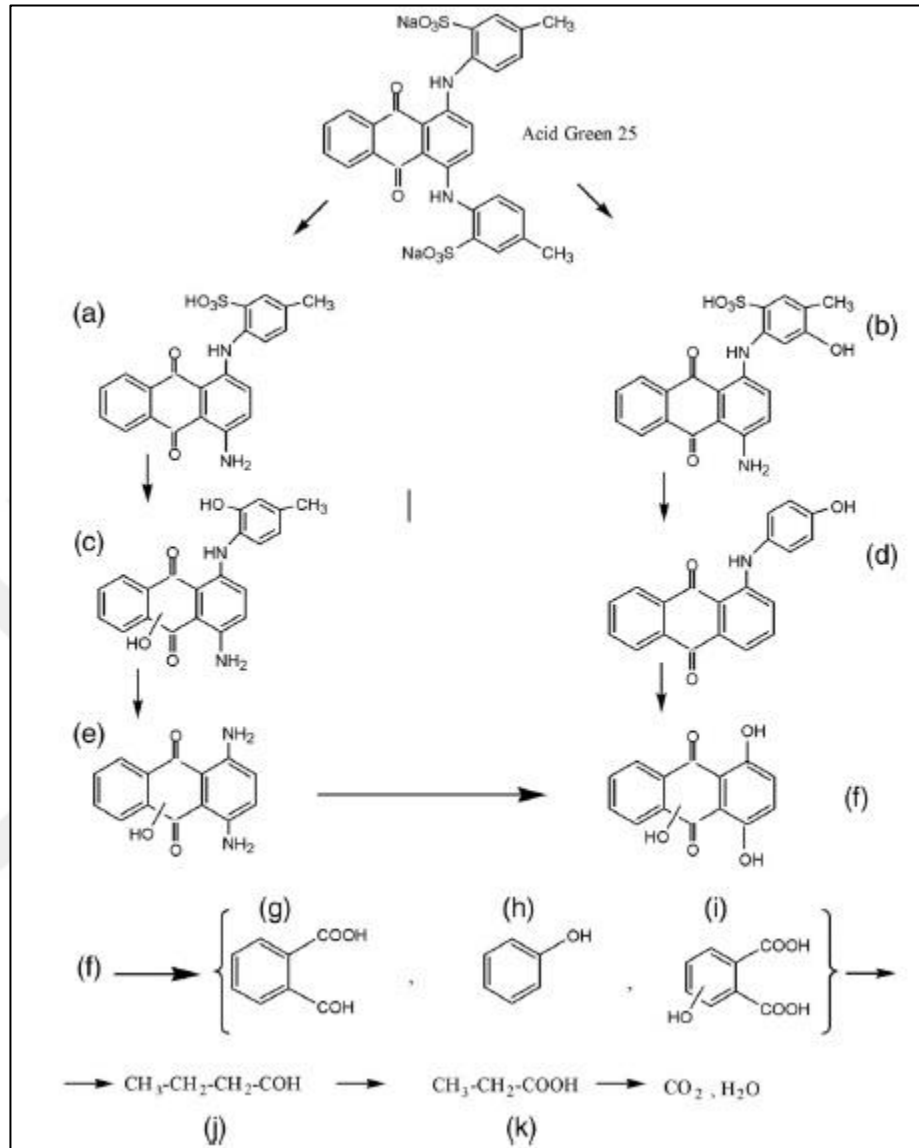


Şekil 2.6. TiO₂ nanopartiküllerinin cam levha üzerindeki SEM görüntüleri

*(a) önce ve (b) sonra (Khataee *et al.* 2011)

Optimizasyon sonuçları maksimum dekolorizasyon etkisinin optimum koşullarda gerçekleştiğini gösterdi Başlangıç boya konsantrasyonu 100 mgL⁻¹, UV ışık şiddeti 47.2 w/m², akış oranı 100 mL/dk ve reaksiyon zamanı 200 dk olarak belirlendi (Khataee *et al.* 2011).

AG25'in fotokatalitik mineralizasyonunu TOC vasıtasıyla gösterildi. AG25'in degradasyon yolu GC-MS tekniği kullanılarak belirlendi ve muhtemel reaksiyon şekil 2.7'de gösterildiği gibi olduğu rapor edilmiştir (Khataee *et al.* 2011).



Şekil 2.7. AG25'in fotokatalitik degradasyonu için önerilen muhtemel mekanizma (Khataee *et al.* 2011)

Beltran ve çalışma grubu tarafından atenolol (ATL), hidroklorotiazin (HCT), oflogsasin (OFX) ve trimetofirin (TMF) gibi dört farmasetikal bileşiğin sulu çözeltileri fotokatalitik oksidasyon, ozonasyon ve fotokatalitik ozonasyon gibi farklı oksidasyon sistemleri ile muamele edildi ve katalitik özellikleri incelendi (Rodriquez *et al.* 2013).

Oksijen ya da ozon-oksijen gaz karışımları varlığında TiO_2 fotokatalitik reaksiyon için yarı iletken olarak kullanıldı. 365 nm'de siyah ışık yayan lamba radyasyon kaynağı

olarak kullanıldı. Farmasetikollerin uzaklaştırılması, toplam fenol içeriği ve toplam organik karbon üzerine bazı değişkenlerin etkisi araştırıldı (Rodriquez *et al.* 2013).

OFX TiO_2 /UVA bozunmasının hidroksil olmayan serbest radikallerin katılmasıyla gerçekleştiği belirtilmiştir. Ayrıca OFX varlığı fotokatalitik proses süresince hidroksil radikallerinin oluşumunu inhibe edeceği ifade edilmiştir. Gerçekleşen fotokatalitik proseste başlangıç ilaç konsantrasyonunun 30 dk'dan daha az sürede 2,5 mg'dan daha düşük konsantrasyona düştüğü belirlendi (Rodriquez *et al.* 2013).

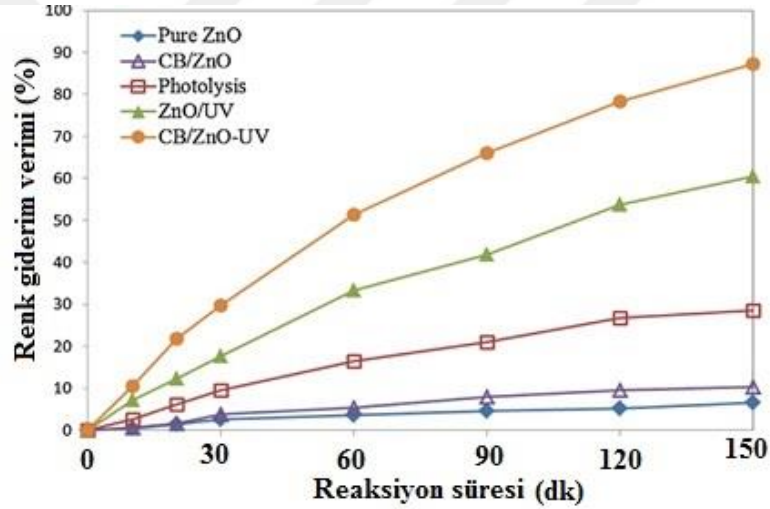
Ozonlama sisteminde pH ve TiO_2 etkili olsa bile, ilaçlar ozon ile reaksiyona girerek direk parçalanmaları muhtemeldir. TPC ve TOC'nin parçalanması için fotokatalitik ozonlama, en etkili süreçlerden birisi olduğu rapor edilmiştir (2 saat muamele sonrası %80 ve %60 sırasıyla) (Rodriquez *et al.* 2013). Zayıf asidik koşullar altında (pH 4,0) TPC ve TOC'nin fotokatalitik oksidasyon ile uzaklaştırılması için en uygun koşul olduğu belirlenmiştir. Bu durumun, bu koşullarda oluşturulan ozonit vasıtasıyla hidroksil radikallerinin oluşmasından kaynaklandığı belirlenmiştir (Rodriquez *et al.* 2013).

Khataee ve araştırma grubu tarafından karbon siyahı çinko oksit (CB/ZnO) nanokompoziti ile donatılmış dikdörtgen bir fotoreaktör metil oranjin fotodegradasyonu için kullanılmıştır. ZnO nanopartikülleri ve CB'nin (Karbon Siyahı) %3,0'lük sulu dispersiyonları 50 °C'de 90 dk karıştırılarak hazırlanan homojen nanokompozit, cam yüzeyine kaplanarak fotokatalitik reaksiyonlarda kullanılmıştır (Soltani *et al.* 2014). Kompozit dizaynı, başlangıç boya konsantrasyonu, reaksiyon zamanı, CD/ZnO oranı ve başlangıç pH değeri gibi parametrelere bağlı olarak gerçekleştirilmiştir (Soltani *et al.* 2014).

ZnO'nun fotokatalitik reaksiyonunun 2.18 denklemlerinde gösterildiği gibi gerçekleştiği belirtilmiştir.



Elde edilen deneysel sonuçlar değerlendirildiğinde, %80 giderim verimliliği için başlangıç boya konsantrasyonu 13 mg/L, reaksiyon zamanı 95 dakika, CB/ZnO oranı 0,05 ve başlangıç pH değeri 5,0 olarak belirlenmiştir. TOC analizi sonuçlarından, prosesin optimum koşullar altında %55,79 mineralizasyonu gerçekleştirdiği belirlenmiştir (Soltani *et al.* 2014).



Şekil 2.8. Saf ZnO nanopartiküller içinde karbon siyahı varlığının fonksiyonu olarak metil oranj boyasının giderim verimi (%) (Soltani *et al.* 2014)

*Başlangıç boya konsantrasyonu: 15 mgL⁻¹, reaksiyon süresi: 150 dk, CB/ZnO oranı: 0.1, başlangıç pH: nötr

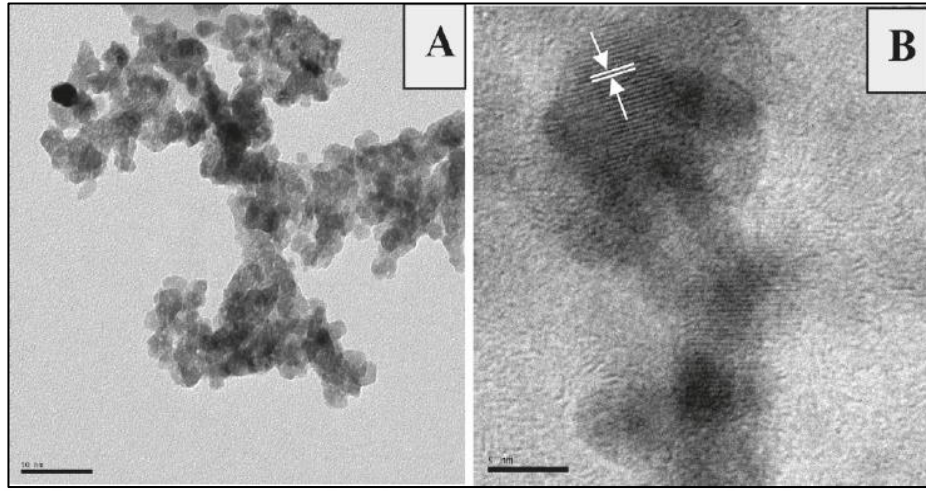
Aguinaco ve araştırma grubu tarafından suyu kirlüten ve steroid olmayan inflamatuvar ilaç olan diklofenakın (DCF) fotokatalitik ozonlanması (O₃/UVA/TiO₂), gaz akış hızı, başlangıç ozon, DCF ve TiO₂ konsantrasyonu gibi bazı operasyonel değişkenlerin etkisi altında araştırılmıştır (Aguinaco *et al.* 2012). Deneysel koşullar altında uygulanan TiO₂'nin fotokatalitik ozonlama koşullarında, hem DCF hem de TOC uzaklaşma oranları üzerine diklofenak ve ozon gazının başlangıç konsantrasyonları etkisiyle, prosesin kimyasal ve fotokimyasal reaksiyonları kontrol edilmiştir (Aguinaco *et al.* 2012).

Fotokatalitik ozonlama; UVA radyasyonu, TiO_2 katalitik ozonlama, ozon fotoliz ve fotokatalitik oksidasyon gibi incelenen diğer sistemlerden farklı olarak sadece bir ara ürün oluşturmaktadır. Oluşan bu üründe diğer oksitleyici sistemle ile de rahatlıkla tespit edilebilmektedir (Aguinaco *et al.* 2012).

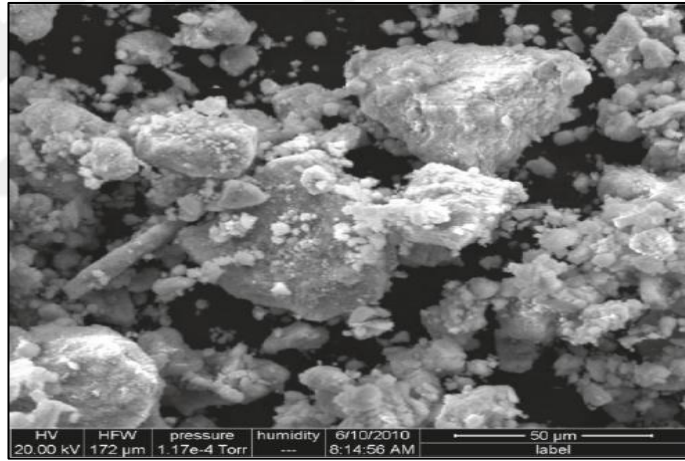
Ozonlama prosesinin kullanıldığı prosesler arasında, fotokatalitik ozonlama tüketilen her mg TOC başına daha düşük oranda ozon tüketmektedir. Hem $\text{O}_3/\text{UVA}/\text{TiO}_2$ fotokatalitik oksidasyon prosesi hem de $\text{O}_2/\text{UVA}/\text{TiO}_2$ sistemi diğer oksitleyici radyasyon sistemleri ile karşılaştırıldığında daha düşük ekotoksosite değerleri oluşturduğu belirlenmiştir (Aguinaco *et al.* 2012). Kullanılan matriks su örneğinden DCF'nin tamamen eliminasyonu 6,0 dakika içinde gerçekleşmiş ve 60 dakika sonra uzaklaşan TOC miktarı %60'dan %75'e ulaştığı belirlenmiştir. TiO_2 'nin optimum konsantrasyonu 0,5 ve 2,5 g L⁻¹ arasında bulunmuştur ve her mg TOC tüketimi başına 6,0 mg ozon tüketiminin 30 dakika reaksiyon sonucunda gerçekleştiği belirlenmiştir (Aguinaco *et al.* 2012).

Koodali ve araştırma grubu tarafından, farklı kristal ve partikül boyutlarına sahip ZnO nanokristalleri solvothermal yaklaşım kullanılarak sentezlenmiştir. Çinko nitrat metanol, etanol ve propanol gibi farklı çözücülerde çözölmüş ve 1,0 dk'da 5 cm³ oranında TMAOH (tetrametilamonyumhidroksit) yada TEAOH (tetraetilamonyumhidroksit) ilave edilmiş ve reaksiyon karışımı 2 saat karıştırılmıştır. Bu karışım Teflon otoklavda 80°C'de 24 saat bekletildikten sonra filtre edilmiş ve elde edilen ürün 400°C'de 6 saat kalsine edilerek ZnO nanokristalleri hazırlanmıştır (Becker *et al.* 2011).

Sentezlenen nanokristallerin yapısal ve optiksel özellikleri XRD, azot adsorpsiyon izotermi, UV-görünür bölge diffüze yansıma spektroskopisi (DRS), TEM, SEM ve oda sıcaklığında fotoluminesans spektrumları kullanılarak karakterize edilmiştir (Becker *et al.* 2011).



Şekil 2.9. ZnO-10M-TMAOH TEM görüntüleri (a) 50 nm (b) 5 nm (Becker *et al.* 2011)



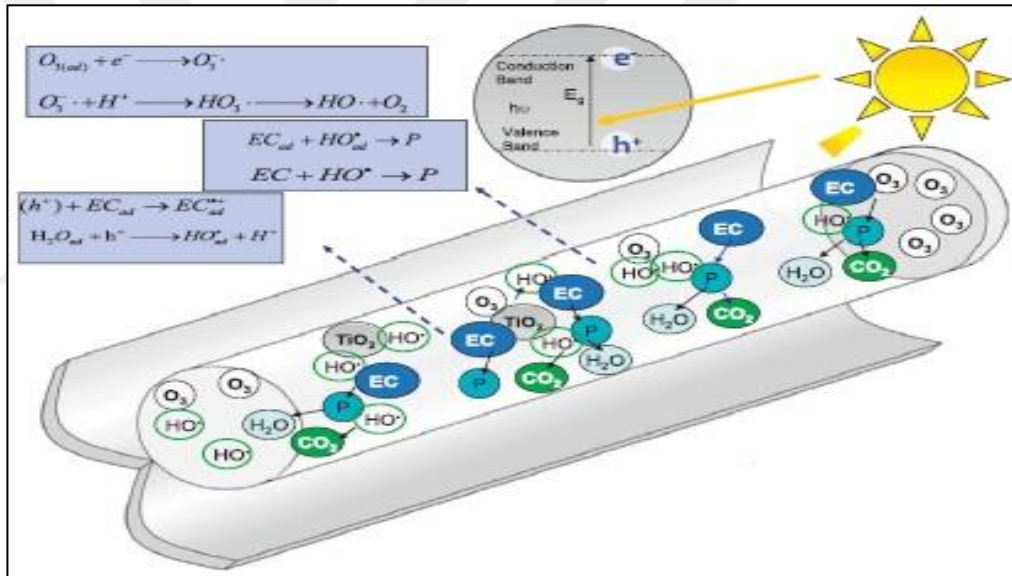
Şekil 2.10. ZnO-5M-TMAOH SEM görüntüleri (Becker *et al.* 2011)

ZnO nanopartiküllerinin kristal yapısının ve boyutları, solvotermal sentez süresince çözücü ve baz değiştirilerek kontrol edilebilmektedir. ZnO nanokristallerinin fotokatalitik aktivitesi Rodamin B (RhB)'nin degradasyonu ile araştırılmıştır. ZnO nanokristallerinin kristal yapısının fotokatalitik aktiviteyi etkilediği belirlenmiştir (Becker *et al.* 2011).

Dört farklı farmasötik bileşiğin (atenolol, hidroklorotiyazid, ofloksasin, trietoprin) hem suda hem de atık su içerisinde hazırlanan çözeltilerinde pH 7,0 ortamında ozonlama,

fotokatalitik ozonlama, TiO_2 katalitik ozonlama, TiO_2 fotokatalitik oksidasyon ve TiO_2 fotokatalitik ozonlama gibi oksidasyon yöntemleri kullanılarak bu bileşiklerin degradesyonları Alvarez ve grubu tarafından araştırılmıştır (Marquez *et al.* 2014).

Deneysel çalışmalar güneş ışığı altında bileşik parabolik yoğunlaştırıcı kullanılarak gerçekleştirilmiş ve meydana gelen reaksiyonlar ve mekanizmalar Şekil 2.11'de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar, kullanılan kirleticilerin uzaklaştırılması, fenolik oran, organik madde minarelizasyonu, ekotoksisite ve biyobozunurluk gibi parametreler bakımından karşılaştırılmıştır (Marquez *et al.* 2014).



Şekil 2.11. CPC fotoreaktör içerisinde güneş ışığı altında fotokatalitik ozonlama prosedürünün temsili gösterimi (Marquez *et al.* 2014)

Gerçekleştirilmiş farklı bir çalışmada TiO_2 nanopartikülleri; çözücü miktarı, su miktarı, reflüks sıcaklığı, sol kurutma metodu ve kalsinasyon sıcaklığı gibi farklı sistem koşullarında, farklı solventler ve çıkış maddeleri varlığında sol jel yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Nanopartiküllerin yapı, boyut, bant aralığı ve spesifik yüzey alanı XRD, TEM, DRS, BET analiz metodları kullanılarak belirlenmiştir (Behnajady *et al.* 2011).

TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesi UV-C ışık radyasyonu altında, tekstil endüstrisinde bir kirletici olan asit kırmızı 27'nin fotodegradasyonu ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, yapısal ve fotokatalitik aktivitelerin; solvent tipine ve diğer sentez koşullarına bağlı olduğunu göstermiştir. Solvent olarak metanol ve çıkış maddesi olarak titanyum (IV) izopropoksit varlığında 80°C'de 3 saat sol termal kurutma ve 450°C kalsinasyon sıcaklığında sentezlenen TiO₂ nanopartiküllerinin yüksek fotokatalitik aktivite gösterdiği belirlenmiştir (Behnajady *et al.* 2011).

Beltran ve araştırma grubu tarafından sülfametoksazolün (STM) fotokatalitik ozonlanması, farklı deney koşulları altında ve sulu çözeltide çalışılmıştır. Gaz akış hızı, ozonun, STM ve TiO₂'nin başlangıç konsantrasyonlarının; kimyasal reaksiyon ve kütle transferi üzerine etkileri araştırılmıştır. Belirtilen koşullar altında prosesin kimyasal kontrollü olduğu belirlenmiştir (Beltran *et al.* 2009).

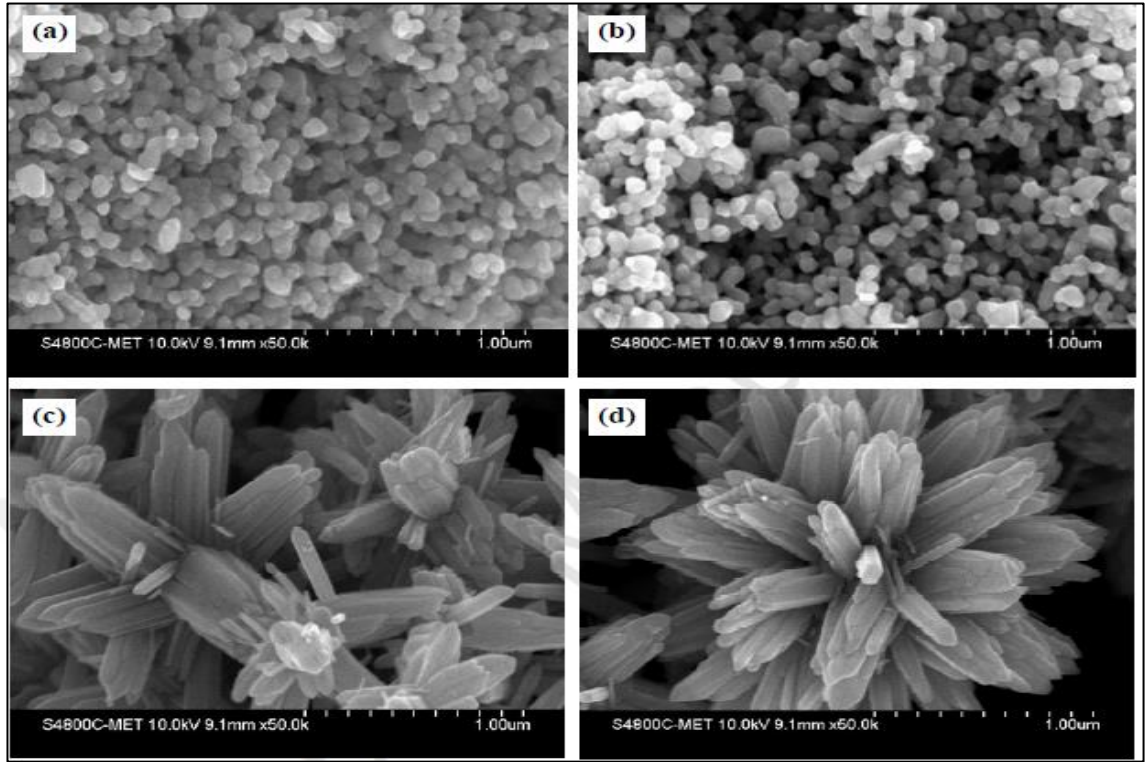
Ozonlama reaksiyonunun, hızlı kinetik bölgesi STM, yavaş kinetik bölgesi ise TOC oksidasyonu için uygun olduğu belirlenmiştir. Direk ozonlama, direk fotoliz, hidroksil radikal reaksiyonu ve fotokatalitik reaksiyonları için reaksiyon mekanizmalarını belirlemek için farklı inhibitörler uygulanmış ve reaksiyon mekanizmaları üzerine etkileri araştırılmıştır (Beltran *et al.* 2009).

Karaca ve araştırma grubu tarafından, ZnO/montmorillonit (ZnO/MMT) nanokompozitin fotokatalitik özelliği UV-A, UV-B ve UV-C radyasyonları altında incelenmiştir. ZnO nanopartikülleri MMT üzerinde sentezlenmiş ve dispers kırmızı 54 (DR54) boyar maddesinin fotokatalizi olarak kullanılmıştır (Kıranşan *et al.* 2015). Sentezlenen nanokompozit XRD, SEM, TEM ve azot adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri kullanılarak karakterize edilmiştir. Sentezlenen ZnO partiküllerinin ortalama boyutlarının 30-45 nm arasında olduğu belirlenmiştir (Kıranşan *et al.* 2015). UV-ışık bölgesinin etkisi, başlangıç boya konsantrasyonu, başlangıç nanokompozit miktarı ve katalizörün tekrar kullanılabilirliğinin giderim etkinliği çalışılmıştır (Kıranşan *et al.* 2015). Yüksek renk giderim verimine UV-C radyasyonu altında ulaşılmıştır. Üç

tabakalı geri beslemeli yapay ağ modeli, UV-C radyasyonu altında DR54'ün fotokatalitik tahmini için geliştirilmiştir (Kıranşan *et al.* 2015).

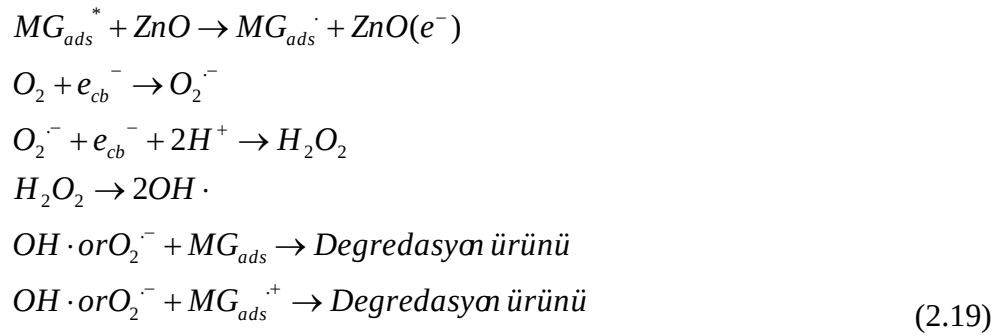
Saikia ve çalışma grubu tarafından farklı morfolojilere sahip ZnO nanomateryalleri farklı metodolojiler kullanılarak sentezlenmiştir. Bu yarıiletken fotokatalizörler kesikli bir reaktörde su içindeki malahit yeşili (MG)'nin kendinden duyarlı fotodegradasyonu için kullanılmıştır (Saikia *et al.* 2014).

Degradasyon üzerine başlangıç boya konsantrasyonu, katalizör yüklemesi, çözeltinin pH değeri, ışık kaynağı gibi değişik parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Deney sonuçları boyanın uzaklaşmasının yanı sıra COD'nin büyük ölçüde indirgendiğini göstermiştir. MG boyar maddesinin fotodegradasyonu, Langmuir-Hinshelwood ilk sıra kinetik modeli ile takip edilmiştir (Saikia *et al.* 2014). Hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenen çiçek şeklindeki homosentrik kalem benzeri ZnO nanoçubuklarının güneş ışığı altında mükemmel fotokatalitik aktivite gösterdiği belirlenmiştir (Saikia *et al.* 2014). Yarıiletken fotokatalizler kullanılarak organik kirliliklerin mineralizasyonları kısmi ya da tamamen gerçekleştirilebilmektedir. MG'nin mineralizasyonundan oluşan CO₂ gazı, güneş ışığı altında Warburg manometrik metot kullanılarak belirlenmiştir. Hem güneş hem de UV ışığı altında gerçekleşen fotodegradasyonun muhtemel mekanizması araştırılmıştır (Saikia *et al.* 2014).

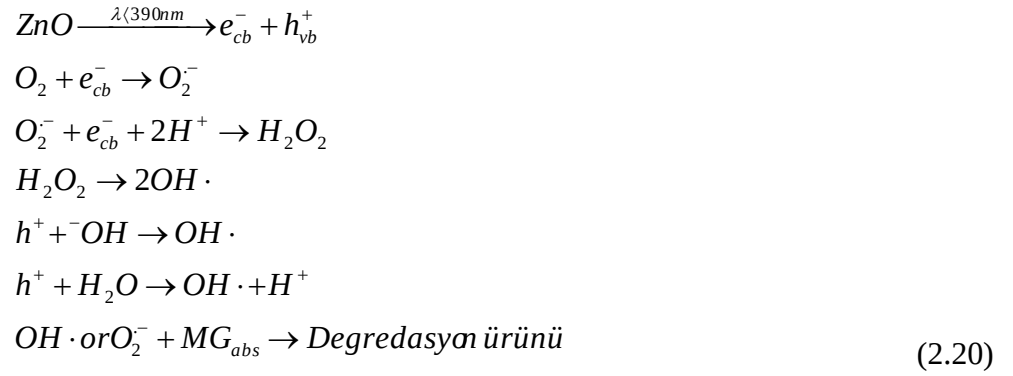


Şekil 2.12. (a) ZnO nanopartiküller (b) ZnO nanopartiküller (hidrotermal) (c) ZnO çiçekler ve (d) Tekli ZnO çiçek yapılarına ait FE-SEM görüntüleri (Saikia *et al.* 2014)

Güneş ışığında meydana gelen muhtemel mekanizmaların 2.19 denklemlerinde gösterildiği şekilde gerçekleştiği;



UV ışığı altında meydana gelen reaksiyonların ise 2.20’de gösterilen eşitliklere göre gerçekleştiği tahmin edilmiştir (Saikia *et al.* 2014).



Yukarıda paylaşılan literatür özetlerinden de anlaşılacağı gibi, fotokatalitik-ozonlama proseslerinin bir arada kullanılarak organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanıldığı çalışmalar literatürde mevcuttur.

3. MATERYAL ve METOT

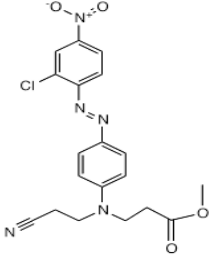
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Özellikleri

Kullanılan kimyasallar

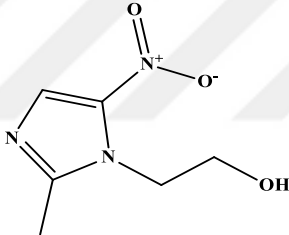
- i. Montmorillonit K10 (Sigma- aldrich)
- ii. CTAB ((C₁₆H₃₃)N(CH₃)₃Br)) (Sigma- aldrich)
- iii. Dispers Kırmızı-54 (Berşan tekstil)
- iv Çinko klorür (ZnCl₂) (Merck)
- v. Hidroklorik asit (HCl) (Merck)
- vi. Sülfürik asit (H₂SO₄) (Merck)
- vii. Sodyum sülfat (Na₂SO₄) (Merck)
- viii. Fosforik asit (H₃PO₄) (Merck)
- ix. Sodyum klorür (NaCl) (Merck)
- x. Sodyum bikarbonat (NaHCO₃) (Sigma- aldrich)
- xi. Kloroform (CHCl₃) (Sigma- aldrich)
- xii. t-Bütanol (C₄H₁₀O) (Sigma- aldrich)
- xiii. EDTA (C₁₀H₁₆N₂O₈) (Sigma- aldrich)
- xiv. Benzokinon (C₆H₄O₂) (Merck)
- xv. Sodyum hidroksit (NaOH) (Merck)
- xvi. Metronidazol (Sigma- aldrich)

Çalışmamızda boyarmadde olarak tekstil endüstrisinde kullanılan ve dispers boya sınıfından Dispers Red 54 (DR54), ilaç olarak da antibiyotik sınıfından metronidazol kullanılmış ve bu bileşiklerin karakteristik özellikleri sırasıyla Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2 de verilmiştir.

Çizelge 3.1. DR-54 boyar maddesinin karakteristik özellikleri

C.I. Adı	Kimyasal Yapısı	Molekül Formülü	M _w (g/mol)	λ _{max} (nm)	Sınıf
Dispers Kırmızı 54		C ₁₉ H ₁₈ ClN ₅ O ₄	415,83	460	Monoazo

Çizelge 3.2. Metronidazol ilaç etken maddesinin karakteristik özellikleri

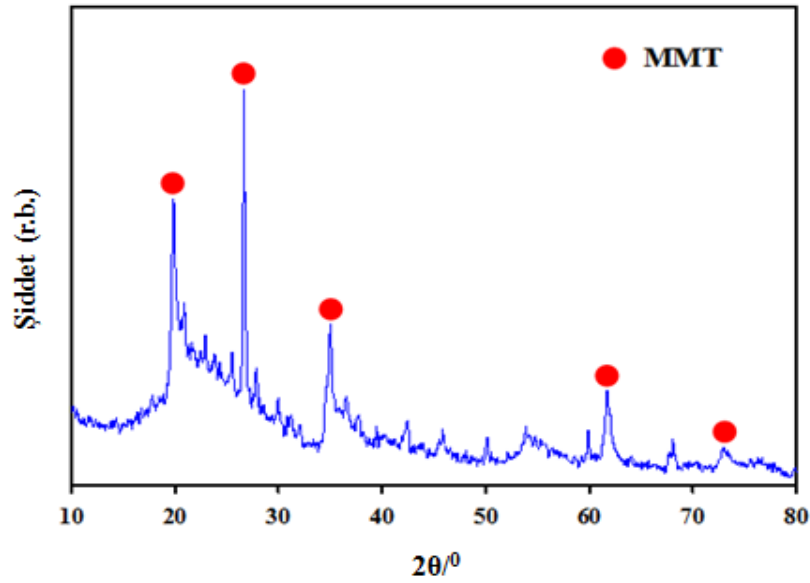
Adı	Kimyasal Yapısı	Molekül Formülü	M _w (g/mol)	λ _{max} (nm)	Sınıf
[MET]		C ₆ H ₉ N ₃ O ₃	171.15	320	Antibiyotik

3.2. Montmorillonit (MMT-K10)

Çalışmada kil örneği olarak kullanılan montmorillonit K10 (MMT) kili, 220-270 m²/g yüzey alanına sahip olup XRF analiz sonuçları Çizelge 3.3’de ve XRD difraktogram sonuçları Şekil 3.1’de görülmektedir.

Çizelge 3.3. Çalışmada kullanılan montmorillonit K10 (MMT) kil örneğinin XRF analiz sonuçları (kimyasal ve mineralojik bileşimi)

Bileşen	(%)
SiO ₂	66,9
Al ₂ O ₃	13,8
Fe ₂ O ₃	2,75
MgO	1,58
CaO	0,29
Na ₂ O	0,15
K ₂ O	1,65
Diğer	12,88



Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan montmorillonit K10 (MMT) kil örneğinin XRD difraktogramı

MMT (K10) kilinin XRD difraktogramı alındı ve elde edilen difraktogram Şekil 3.3’de verildi. Şekilde $2\theta = 19,84^{\circ}$, $26,65^{\circ}$, $34,93^{\circ}$, $61,66^{\circ}$ ve $77,83^{\circ}$ ’da görülen pikler MMT K10’un karakteristik doğal kristal pikleridir (Chen *et al.* 2012; Miao *et al.* 2006). MMT K10 kili 2:1 tabakalı yapıda olup iyi şişebilme özelliğine sahiptir. MMT K10 ara

katman farkı Debye-Scherrer denklemi kullanılarak kantitatif değerlendirilmesi yapıldı. Bu denklem;

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

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

Debye-Scherrer eşitliğini kullanarak XRD analizi ile elde edilen sonuç, MMT K10 tabakalar arası uzaklığın yaklaşık 29 nm olduğu bulundu.

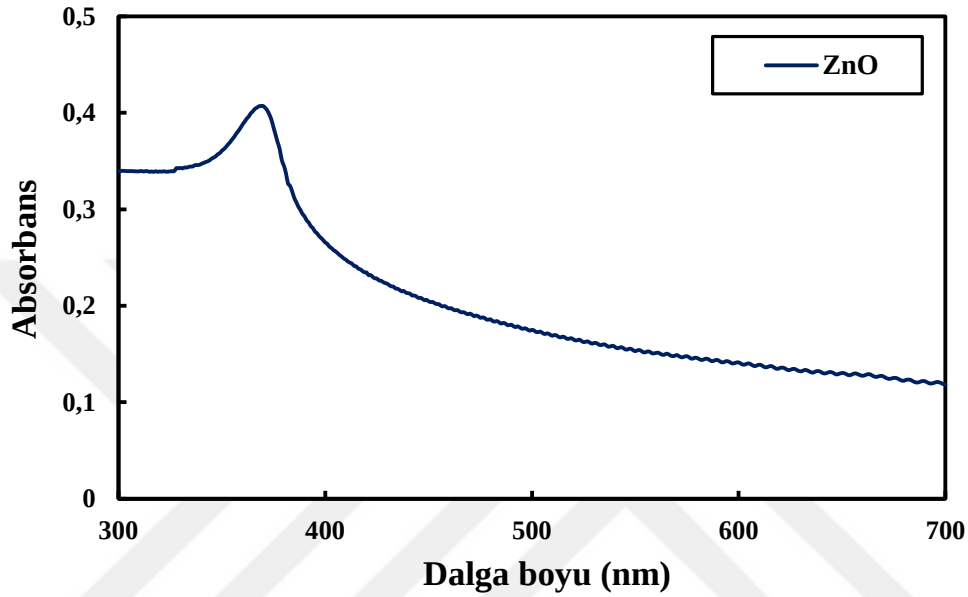
MMT K10 kilinin katyon değişim kapasitesi (CEC) metilen mavisi yöntemi ile belirlendi ve 120 meq/100 g kil olarak bulundu (Hang and Brindley 1970). Yöntemde, 0,5 gram kil 0,01 M'lık 100 mL metilen mavisi çözeltisiyle 24 saat oda sıcaklığında çalkalanıp, santrifüj edilerek süzüntüden 0,1 mL alındı ve saf su ile 100 mL'ye tamamlandı. Bu çözeltideki metilen mavisi konsantrasyonu UV-görünür bölge spektrofotometresi ile 666 nm'de belirlendi (Pham 1970).

3.3. Deneysel Kısım

3.3.1. ZnO ve ZnO/MMT katalizörlerinin hazırlanması

ZnO nanokatalizörünün hazırlanması için 1 g ZnCl_2 (Çinko klorür) alınarak 20 ml deiyonize edilmiş suda homojen şekilde karıştırıldıktan sonra 1 M NaOH çözeltisi ile pH 12,5'e ayarlandı. Karışım 6 saat karıştırılıp santrifüjlendi. Elde edilen ürün deiyonize suyla yıkandıktan sonra 100°C'de 3 saat kurutuldu. ZnO katalizörü elde edildi (Soltani *et al.* 2014).

ZnO nanopartiküllerinin oluşup oluşmadığı UV-Visible absorpsiyon spektroskopi tekniği ile kolaylıkla belirlenebilir. Bu amaçla ZnO'in sulu ortamda seyreltik dispersiyonlarında alınan UV-Visible absorpsiyon spektrumu Şekil 3.2'de verilmiştir.

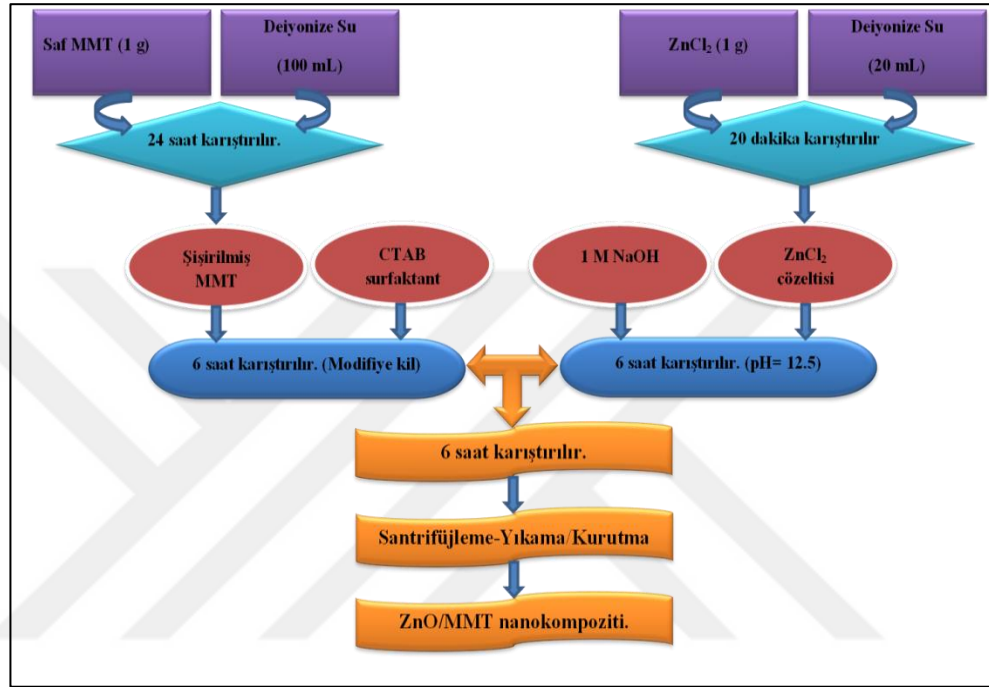


Şekil 3.2. ZnO katalizörünün soğurma spektrumu

Literatürde ZnO nano boyutlu yapıları için verilen absorpsiyon spektrumları dikkate alındığında sentezlenen ZnO için Şekil 3.2'de verilen absorpsiyon spektrumu tipik bir ZnO yapısını gösteren soğurma spektrumu olduğu anlaşılmaktadır. Sonuç olarak alınan absorpsiyon spektrumu ZnO nano yapısının başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir (Soltani *et al.* 2014).

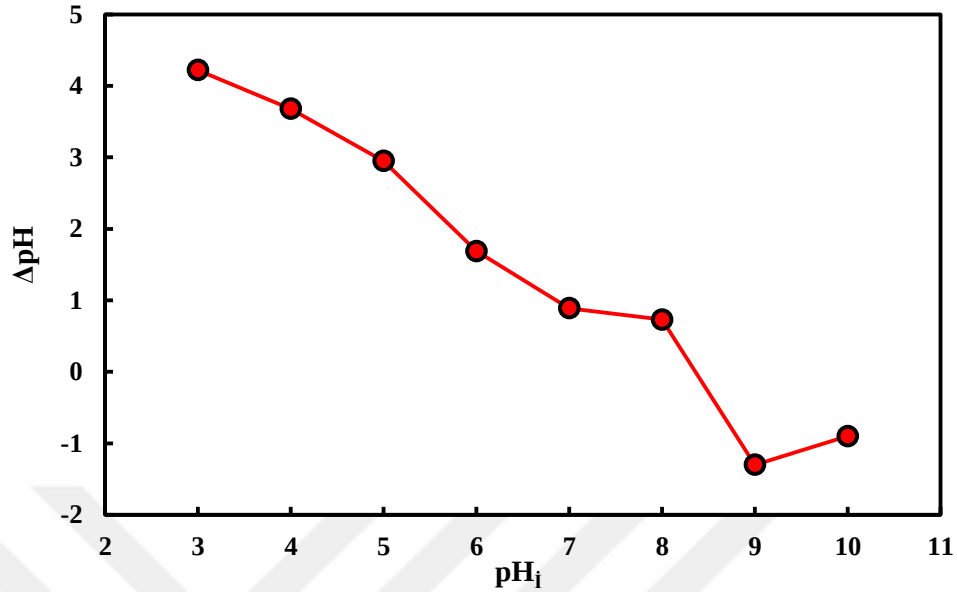
ZnO/MMT nanokompozitinin hazırlanması için suda dispers edilen ve şişmesi ve eksfoliye olması için bir gece oda sıcaklığında yavaş şekilde karıştırılan kil süspansiyonuna distile suda uygun miktarda distile suda çözünmüş olan CTAB çözeltisi ilave edildi ve karıştırıldı. Daha sonra çinko kaynağının (ZnCl_2 veya çinko asetat) uygun miktarı distile suda ve manyetik karıştırıcıda karıştırarak çinko çözeltisi hazırlandı. MMT-CTAB çözeltisi çinko iyonlarını içeren çözeltiye ilave edildi ve 1,0 M NaOH çözeltisi ile pH 12,5'e ayarlandı. Karışım 6 saat karıştırılıp santrifüjlendi. Elde

edilen ürün deiyonize suyla yıkandıktan sonra 100°C'de 3 saat kurutuldu. ZnO/MMT nanokompoziti elde edildi. ZnO/MMT nanokompozitinin üretim şeması Şekil 3.4'de verilmiştir (Khataee *et al.* 2009)



Şekil 3.3. ZnO/MMT nanokompozitinin hazırlanma şeması

Sentezlenen ZnO/MMT nanokompozitinin yükün sıfır olduğu pH değerini belirlemek için pH değeri 3 ile 10 arasında değişen 0,01 mol/L'lik bir seri NaCl çözeltisi hazırlandı. Bunların herbirine 0,2 g ZnO/MMT nanokompoziti eklenerek elde edilen süspansiyon 48 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözeltilerin pH değerleri okunarak başlangıç pH değerleri ile arasındaki fark belirlendi. Δ pH değerleri başlangıç pH'ına karşı grafik edildi (Şekil 3.3). Δ pH değerinin sıfır olduğu çözeltinin başlangıç pH değeri ZnO/MMT nanokompoziti için yükün sıfır noktası olarak kabul edildi. Sonuçlardan ZnO/MMT nanokompoziti için (pH_{pzc}) değerinin 8,4 olduğu anlaşıldı. Bu nanokompozitin bu pH değerinin altında pozitif yüklü üstünde ise negatif yüklü olduğu anlamına gelmektedir.



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

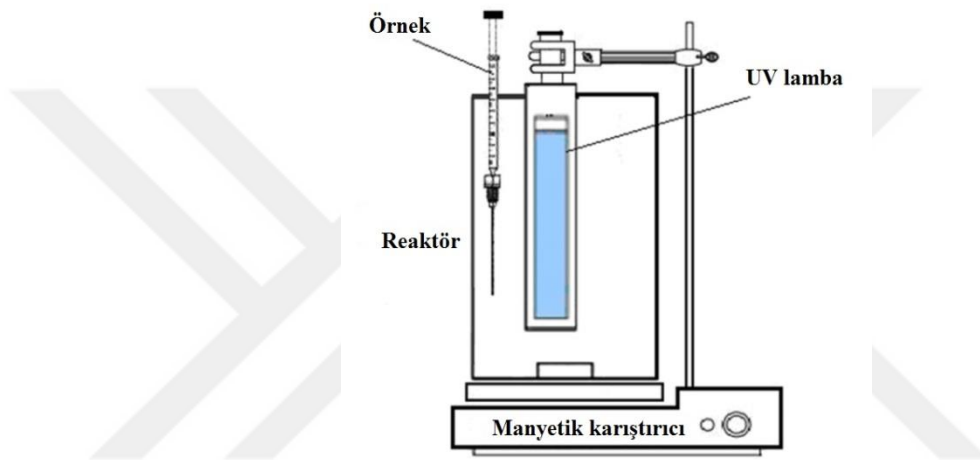
3.3.2. Fotokatalitik deneyler

DR54 adsorpsiyon ve fotokatalitik indirgenmesi için kullanılan deneysel reaktör, ışık kaynağı olarak UV-A, UV -B ve UV-C lambası (8 W) ile donatılmış 500 mL çalışma hacmine sahip 900 mL'lik silindirik reaktörden oluşmaktadır (Şekil 3.5). Reaktördeki çözelti manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırılmaktadır.

Tipik bir fotokatalitik çalışmada, 40-120 mg/L aralığında değişik DR54 konsantrasyonlarını ve 0,0625-0,9 g/L ZnO/MMT nanokompoziti içeren 500 mL sulu çözelti reaktör kabına yüklendi. Süspansiyon manyetik olarak karıştırılırken UV lambası (UV-A, UV- B veya UV-C) kullanıldı. Belirli bir zaman aralığında, çözelti ortamından yaklaşık olarak 5 mL süspansiyondan geri alındı. Çözeltilerdeki DR54 konsantrasyonu Varian Cary 100 UV-Vis spektrofotometre (Australia) cihazı kullanılarak ölçüldü. Önceki ölçümlerde DR54 çözeltisinin UV-Visible spektrumu 200 nm'den 800 nm'ye değiştirilerek kaydedildi ve DR54'ün maksimum absorbans dalga boyu 460 nm olarak belirlendi. Zamana karşı DR54 konsantrasyonunun belirlenmesinin ardından, (%) renk giderim verimi Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplandı.

$$\text{Renk giderim verimi (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3.2)$$

Burada C_0 ve C_t sırasıyla boyanın başlangıç ve t zamanındaki konsantrasyonuna karşılık gelmektedir. Adsorpsiyon deneyleri UV radyasyonu olmaksızın, ZnO/MMT ile fotokatalitik bozunma deneyi için uygulanan yöntem kullanılarak yapıldı.



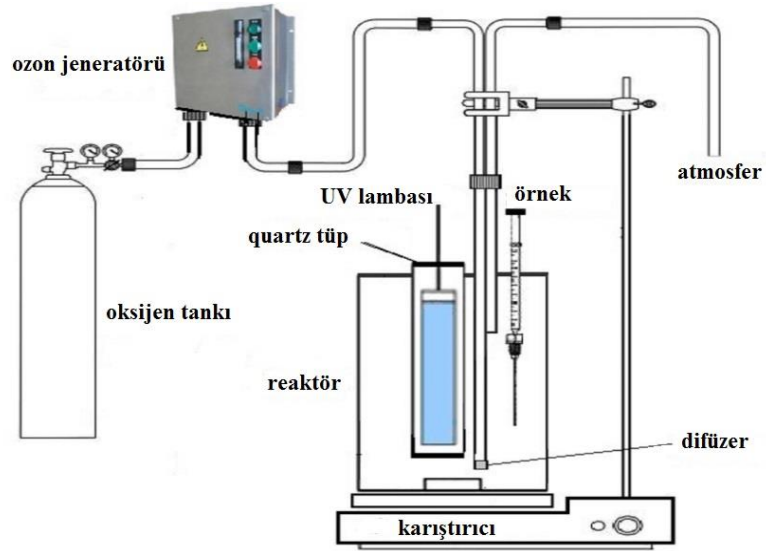
Şekil 3.5. Fotokatalitik proseslerde kullanılan deneysel reaktörün şematik gösterimi

3.3.3. Fotokatalitik-ozonlama deneyleri

Deneyler, Şekil 3.5’de görülen 900 mL toplam kapasiteye sahip silindirik cam foto-reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik-ozonlama reaktörü oksijen tankı, ozon jeneratörü, UV lambası ve karıştırıcıdan oluşmaktadır. Şekil 3.4’de görülen deneysel düzende fotokatalitik-ozonlama reaktörü oda sıcaklığında düzenlenmiştir. Reaktör batch modunda düzenlenmiş ve oluşturulmuştur. Ozon oksijenle beslenen bir laboratuvar tipi ozon jeneratörüyle üretilmektedir. Reaktör içindeki kuarz tüp içine yerleştirilmiş 8 W nominal güce sahip UV-A, UV-B ve UV-C lambalar, fotokatalitik renk giderme deneylerinde suni radyasyon üretmek için kullanıldı. Ozonlama veya foto-ozonlama deneylerinde kullanılan, ozon TOGC2, Triogen (İskoçya) ozon jeneratörü kullanılarak üretildi ve üretilen ozon sürekli olarak reaktör içine kabarcıklandırılmıştır.

Jeneratör kararlı hale ulaştıktan sonra ozon gazı reaktördeki ultra saflıktaki su içerisine arzu edilen çözülmüş ozon konsantrasyonuna ulaşınca kadar gönderildi. Katalizlenmiş ozon dekompozisyon deneyleri katalizörlerin varlığında gerçekleştirildi. Farklı zaman aralıklarında toplanan örneklerdeki ozon reaksiyonun istenilen süre dışında ilerlememesi için Na_2SO_3 çözeltisiyle söndürüldü. Boya ve ilaçların giderimi UV-Visible spektrofotometresiyle takip edildi. Boya veya ilaç giderim etkinliği fotoliz (yalnız UV), adsorpsiyon (ZnO/MMT), fotolitik-ozonlama (UV/O₃), katalitik-ozonlama (O₃/ZnO/MMT), fotokataliz (UV/ZnO/MMT), ozonlama (O₃), kombine fotokatalitik-ozonlama (UV/O₃/ZnO/MMT) gibi farklı proseslerin uygulanmasıyla karşılaştırıldı.

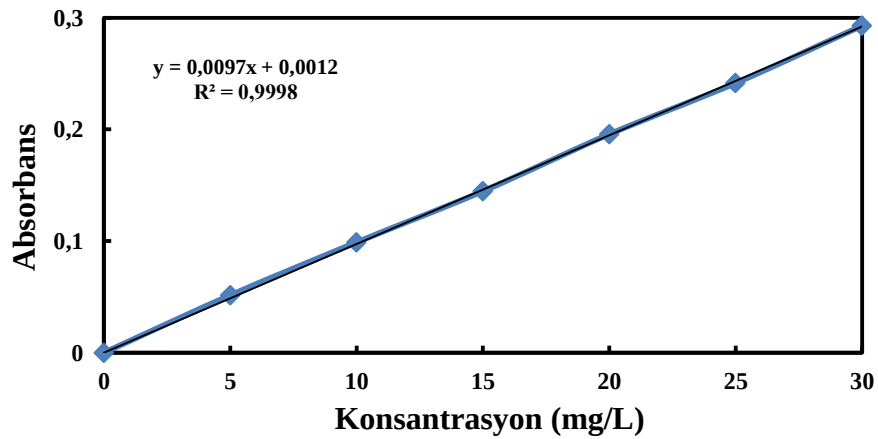
Deneylerde çalışılan konsantrasyonda boya veya ilaç çözeltisi ve arzu edilen miktarda katalizör reaktöre ilave edilerek manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırılmak suretiyle süspansiyon biçiminde muhafaza edildi. Ozonun kullanıldığı deneylerde belirlenen akış hızlarında ozon reaktöre gönderildi ve reaksiyon başlatıldı. Daha sonra belirlenen zaman aralıkları için reaktörden 5'er mL hacminde örnekler alındı santrifüjleme işleminden sonra çözeltide kalan boya ve ilaç konsantrasyonu UV-Vis spektrofotometresi (Varian Cary 100 UV-Vis Spectrophotometer, Australia) kullanılarak tayin edildi. Daha sonra Eşitlik 3.1 kullanılarak % renk giderim verimi hesaplandı.



Şekil 3.6. Fotokatalitik-ozonlama deneylerinde kullanılan düzenek

3.3.4. DR-54 boyar maddesinin kalibrasyonu

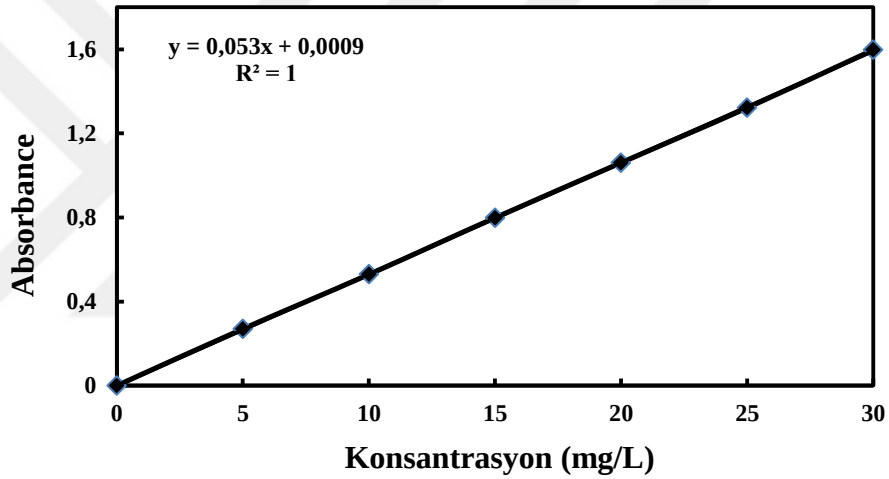
ZnO ve ZnO/MMT katalizörü kullanılarak yapılan fotokatalitik ve fotokatalitik ozonlama deneylerinde tekstil boyası olarak Dispers Kırmızı (DR-54) boyası kullanıldı. Kalibrasyon grafiğini elde etmek için 5, 10, 15, 20 ve 25 mg/L konsantrasyonlarında boyar madde içeren 100 mL'lik çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltilerin absorbans değerleri Varian Carry100 UV-Spektrofotometresinde okundu, absorbansa karşılık konsantrasyon grafiği çizildi. Boyanın kalibrasyon eğrisi Şekil 3.6'da verildi.



Şekil 3.7. DR-54 boyar maddesinin kalibrasyon grafiği

3.3.5. Metronidazol ilaç etken maddesinin kalibrasyonu

ZnO ve ZnO/MMT katalizörü kullanılarak yapılan fotokatalitik ve fotokatalitik ozonlama deneylerinde ilaç etken maddesi olarak metronidazol kullanıldı. Kalibrasyon grafiğini elde etmek için 5, 10, 15, 20, 25 ve 30 mg/L konsantrasyonlarında ilaç maddesi içeren 100 mL'lik çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltilerin absorbans değerleri Varian Carry100 UV-Spektrofotometresinde okundu, absorbansa karşılık konsantrasyon grafiği çizildi. Metronidazol ilaç etken maddesinin kalibrasyon eğrisi Şekil 3.10'da gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Metronidazol ilaç etken maddesinin kalibrasyon grafiği

3.4. Analitik Yöntemler

3.4.1. Spektroskopik analiz

3.4.1.a. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR)

Elektromanyetik spektrumun dalga boyu 0.78 μm ile 1000 μm arasında kalan bölgesine infrared bölgesi adı verilir. İnfrared absorpsiyon spektroskopisi aynı zamanda titreşim spektroskopisi olarak da adlandırılır. Bunun sebebi bu spektroskopinin temelini, infrared ışınlarının sadece molekülün titreşim hareketleri esnasındaki absorpsiyonuna

dayanmasıdır. Burada kullanılan infrared ışıması UV ve görünür bölge ışıması gibi elektronik geçişleri sağlayacak kadar yüksek enerjili olmadığından dolayı ancak moleküldeki dönme ve titreşim düzeyleri arasındaki geçişleri sağlamaktadır (Korucu Ejder 2010).

Molekülleri oluşturan atomlar sürekli bir hareket içinde olduklarından, molekülün öteleme hareketleri, bir eksen etrafında dönme hareketleri ve bir kimyasal bağın uzunluğunun periyodik olarak azalıp çoğalmasına veya moleküldeki açılarının periyodik olarak değişmesine neden olan titreşim hareketleri doğar (Vaizoğullar 2013).

Monokromatörün kullanılmadığı tüm frekansların aynı anda örnek ile etkileşmesi sağlanır ve tüm frekansları kapsayan bu bilgilerin zamanla değişimi izlenir. FTIR spektrumu fonksiyonel grup varlığı ya da bağ oluşumu olup olmadığı hakkında bilgi verir. Fakat spektrumu alınacak maddenin bir dipol momente sahip olması gerekir (Vaizoğullar 2013).

Bir molekülün infrared ışınını absorplayabilmesi için dipol momentinde net bir değişimin olması gerekmektedir. Molekül üzerine gönderilen infrared ışının frekansı, molekülün titreşim frekansına eşit olduğu zaman ancak bir absorpsiyon söz konusu olabilir. Örneğin HCl molekülünde, Cl elektronegatif bir element olduğu için H-Cl arasındaki bağ elektronları Cl atomu tarafından daha fazla çekilecektir (Vaizoğullar 2013).

Yani simetrik bir yük dağılımı söz konusu olmayacak ve elektronlar Cl atomu etrafında yoğunlaşacaktır. Dolayısıyla polar HCl molekülü için net bir dipol momentten bahsedilebilir. O₂, N₂ Cl₂ gibi apolar moleküllerde titreşim ve dönme hareketleri sırasında net bir dipol moment değişimi olmadığı için, bu moleküller IR aktif değildir (Korucu Ejder 2010). IR spektroskopisinde katı, sıvı, gaz ve çözelti halindeki örneklerin spektrumları alınabilir. İncelenecek numunelerin hazırlanması katı, sıvı ve gaz halindeki örnekler için farklılık gösterir. Bu yöntemde amaç herhangi bir bileşiğin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak veya yapısındaki değişiklikleri incelemektir. Bileşiğin

alınan IR spektrumu ile yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik veya alifatik olduğuna dair bir bilgi edinilebilir (Korucu Ejder 2010).

Bu yöntem tek başına aydınlatıcı olmamakla birlikte ancak diğer spektroskopik yöntemlerde destekleyici olarak kullanılmaktadır (Korucu Ejder 2010). Hem cihaz, hem de uygulama açısından infrared spektrumu yakın ($0,78\ \mu\text{m}$ - $2,5\ \mu\text{m}$), orta ($2,5\ \mu\text{m}$ - $15\ \mu\text{m}$) ve uzak ($15\ \mu\text{m}$ - $1000\ \mu\text{m}$) infrared olmak üzere üç bölgeye ayrılır. Uzak infrared bölgenin en önemli kullanım alanı, absorpsiyon ölçümlerine dayanan inorganik ve metal organik bileşiklerin yapılarının tayinidir (Korucu Ejder 2010).

Orta infrared bölge ise, organik ve biyokimyasal maddelerin yapılarının aydınlatılmasında oldukça büyük bir öneme sahiptir. Spektrumun yakın infrared bölgesi (NIR), su, proteinler, düşük molekül kütleli hidrokarbonlar ve band aralığı enerjisi $1,5\ \text{eV}$ 'dan daha küçük olan yarıiletken maddelerin tayinlerinde kullanılır (Vaizoğullar 2013).

Ayrıca, IR spektrumunda 4000 - $1300\ \text{cm}^{-1}$ arasını kapsayan bölge fonksiyonel grup bölgesi, 1300 - $400\ \text{cm}^{-1}$ arasını kapsayan bölge ise küçük yapısal değişiklikleri veren parmak izi bölgesi olarak adlandırılır. Bir molekülün infrared absorpsiyon spektrumu, moleküller hakkında oldukça fazla bilgi edinilen spektrumlardan birisidir. Bir molekülün sadece optik izomerlerinin infrared spektrumları birbirinin aynısıdır (Vaizoğullar 2013).

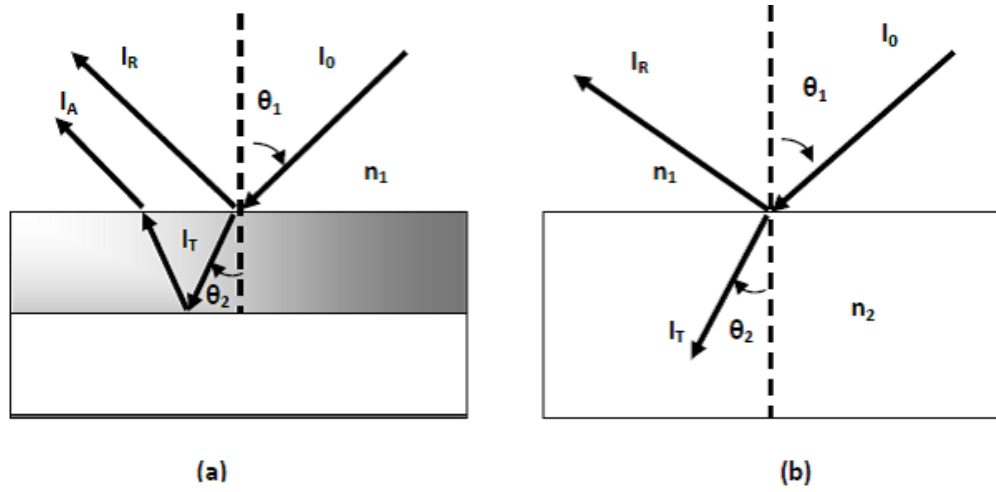
Bu nedenle erime noktası, kaynama noktası elementel analiz sonuçları kırılma indisi gibi bilgilerle birlikte kullanıldığı zaman infrared spektrumları maddenin nitel analizi açısından vazgeçilmez bir bilgi kaynağıdır. İnfrared spektrofotometresinin gaz kromatografi aleti çıkışına yerleştirilmesi ile birbirinden ayrılan bileşenlerin belirlenmesi de mümkündür. Bir tepkimede oluşan kimyasal değişimler, endüstride üretilen bir maddenin verimi ve bir maddede bulunan safsızlıkların veya katkı maddelerinin varlığı infrared spektrumları ile kolayca anlaşılabilir (Korucu Ejder 2010).

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

Son yıllarda cihaz üreticileri infrared absorpsiyon cihazlarının hücre bölmelerine bir adaptör ekleyerek fourier dönüşümlü spektrofotometreleri aynı zamanda yansıma spektrumu alabilecek hale getirmişlerdir. Bu durum FTIR spektroskopisine polimer filmler ve bir substrat üzerine depozit edilen inorganik filmler gibi katı numunelerin analizinin yapılabilmesi gibi önemli bir özellik kazandırmıştır (Korucu Ejder 2010).

FTIR spektroskopisinde özellikle speküler reflektans, substratlar üzerinde ince filmlerin, tek atomik tabakaların ve bulk materyallerin incelenmeleri için kullanılan çok önemli bir tekniktir. Hiç bir ön hazırlık gerektirmeden numunelerin analizini sağlayan speküler reflektans tekniğinin temeli belirli bir geliş açısında örnek yüzeyinden yansıtılan enerjinin ölçümüne dayanır (Korucu Ejder 2010).

Bir substrat yüzeyi üzerinde meydana gelen herhangi bir elektromanyetik veya fiziksel olay, genellikle gelen ışığın yansıma açısına, kırılma indisine, örneğin kalınlığına ve deneysel şartlara bağımlılık gösterir. Yansıtıcı bir yüzey üzerinde oluşturulan ince bir film için, speküler reflektans ölçümü, "çift-yönlü geçirgenlik" olarak kabul edilip Şekil 3.10.a'da gösterildiği gibi şematize edilebilir.



Şekil 3.9. Speküler reflektans ile ölçülen ince filmlerin yansıma absorpsiyonları için ışın yolu (Korucu Ejder 2010)

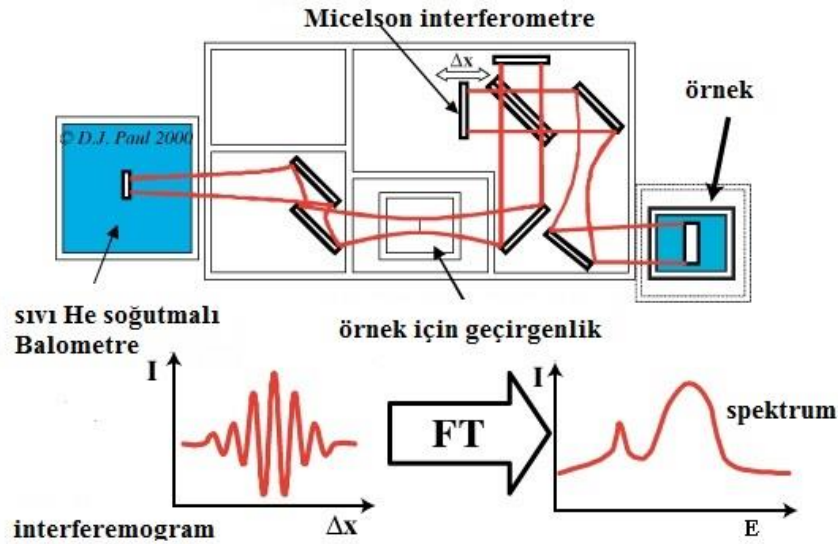
Burada I_0 ile temsil edilen ve θ_1 yansıma açısıyla gelen infrared ışığı n_2 kırılma indisine sahip ince filme gönderilir. Gönderilen bu IR ışının bir kısmı (I_R), speküler bileşen olarak bilinen θ_1 yansıma açısıyla geri yansıtılırken diğer kısmı da (I_T), θ_2 açısı ile örneğin içinde ilerler ve yansıtıcı substrat üzerinden geri yansıtılır. Bu yansımada yansıma açısı, ışın demetinin gelme açısına eşittir. Bu ışık demeti ince filmde geçtikçe infrared enerjisinin belirli dalga boyları absorplanır ve absorplanan bu dalga boylarındaki ışınların yansıma şiddeti absorplanmayan dalga boylarındaki ışınların yansıma şiddetinden daha küçüktür (Korucu Ejder 2010).

Bundan dolayı, gelen ışın enerjisinin yansıyan kesri olan reflektans R , dalga boyu veya dalga sayısına karşı grafiğe geçirilirse, maddeler için görünüşte geçirgenlik spektrumuna benzeyen bir spektrum elde edilir. Genellikle yüksek kalitedeki spektrumlar, I_A 'nın şiddetinin speküler bileşen I_R 'ye kıyasla çok yüksek olduğu zaman beklenir.

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (3.3)$$

Kalın filmler için speküler reflektans deneyleri, yansıyan ışığın speküler bileşeninin belirlenmesi için ilave hesaplamalar gerektirir. Yine, I_0 ile temsil edilen ve θ_1 yansıma açısıyla gelen IR ışığı n_2 kırılma indisine sahip filme gönderilirse gelen ışığın bir kısmı (IR), speküler bileşen olarak bilinen θ_1 yansıma açısıyla geri yansıtılır. Gelen ışının diğer bir kısmı da (I_T), θ_2 açısı ile örneğin içinde yol alır (Şekil 3.10.b). Yansıtılan veya geçen ışının miktarı daha yüksek geliş açısı ile artış gösterir.

Üstelik verilen herhangi bir dalga boyu için yüzeyin pürüzlülüğüne, örneğin kırılma indisine ve absorpsiyon katsayısına bağlı olarak yansıtılan ışığın miktarı değişim gösterir. FTIR spektrumu Şekil 3.11’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.10. FTIR spektrumunun şematik gösterimi

MMT, ZnO ve ZnO/MMT nanokompozitlerinin FTIR spektrumları $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında Tensor 27, BRUKER (Germany) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. MMT ve nanokompozit numuneleri KBr ile %1 ağırlık oranında pelet haline getirilerek, analiz edilmiştir.

3.4.1.b. X-ışınları kırınımı (XRD)

1913 yılında Bragg kristal örgüsünden geçen ve eşit olarak ayrılmış tabakalardan yansımış gibi davranan X-ışınlarının kırıldığıının varsayılmasıyla açıklanabilen difraksiyon örneğinde farklı X-ışınlarının konumunu göstermiştir.

X-ışınları kırınımı (XRD) basit inorganik katılardan, DNA ve proteinler gibi daha kompleks yapıdaki molekülleri içeren materyallerin kristal yapıları, kimyasal bileşimleri ve fiziksel özellikleri hakkında bilgi sağlayan analitik bir tekniktir. Bu çok yönlü tekniğin temeli, örnekle etkileşerek yansıyan ve kırılan X-ışınlarına ait verilerin toplanmasına dayanır.

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

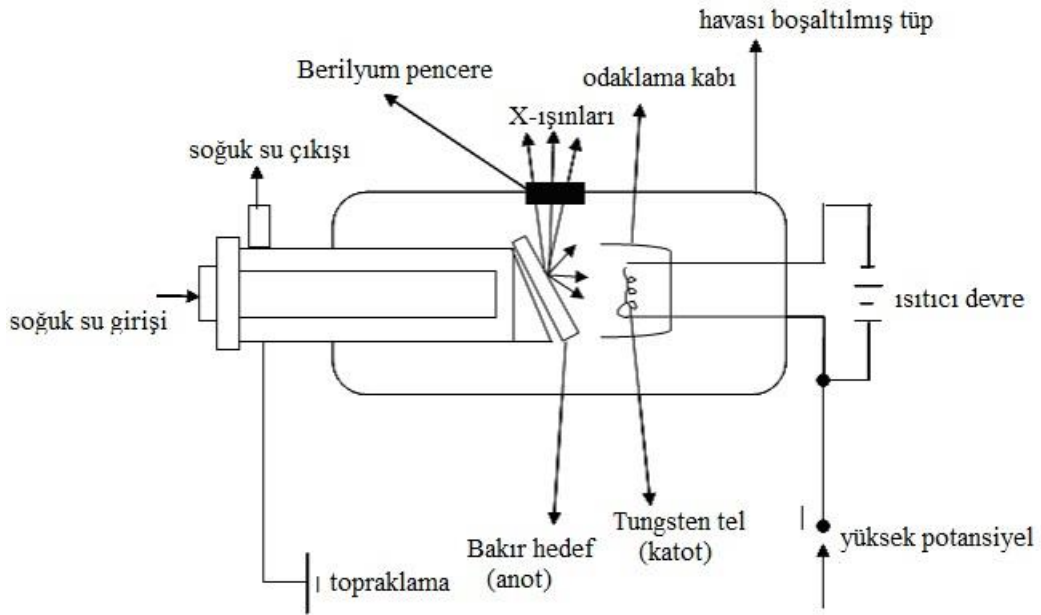
X-ışını toz kırınımı, rasgele düzenlenmiş toz örneklerden saçılan monokromatik x-ışınından, x-ışını kırınım açısı ve şiddeti ölçümü ile malzemenin kristal yapısını belirlemekte kullanılan bir yöntemdir. Bu kırınım işleminde, kristali oluşturan atomlardaki elektronlar, gelen x-ışını ile titreşir ve x-ışını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

Günümüzde X-ışınları kırınım tekniği, incelenecek örnek türüne bağlı olarak kristaldeki atom düzlemleri arasındaki uzaklığın, kristal boyutunun ve kusurlarının ve ayrıca epitaksiyel filmlerdeki gerilimlerin belirlenebilmesi gibi değişik uygulamalara sahiptir. Ayrıca, kırınım piklerinin altındaki alanlar örnekte mevcut olan her bir fazın konsantrasyonuna bağlı olarak değişim gösterir. X-ışınları kırınımı, aşırı miktarlardaki

X-ışını verilerini işleyebilen çok yüksek hıza sahip bilgisayarların kullanımıyla büyük ölçüde gelişmiştir.

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

XRD çalışmalarında, monokromatik X-ışınları (dalga boyu aralığı; 10^{-5} - 10^2 Å) kullanılır. Şekil 3.12’de gösterildiği gibi bir X-ışınları tüpünde ısıtılan bir katottan (tungsten gibi) yayınlanan elektronlar 100 kV’luk elektromanyetik bir alan içinde hızlandırılırlar. Hızlandırılarak yüksek enerji kazandırılan bu elektron demeti bir anota (bakır gibi) çarptığında, elektronlar anotun elektron kabuklarına girerler.



Şekil 3.11. Bir X-ışını tüpünün şeması

Yüksek enerjili elektron demeti çekirdeğe yakın kabuktaki bir elektrona çarparak onu yerinden çıkartırsa, elektron kaybından dolayı atom kararsız hale geçer ve boş kalan elektronun yeri daha yüksek enerjili kabuktaki bir elektron tarafından doldurulur. Bu

elektron geçişinden kaynaklanan enerji farkı, X-ışını fotonu olarak yayınlanır. Yayınlanan enerji,

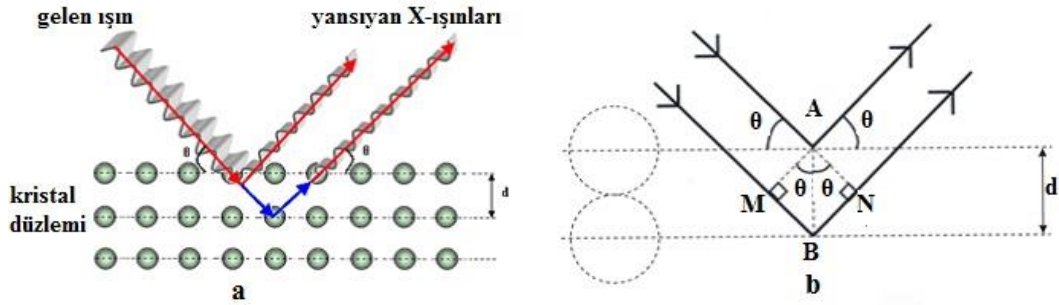
$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.4)$$

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

Bir yarıktan geçirildikten sonra paralel hale getirilen X-ışınları, daha sonra döner bir masa üzerine yerleştirilmiş kristal düzlemine gelir. Diğerk elektromanyetik ışın türlerinde olduğu gibi, X-ışınının elektrik alan vektörüyle ışının içinden geçtiği maddenin elektronları arasındaki etkileşme sonucu saçılma meydana gelir. X-ışınları bir kristaldeki düzenli ortam tarafından saçıldığında, saçılmayı yapan merkezler arasındaki mesafe ışığın dalga boyu ile aynı mertebeden olduğu için saçılan ışınlar girişim (olumlu veya olumsuz etki) yaparlar. Bu durum genel olarak kırınım olarak adlandırılır (Korucu Ejder 2010).

Kırınım olayında, gelen X-ışınları kristal yüzeyinin altındaki atom düzlemlerine de ulaşır yani kırınım yüzeysel bir olay değildir. Düzensiz yapıda (amorf) bir kristal düzlemine gelen X-ışınları demeti kristal düzlemlerine herhangi bir açıyla çarparsa, kırınım gerçekleşmez. Çünkü kristal düzlemlerinden yansıyan X-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları farklı olduğundan, söz konusu ışınlar arasında faz farkı oluşur ve bu ışınlar birbirlerini söndürürler. Bunun sonucu olarak herhangi bir difraksiyon piki gözlenmez.

X-ışını demetinin atom düzlemlerine Bragg açısı olarak bilinen belirli bir açı ile çarpması durumunda ise yansıyan ışınlar tarafından alınan yol, uygun geliş açısında dalga boyunun (λ) tam katlarına eşit olacağından, ışınlar aynı faza sahip olur.



Şekil 3.12. a. Bir kristal düzleminde X-ışını kırınımının meydana gelişi. **b.** Kırınım olayında X-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farkların ayrıntılı bir şekilde gösterimi (Korucu Ejder 2010)

Kırınımına uğrayan, yani atom düzlemlerinden yansıyan X-ışınlarının aynı fazda olması durumunda kırınım deseni (paterni) oluşur. Kırınım deseni elde edebilmek için; X-ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı (θ), atom düzlemleri arasındaki uzaklık (d) ve gelen X-ışınlarının dalga boyu (λ) arasında belirli bir bağıntının bulunması gerekir. Bir X-ışını demetinin birbirine paralel atom düzlemlerine, θ açısı altında çarpması durumunda kırınım meydana gelir (Korucu Ejder 2010).

Yani kristal düzlemi, düzenli tek kristal yapısında ise, X-ışınları kristal düzleminde aynı fazda saçılır. Bunun sonucu olarak kırınım gözlenir. Kırınımın meydana gelişi Şekil 3.12.a'da gösterilmektedir. Burada farklı kristal düzlemlerinden yansıyan ışınların dedektöre geldiğinde aynı faz içinde olması gerekir. Bunun gerçekleşebilmesi için de Şekil 3.12.b'de gösterilen MBN yol farkının λ dalga boyuna veya λ 'nın tam katlarına eşit olması gerekir. Yansıyan ışınlar, ancak bu durumda aynı fazda olurlar. Kırınım olayında X-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farklar Şekil 3.11.b'de ayrıntılı bir biçimde görülmektedir. Buna göre, X-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark;

$$MBN = MB + BN \quad (3.5)$$

olarak yazılabilir. AMB ve ANB dik üçgenlerinden;

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

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

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

$$MB + BN = 2d \sin \theta \quad (3.8)$$

olarak bulunur. Kırınımın gerçekleşmesi için bu yol farkının λ veya λ 'nın tam katlarına eşit olması gerekir. Bu nedenle;

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.9)$$

bağıntısı elde edilir. Burada; Bragg açısı (gelen ışınlarla atom düzlemlerinin yaptığı açı) ve λ (kullanılan X-ışınının dalga boyu) bilinirse d (atom düzlemleri arasındaki uzaklık) hesaplanabilir. Bragg kanunu olarak bilinen bu bağıntı X-ışını kırınımı için gerekli koşulu ifade eder (Korucu Ejder 2010).

MMT, ZnO ve ZnO/MMT nanokompozit örneklerinin XRD'leri Cu-K α ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) radyasyon kaynaklı PANalytical X'Pert PRO diffractometer (GERMANY) cihazı kullanılarak alınmıştır. Numunelerin ölçüm aralık değerleri 2-70° 2 θ tarama alanında ve 2°/dakika'lık tarama hızında elde edilmiştir.

3.4.1.c. UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi

Bir örnekteki atom, molekül veya iyonların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorplanan veya yayılan elektromanyetik ışımının, ölçülmesi ve yorumlanmasına spektroskopi denir. Atom, molekül veya iyonun elektromanyetik ışıma

ile etkileşimi sonucu dönme, titreşim ve elektronik enerji seviyelerinde değişiklikler spektroskopinin temelini oluşturur (Esen 2011).

Moleküler maddelerin mor ötesi ve görünür alan ışınlarını absorptlaması esasına dayanan spektroskopi şeklidir. Bir çözeltiye P_0 şiddetinde bir ışın gönderilirse bu ışının bir kısmı absorplanır, bir kısmı yansır, bir kısmı da saçılır. Geriye kalanı geldiği doğrultuda şiddeti azalmış olarak çözeltiyi terk eder (Esen 2011). Absorplanan kısım çözeltide bulunan moleküler türlerin uyarılmasında kullanılır. Uyarılmış moleküller aldıkları enerjiyi floresans, fosforesans veya raman kaymaları şeklinde geri verirler. Gelen ışın şiddeti P_0 ile çözeltiyi terk eden ışın şiddeti P arasındaki ilişki Lambert-Beer Yasası ile verilir (Esen 2011).

$$\log\left(\frac{P_0}{P}\right) = \epsilon lc \quad (3.10)$$

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

Muamele edilmiş çözeltilerin UV absorptansını belirlemek için Varian Cary 100 UV-Vis spektrofotometre kullanılmıştır.

3.4.2. Morfolojik analiz

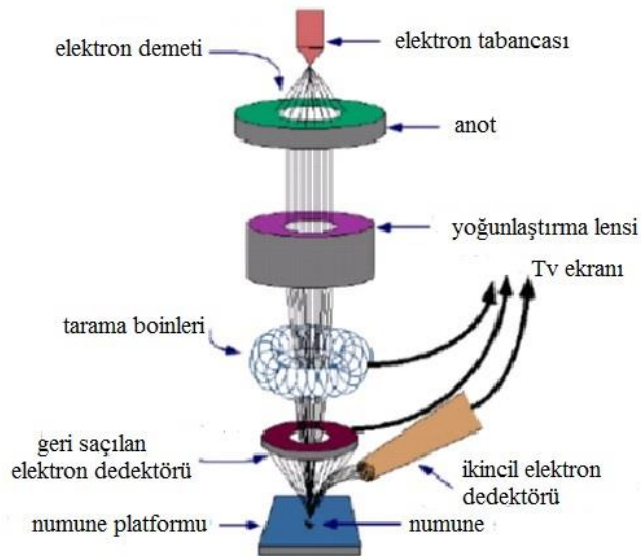
3.4.2.a. Taramalı elektron mikroskobu-Enerji dispersiyon stabilite (SEM-EDX)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) Max Knoll tarafından 1935 yılında elde edilmiş olup yüzey analizi için yaygın olarak kullanılan cihazlardan biridir. SEM, örnek yüzeyinin yüksek enerjili elektron ışınlarıyla taranarak görüntülenmesi prensibine dayanır. Elektronlarla etkileşen atomlar örneğin yüzey topografyası, bileşimi veya elektrik iletkenliği gibi diğer özellikleri hakkında bilgi içeren sinyalleri bir araya getirir (Vaizoğullar 2013).

SEM ile örnek yüzeyinde çok yüksek çözünürlüklü görüntüler elde edebilir ve yaklaşık 1nm ve 5 nm'den daha düşük detayları açığa çıkarabilir. Çok dar elektron demetinden dolayı, SEM mikrografları örneğin yüzey karakteristiğini anlamak için kullanışlı görülen karakteristik üç boyutlu bir görüntü sağlar (Vaizoğullar 2013).

SEM'de akım ince tel üzerinden geçer ve tel elektronları yayacak kadar ısıtılır. SEM'in ana bileşenleri mercek sistemi, elektron tabancası, elektron toplayıcı, görsel ve kaydedici katot ışın tüpleri ve elektronlardır. Elektronlar yüksek voltaj (1-30 kV) uygulandığında hızlanır, elektron sinyali elektromanyetik lenslere odaklanır (Wiley 1971). SEM'in şematik gösterimi Şekil 3.14'de verilmiştir.

SEM'de yüksek çözünürlük, çok iyi odaklanmış kısa dalga boylarındaki elektron ışınlarının madde yüzeyinden geçmesi ve saçılmış ya da ikincil elektronların gözlenmesiyle sağlanabilir (Wiley 1993). SEM'de eğer örnekler iyi iletken değilse (polimer-kil vb.) ince tabakalı iletken bir madde ile kaplanmalıdır. Bu kaplama için örnek, yüksek vakumlu buharlaştırıcıda buharlaştırılıp, altın, gümüş ve alüminyum gibi uygun iletken maddelerle kaplanabilir (Wiley 1971). SEM analizleri yarı-iletken kil nanokompozitleri çalışmalarının ve uygulamalarının büyük alanında tercih edilmektedir.



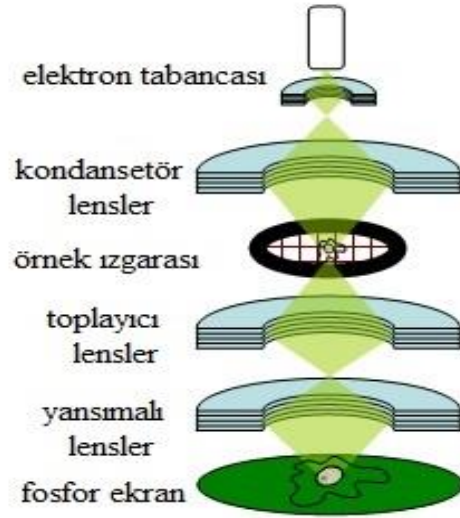
Şekil 3.13. Taramalı elektron mikroskobunun şematik gösterimi

Deneyisel sentezlerde elde edilen nanokompozit örneklerinin yüzey morfolojileri, model MIRA3 FEG-SEM Tescan (Czech) marka SEM cihazı ile belirlenmiştir. EDX veya EDS analizi ise numunede bulunan partiküllerin kalitatif olarak varlığını göstermektedir. Enerji Saçılım Spektroskopisi (EDS) modern elektron mikroskoplarda analitik karakterizasyon için vazgeçilmez donanımlardır. Bu donanımlar elektron demetinin numuneyle etkileşimi sonunda açığa çıkan, sırasıyla, karakteristik X ışınlarını ve inelastik olarak numuneyle etkileşmiş olan elektronların enerji kaybı dağılımlarını kullanarak element analizi amacıyla kullanılırlar (Vaizoğullar 2013).

3.4.2.b. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Geçirimli elektron mikroskobunda (Transmission Electron Microscope, TEM), numune yüksek enerjili elektronlarla bombardımana tutulur. Bu elektronların enerji seviyelerine bağlı olarak numuneden geçerler veya kırınımına uğrarlar. Kırınımına uğrayan elektronlar kırınım deseni oluşturarak malzemenin atomik yapısı hakkında bilgi verir. Numuneden geçen elektronlar ise malzeme içindeki atomlar ile etkileşime bağlı olarak hem atomik yapı hem de malzeme kusurları hakkında bilgi verirler (Esen 2011).

TEM teknikleri ile analiz yapılabilmesi için numunenin elektron geçirgen, <100 nm, ve türdeş (homojen) incelikte olması gerekmektedir. Yeterli incelikte olmayan numuneden sinyal almak mümkün olmazken; eşit şekilde incelmemiş bir numunede ise kalınlık farkından dolayı güvenilir kimyasal analiz yapabilmek mümkün değildir (Esen 2011). Ayrıca metal ve seramik gibi farklı aşınma davranışına sahip malzemelerden TEM numunesini hazırlama sürecinde sorunlar yaşanabilir ya da numunede yapılacak analizlere göre farklı numune hazırlama teknikleri farklı etkinlik gösterebilmektedir (Kaya 2010). Geçirimli elektron mikroskobunun şematik gösterimi Şekil 3.14'de gösterilmiştir.



Şekil 3.14. Geçirimli elektron mikroskobunun şematik gösterimi

Sentezlenen ZnO ve ZnO/MMT nanokompozitlerinin TEM fotoğrafları (Transmission electron microscope) model ZEİSS-EM10C (Germany) (100 kV) cihazı ile alınmıştır.

3.4.2.c. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

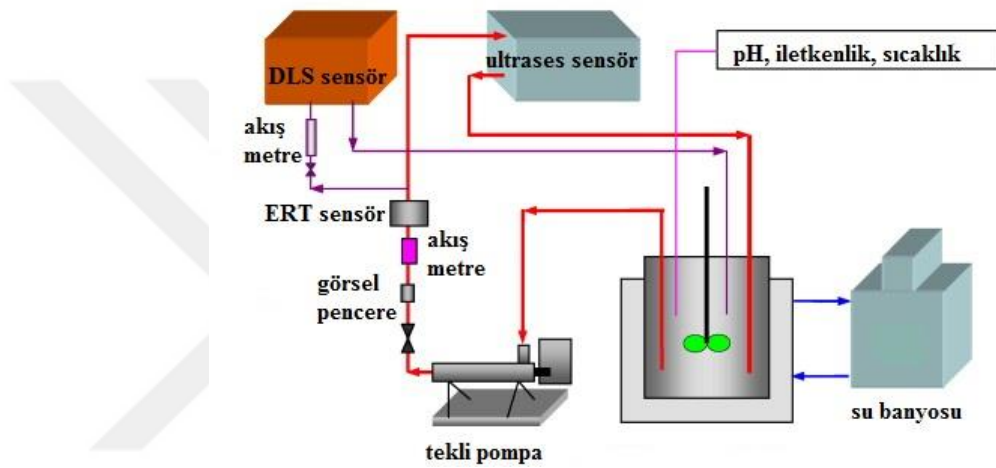
Şekil 3.15'te şematik görünümü sunulan Atomik kuvvet mikroskobu, sıvı yada katı örneklerin yüzey topografisini nanometre (nm) seviyesinde görüntüleyebilen ve moleküler arası (nN, pN) ölçebilen bir sistemdir (Akyol 2010).

Örnek ile iğne arasındaki kuvvet etkileşimi sonucu kaldırma mekanizması nm ölçeğinde hareket etmektedir. Bu hareketten faydalanılarak bilgisayar ortamına aktarılan veriler, yazılım aracılığı ile derlenerek ya örneğin görüntüsü elde edilmekte ya da iğne ile örnek arası etkileşimler ölçülmektedir (Akyol 2010).

Hassas bir iğnenin yüzeyi taramasıyla, yüzeyin yüksek çözünürlüklü üç boyutlu görüntüsü elde edilmektedir. Örneğin iletken olma koşulu yoktur. Örnek hazırlama, kullanım kolaylığı ve kapladığı hacim ile SEM'e alternatif bir mikroskobik tekniktir. Hava, sıvı, vakum ortamlarında görüntüleme yapılabilir. Biyolojik örnekler,

3.4.4. Yüzey yükü analizi

Elektriksel çift tabaka ile ilgili önemli bir kavram olan zeta potansiyeli, yüklü taneciğin elektrokinetik olaylardan hesaplanmış potansiyelidir. Zeta potansiyeli, tanecik ve çözelti birbirlerine göre hareket ettikçe, tanecik ve onu çevreleyen çözelti arasındaki kayma düzlemindeki yüklü yüzeyin potansiyelidir (Korucu Ejder 2010).



Şekil 3.16. Zeta Metre 3.0+ cihazının şematik gösterimi

Zeta potansiyel ölçümleri, mikroelektroforez adı verilen bir teknik kullanılarak yapılmaktadır (Korucu Ejder 2010). Mikroelektroforez tekniğinde, bir kapiler içerisindeki süspansiyon ortamında bulunan parçacıkların elektriksel alanda göç etme hızından yararlanılmaktadır. Elektroforez hücresi adı verilen bu kapilerin iki ucuna yerleştirilmiş elektrotlara bağlı bir güç kaynağı yardımıyla, kapiler içerisindeki bir elektriksel alan oluşturulmakta ve kapiler içerisine transfer edilmiş süspansiyon içerisindeki koloidal taneciklerin hareketi mikroskop yardımıyla izlenerek elektroforetik mobilite bulunmakta ve buradan da zeta potansiyeli doğrudan alet tarafından belirlenmektedir (Ejder 2004). Zeta metre Şekil 3.17’de şematik olarak gösterilmiştir. MMT ve ZnO/MMT numunelerinin yüzey yükü Zeta-Meter 3.0 kullanılarak belirlenmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. MMT, ZnO ve ZnO/MMT Nanokompozitinin Karakterizasyonu

Katalizör olarak kullanılmak üzere ZnO ve ZnO/MMT Bölüm 3.3.1.' de anlatıldığı şekilde sentezlendi. Daha sonra sentezlenen ZnO ve ZnO/MMT nanopartikülleri ile hammadde olarak kullandığımız montmorillonit (K10) kili çeşitli analitik yöntemler kullanılarak karakterize edildi.

4.1.1. XRF Analizi

Hem kullanılan montmorillonit kili hem de sentezlenen ZnO/MMT nanokompozitinin X-ray Floresansı (XRF) ile belirlenen kimyasal bileşimi Çizelge 4.1'de verildi.

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

Bileşen (%)	ZnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Diğer
MMT	—	66,9	13,8	2,75	1,58	0,29	0,15	1,65	12,88
ZnO/MMT	48,0	36,3	10,3	2,23	0,925	0,229	—	1,23	0,786

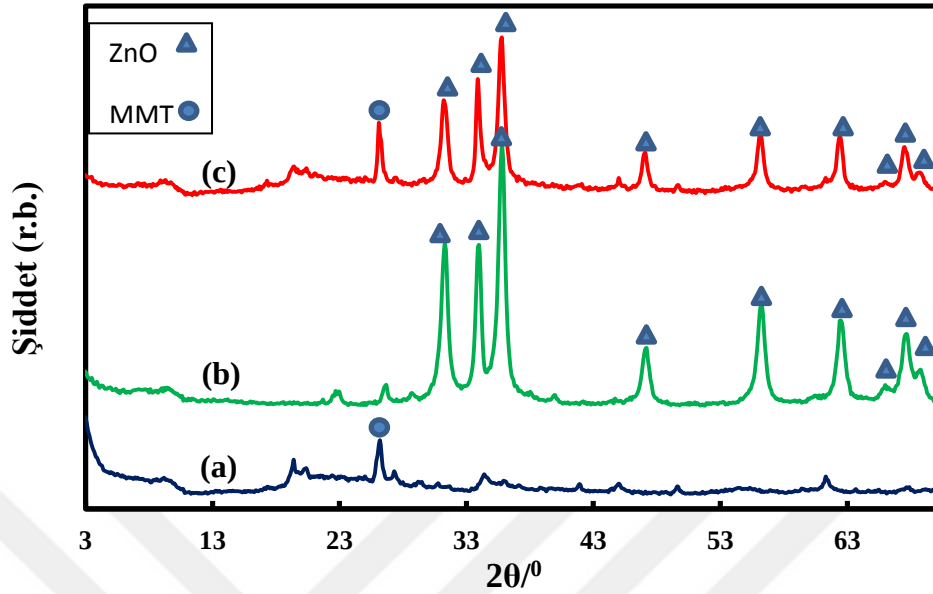
Çizelgedeki değerlere bakıldığında MMT yapısında bulunmayan ZnO'nin nanokompozit yapısında büyük oranda yer aldığı ve MMT'deki SiO₂ ve Al₂O₃ yüzdelerinin büyük ölçüde azaldığı göze çarpmaktadır. Oluşan nanokompozitte ZnO oranının büyük ölçüde artması, ZnO'nin MMT ile etkileşerek ZnO/MMT hibrit materyalini oluşturduğunu ve MMT'nin tabakaları arasına yerleştiğini açıkça göstermektedir.

4.1.2. XRD Analizi

MMT, ZnO ve ZnO/MMT'nin XRD difraktogramları alındı ve sonuçlar Şekil 4.1'de verildi. Şekil 4.1 a' da $2\theta=8,5^\circ$, $19,84^\circ$, $26,65^\circ$, $34,93^\circ$, $61,66^\circ$ ve $77,83^\circ$ görülen pikler MMT'e ait spesifik piklerdir (Chen *et al.* 2012; Miao *et al.* 2006). ZnO için $2\theta=31,37^\circ$, $34,03^\circ$, $35,86^\circ$, $47,16^\circ$, $56,26^\circ$, $62,54^\circ$, $67,64^\circ$ ve $68,80^\circ$ 'de görülen ve 100, 002, 101, 102, 110, 103, 200 ve 112 kristal düzlemlerine karşılık gelen pikler (Şekil 4.1 b) hekzagonal wurtzit yapısındaki ZnO için JCPDS cart no 36-1451 tarafından önerilen piklerle uyum içerisinde olup uyguladığımız sentez yönteminin ZnO sentezinde oldukça başarılı olduğunu ortaya koymaktadır (Ye *et al.* 2015).

ZnO/MMT'ye ait XRD difraktogramına (Şekil 4.1 c) bakıldığında $2\theta=8,5^\circ$ 'de MMT'den gelen pikin şiddetinin azalarak sola kaydığı anlaşılmaktadır. Bu sonuç MMT tabakalarının genişlediğini göstermekle beraber ZnO'in MMT üzerinde immobilize olduğunu kanıtlayan bir sonuç değildir (Fatimah *et al.* 2011). Fakat hibrit materyalde $2\theta=26,5^\circ$ 'de MMT'den gelen pikin yanında $31,71^\circ$ (100), $34,41^\circ$ (002), $36,21^\circ$ (101), $47,51^\circ$ (102), $56,61^\circ$ (110), 63° (103), $66,08^\circ$ (200), 68° (112) ve $68,28^\circ$ (201)'de görülen ve hekzagonal wurtzit yapısında ZnO için spesifik piklerin oldukça yüksek şiddette görülmesi ZnO'in MMT yüzeyinde immobilizasyonunun gerçekleştiğini açıkça göstermektedir. ZnO/MMT'de piklerin genişlemesinin, muhtemelen ZnO'in MMT'deki komşu silikat üniteleri veya diğer oksit üniteleriyle, tabakalar arasında bir köprü oluşturarak yerleşmesinin bir sonucu olduğu söylenebilir (Meshram *et al.* 2011).

$2\theta=26,65^\circ$ 'de görülen MMT'nin SiO_2 kristal yapısından gelen pik kullanılarak Debye-Scherrer denkleminden ($d=(k\lambda/\beta\cos\theta)$) (Zhou *et al.* 2015) MMT'nin ara tabaka boşluğunun 29 nm olduğu belirlendi. Sentezlenen ZnO ve ZnO/MMT nanokompozitinde ZnO kristallerinin boyutu Debye-Scherrer denklemi kullanılarak hesaplandı. Bunun için XRD difraktogramlarından ZnO'in karakteristik wurtzit kristal yapısını gösteren (Fatimah *et al.* 2011) ZnO için $2\theta=31,37^\circ$ ve ZnO/MMT için ve $2\theta=31,71^\circ$ 'deki pikler kullanıldı ve ZnO'in kristal boyutunun hem ZnO'de hem de ZnO/MMT nanokompozitinde yaklaşık 25 nm olduğu bulundu.



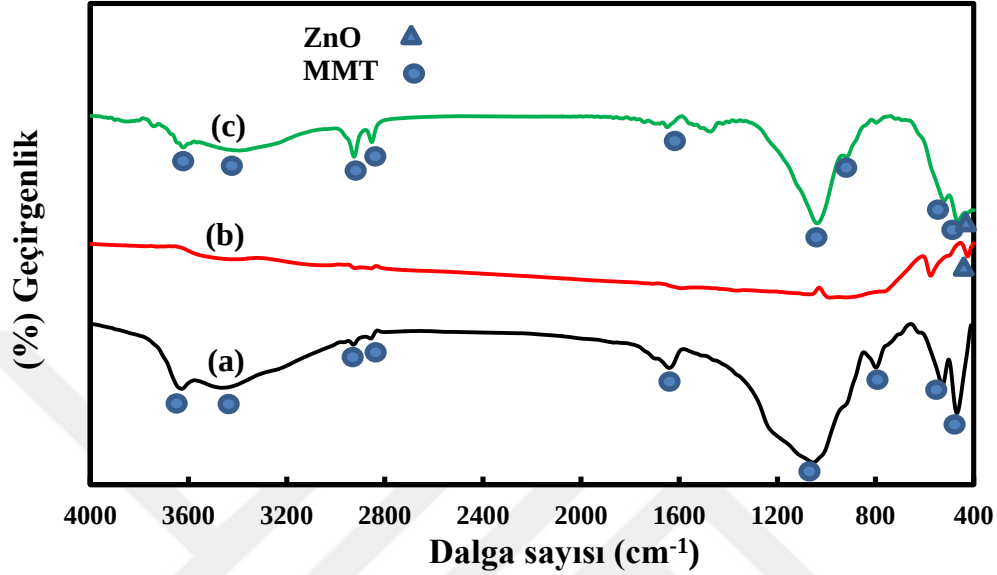
Şekil 4.1. XRD difraktogramları
(a) MMT, (b) saf ZnO ve (c) ZnO/MMT nano kompozit örnekleri

4.1.3. FTIR Analizi

MMT, ZnO nanopartikülleri ve ZnO/MMT nanokompozitinin FT-IR spektrumu 400-4000 cm^{-1} aralığında alındı ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.2’de verildi. MMT için elde edilen FTIR spektrumunda (Şekil 4.2a) 3622 ve 3437 cm^{-1} ’de gözlenen absorpsiyon bantları yapısal –OH gruplarının gerilim titreşimine ve ara tabaka su moleküllerine karşılık gelir (Su *et al.* 2008; Lu and Mi 2005).

793 ve 1050 cm^{-1} ’de yer alan pikler sırasıyla Al-O ve Si-O gerilim titreşiminden kaynaklanan piklerdir. 2854 ve 2928 cm^{-1} ’de gözlenen absorpsiyon bantları sırasıyla simetrik ve asimetrik C-H titreşim bantlarına karşılık gelmektedir (Aber *et al.* 2009). 1666 ve 3460 cm^{-1} ’de ortaya çıkan iki pikin adsorplanmış sudan kaynaklanan hidroksil gruplarının gerilim titreşimlerine karşılık geldiği rapor edilmiştir. Ayrıca 3665 cm^{-1} ’deki pik Al-OH ve Si-OH’ın –OH gerilim bandına aittir (Karaca *et al.* 2013). Şekil 4.2 b’de yer alan ZnO’e ait FTIR spektrumuna bakıldığında 440 cm^{-1} ’de ZnO’in karakteristik pikinin elde edildiği ortaya çıkmaktadır (Ye *et al.* 2015). ZnO/MMT nanokompoziti için elde edilen FTIR spektrumunda (Şekil 4.2 c) hem MMT hem de ZnO’e ait absorpsiyon

bantlarının birarada bulunması ZnO/MMT nanokompozitinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini ortaya koymaktadır.

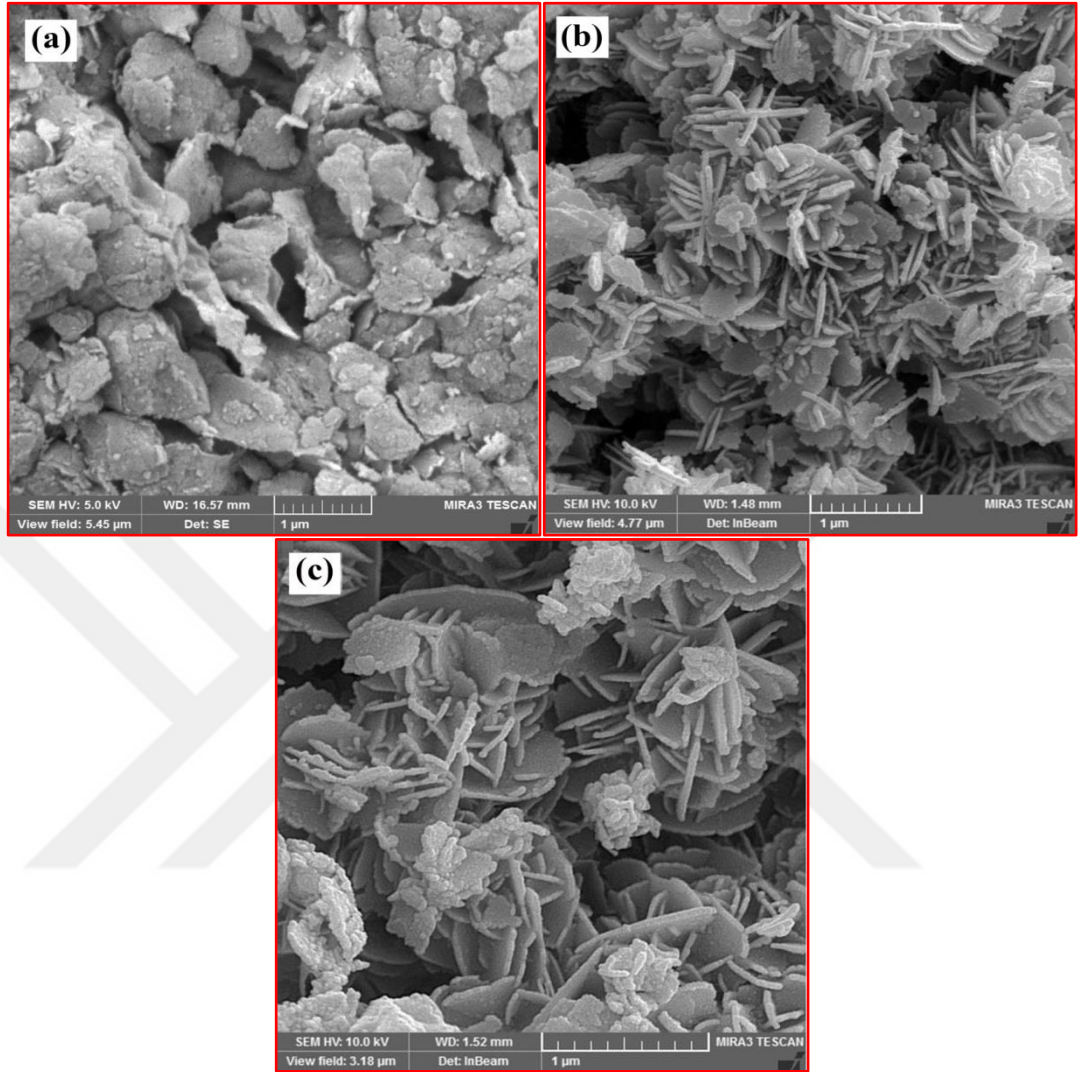


Şekil 4.2. (a) MMT, (b) saf ZnO ve (c) ZnO/MMT örneklerine ait FT-IR spektrumları

4.1.4. SEM/EDX ve HR-TEM analizi

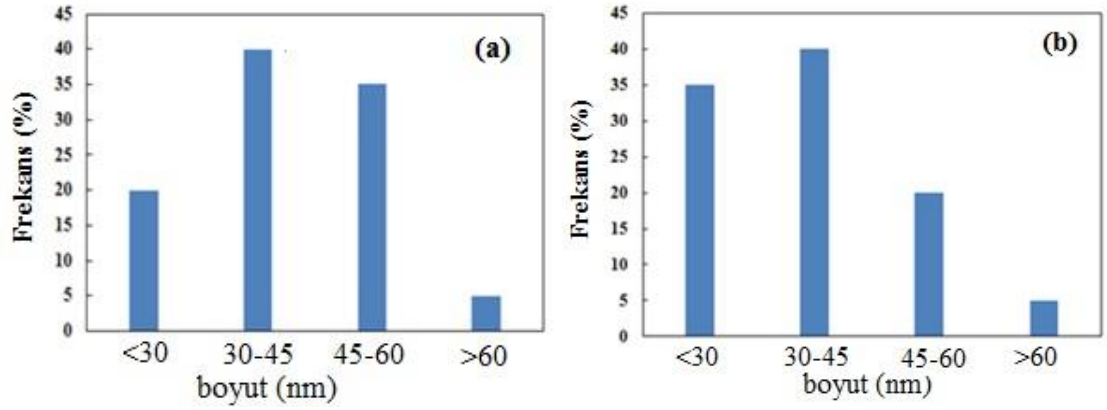
MMT, ZnO ve ZnO/MMT örneklerinin SEM görüntüleri Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Şekil 4.3.a'da MMT yüzeyine ait SEM görüntüsü incelendiğinde yüzeyin çatlaklar, faz ayrılmalarıyla birlikte heterojen bir yüzey morfolojisi sergilediği ve oldukça poroz bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Şekil 4.3.b ve Şekil 4.3.c'de ZnO partikülleri ile ZnO/MMT kompozite ait görüntüler sunulmuştur.

ZnO için elde edilen SEM görüntüsü incelendiğinde hekzagonal wurtzit yapılarının çiçek görünümünde ve ince dilimler halinde, lapa şeklinde oluştuğu belirgindir. Ayrıca Şekil 4.3.c'de ZnO/MMT kompozit yapısına ait SEM görüntüsünden kil ile beraber ZnO kristal yapılarının bir arada yer aldığı, ZnO nanopartiküllerinin tabakalar arası boşluklara girdiği, kısmen de silikat köşelerinde yer aldığı görülmektedir.

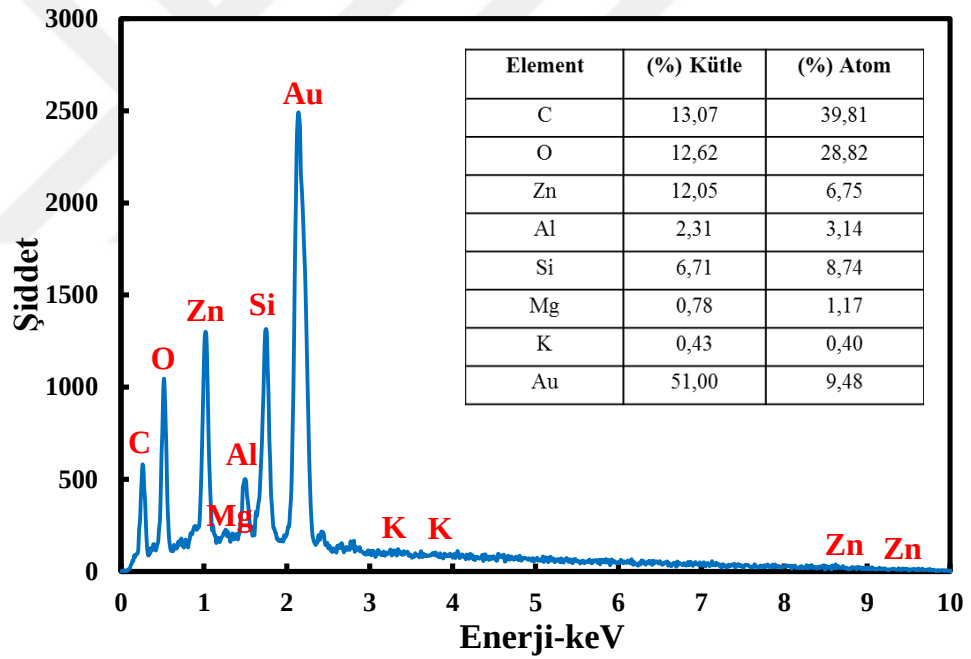


Şekil 4.3. (a) MMT, (b) saf ZnO (c) ZnO/MMT örneklerine ait SEM görüntüleri

Manual Microstructure Distance Measurement software kullanılarak yapılan ölçümlerden hem saf ZnO hem de ZnO/MMT için partikül boyut dağılımının ortalama 30-45 nm boyutunda olduğu anlaşılmıştır (Şekil 4.4.a,b).

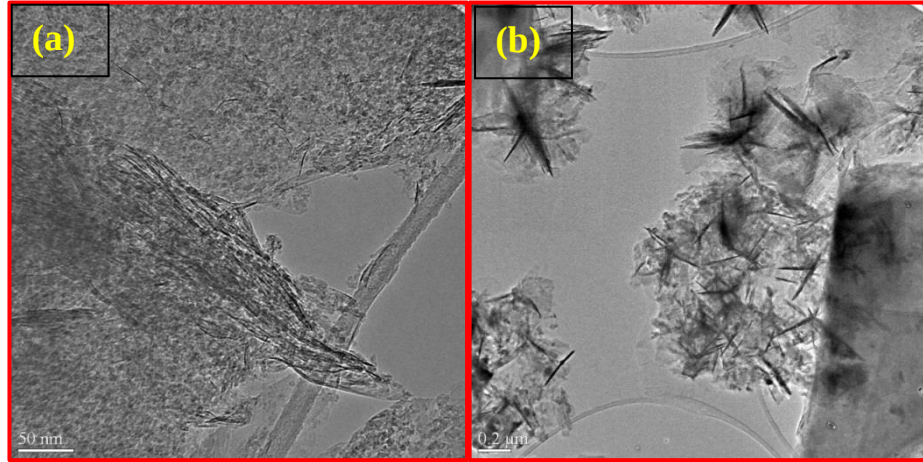


Şekil 4.4. (a) ZnO nanopartiküllerinin (b) ZnO/MMT nanokompozitinde ZnO partiküllerinin partikül boyut dağılımları



Şekil 4.5. ZnO/MMT nanokompozit örneğinin EDX spektrumu

ZnO/MMT'nin SEM/EDS analizini gösteren Şekil 4.5'te Si, Zn, O, Al, Mg ve K elementlerinin varlığı belirlenmiş, büyük bir yüzdeyle Zn'nun yapıda yer almasına dayanarak ZnO/MMT sentezinin gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır.

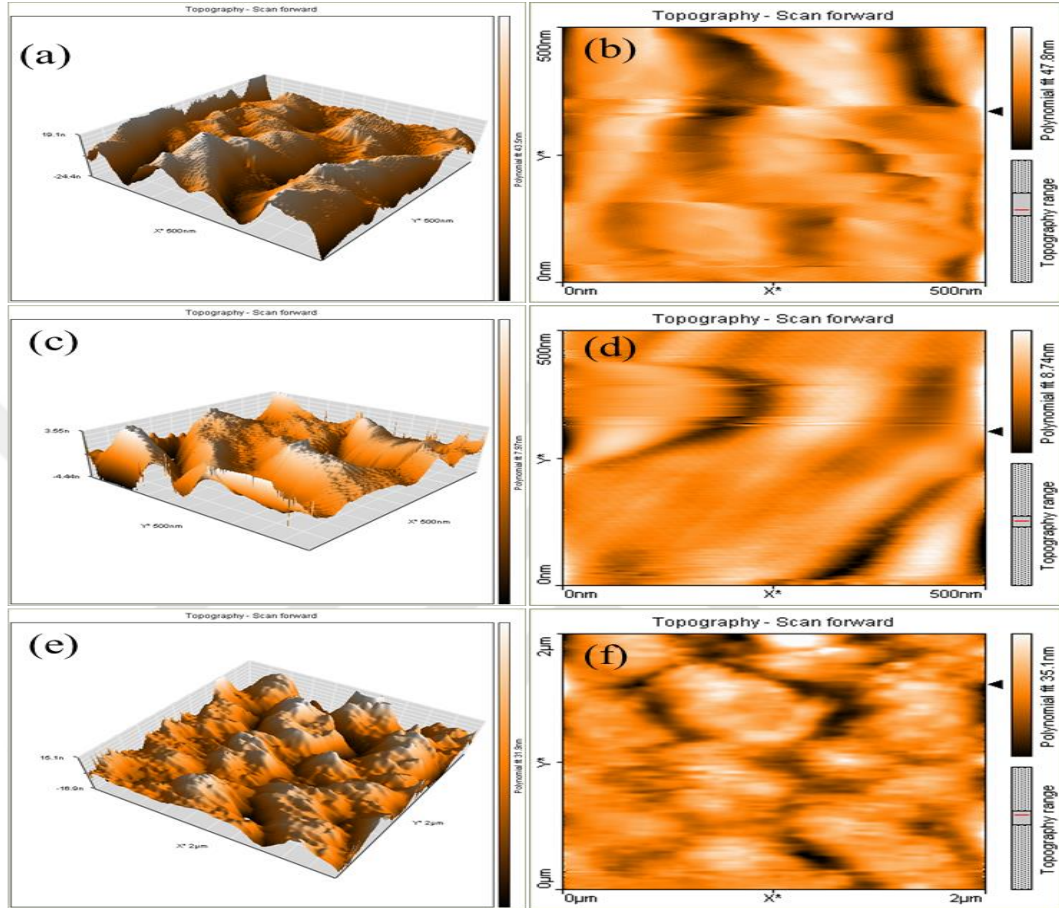


Şekil 4.6. MMT (a) ve ZnO/MMT (b) nanokompozitinin HR-TEM görüntüsü

MMT ve ZnO/MMT'nin HR-TEM görüntüleri JEOL marka, JEM 2100F model HRTEM cihazı kullanılarak alındı sonuçlar Şekil 4.6 a ve b'de sunuldu. MMT'ye ait görüntülerden (Şekil 4.6.a) yapının tabakalı olduğu son derece açıktır.

ZnO katkılamasından sonra elde edilen ZnO/MMT'in HR-TEM görüntüsü SEM görüntülerini doğrular nitelikte çiçek görünümündeki hekzagonal wurtzit yapılarının tabakalar arasında yerleştiği ve MMT'nin yapısının kısmen tabakalar halinde dağıldığı kısmen de taktoid yapıların oluştuğu ve ZnO'nun MMT yüzeyine immobilizasyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiği anlaşılmaktadır. SEM analizinden elde edilen sonuçlarla uyum içerisinde olarak, ZnO nanopartiküllerinin 50 nm'den daha küçük olduğunu belirlenmiştir (Şekil 4.6 b).

4.1.5. AFM Analizi



Şekil 4.7. (a) MMT, (c) ZnO ve (e) ZnO/MMT nanokompozitinin (3D) üç-boyutlu AFM görüntüleri. (b) MMT, (d) ZnO ve (f) ZnO/MMT nanokompozitinin (2D) iki-boyutlu AFM görüntüleri

MMT, ZnO ve ZnO/MMT'nin AFM analizinden elde edilen iki boyutlu, üç boyutlu görüntüleri Şekil 4.7'de verildi. Görüntüler MMT ve ZnO için 252 fm^2 'lık alanın ZnO/MMT için ise $4,031 \text{ pm}^2$ 'lık alanın taranmasından elde edildi. Ölçülen pürüzlülük değerleri Çizelge 4.2'de verildi.

Çizelge 4.2. MMT, ZnO ve ZnO/MMT için AFM analizinden elde edilen alan pürüzlülük parametreleri

Örnekler	Tarama alanı	Sa (nm) (Ortalama pürüzlülük)	Sq (nm) (Karekök ortalama)	Sy (nm) (Pikderinlik yüksekliği)	Sp (nm) (Pik yüksekliği)	Sm (pm) (Ortalama değer)
ZnO	252 fm ²	1,0202	1,3695	20,679	10,728	13,566
MMT	252 fm ²	3,081	3,8008	36,25	21,137	13,711
ZnO/MMT	4,031p m ²	4,6147	5,9021	107,75	23,496	13,249

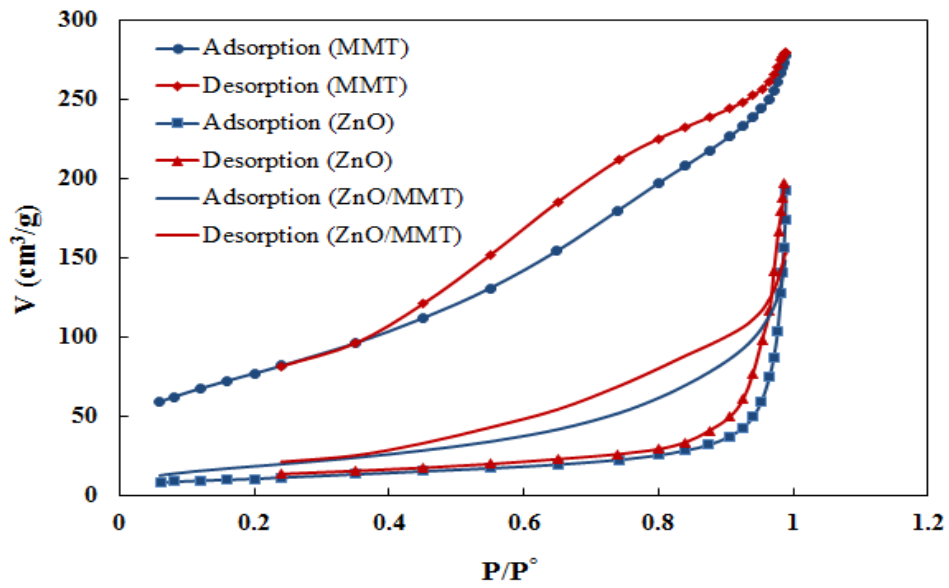
AFM analizinden yüzey pürüzlülük parametreleri Çizelge 4.2’de görülmektedir. MMT, ZnO ve ZnO/MMT’ye ait iki boyutlu ve üç boyutlu görüntüler karşılaştırıldığında SEM ve HR-TEM sonuçlarıyla uyum içerisinde olarak ZnO’in MMT yüzeyine nispeten uniform bir şekilde immobilize olduğu anlaşılmaktadır. MMT’nin 3,081 olan ortalama yüzey pürüzlülük değerinin ZnO/MMT’de 4,031 değerine çıkması immobilizasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini açıkça ortaya koymaktadır.

4.1.6. Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon izotermi

MMT, sentezlenen ZnO ve ZnO/MMT’nin spesifik yüzey alanları ve yapısal (tekstural) özellikleri azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi alınarak incelendi. Her üç örneğin izoterm eğrileri Şekil 4.8’de verildi. Örneklerin yüzey alanları ve por-boyut dağılımları sırasıyla BET(Brunauer-Emmett-Teller ve BJH (Barrett-Joyner-Halenda) yöntemleri kullanılarak belirlendi. Por-boyut dağılımları Şekil 4.9’da porozite özellikleri Çizelge 4.3’de verildi.

Şekil 4.8’den MMT için elde edilen izoterm eğrisinin IUPAC sınıflandırmasına göre, histerezis loplu Tip II izotermi ile son derece iyi bir uyum içerisinde olduğu görüldü. Bu izoterm modeli, çok tabakalı fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiği, güçlü adsorbent-

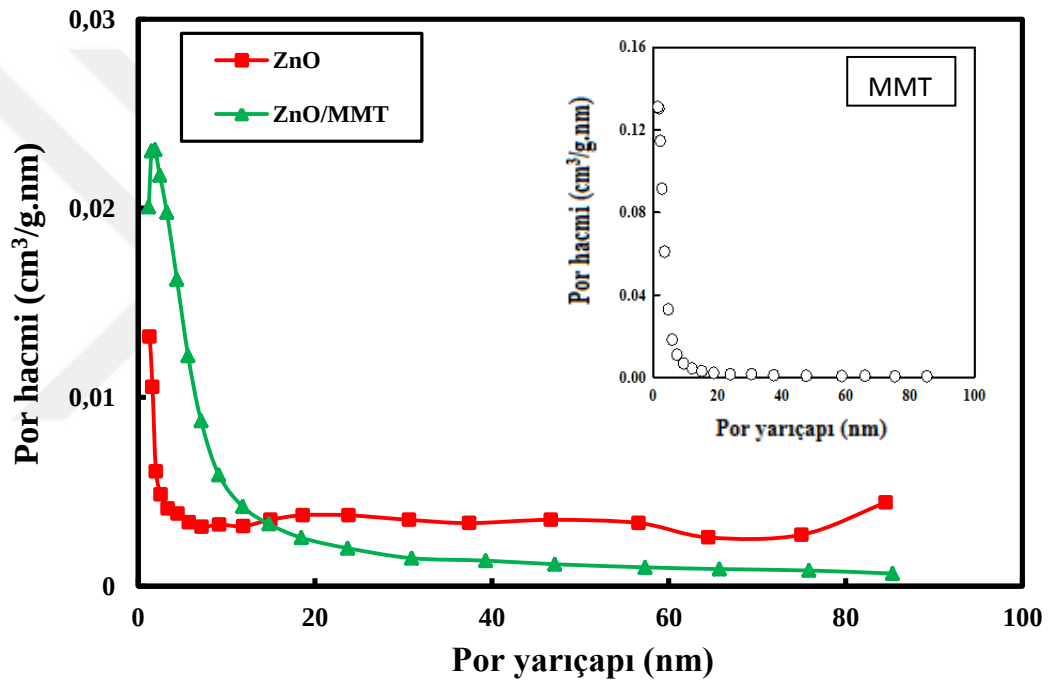
adsorbat etkileşimlerinin olduğu bir modeldir. Adsorbentin içermiş olduğu porlar mezoporların yanında başlıca mikroporlardan da kaynaklanır. MMT'nin göstermiş olduğu H4 tipindeki histerezis eğrisi, kısa yarıklar şeklindeki porlarda kılcal yoğunlaşmanın meydana geldiğini gösterir (Rosen 1978; Passe-Coutrin *et al.* 2008). Ayrıca devam eden bir eğimle izoterm eğrisinin yükselmesine bakarak adsorbent yapısındaki mezoporların değişen boyutlarda olduğu söylenebilir.



Şekil 4.8. ZnO, MMT ve ZnO/MMT örnekleri için azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrileri

ZnO ve ZnO/MMT için elde edilen izoterm eğrisi mezoporoz yapının varlığını gösteren Tip IV izotermine uyum göstermektedir (Rosen 1978). Bu örnekler için gözlenen histerezis eğrisi H3 tipinde olup, katalizörlerin sahip olduğu porların düzensiz yarık ve üçgen şeklinde ve tabakalı olduğunu göstermektedir (Tanhaei *et al.* 2015). Kapiler yoğunlaşmanın başlangıç noktası olan p/p^0 değeri mezopor aralığındaki por boyutuyla ilgili olup bu basamağın keskinliği mezopor boyut dağılımının homojenliğini gösterir (Tanhaei *et al.* 2015). Şekil 4.9 incelendiğinde MMT'nin büküm noktasının keskinliğinin ZnO ilavesinden sonra azaldığı, dolayısıyla MMT'ye göre daha az uniform bir malzemenin olduğu söylenebilir.

Kılcal yoğunlaşma MMT için yaklaşık olarak $p/p^0 = 0,40$ değerinde başlarken, ZnO ve ZnO/MMT için bu değer daha düşük p/p^0 değerlerine kayarak yaklaşık 0,25'e düşmüştür. Bu sonuç, ZnO ilavesinden sonra MMT'nin por hacminin azaldığını ve MMT'deki mikroporların yıkılarak daha geniş boyutlu porların oluştuğunu ve bağlı olarak oluşan ZnO/MMT nanokompozitinin daha düşük yüzey alanına sahip olduğunu gösterir (Li *et al.* 2013; Koci *et al.* 2014). Bu durumun ZnO'in MMT tabakaları arasına yerleşmesi sonucunda gerçekleştiği söylenebilir.



Şekil 4.9. ZnO, MMT ve ZnO/MMT örneklerinin BJH por-boyut dağılımları

Örneklerin BJH yöntemiyle hesaplanan por-boyut dağılımları Şekil 4.9'da ve porozite özellikleri Çizelge 4.3'de görülmektedir. Şekil 4.9'dan ve Çizelge 4.3'den görüldüğü gibi, ZnO ilavesinden sonra MMT'nin ortalama por boyutu artmıştır. Böylece oluşan daha büyük hacimli mezoporoz yapının kütle transfer hızını artıracığından, katalizörün fotokatalitik aktivitesinde artış sağlayacağı söylenebilir.

Çizelge 4.3'den ZnO/MMT'nin spesifik yüzey alanının ZnO'e göre yaklaşık iki kat arttığı görülmektedir. Bu durumda ZnO/MMT'nin adsorplama yeteneğinin ZnO'e göre çok daha yüksek olması beklenen bir sonuçtur.

Çizelge 4.3. ZnO, MMT ve ZnO/MMT örneklerinin yüzey alanı ve porozite karakteristikleri

Örnek	ZnO	MMT	ZnO/MMT
Spesifik yüzey alanları (m ² /g)	38,22	279,28	70,54
Mikropor yüzey alanı (m ² /g)	1,9924	6,6703	-
Mezopor yüzey alanı (m ² /g)	32,45	285,55	84,98
Mikropor hacmi (cm ³ /g)	0,000816	0,000335	0,0000
BJH adsorpsiyon ortalama por yarıçapı (nm)	14.9646	3.1747	5.4505
BJH desorpsiyon ortalama por yarıçapı (nm)	14.7319	2.6296	4.2020
Total por hacmi (cm ³ /g)	0,217-0,277	0,416-0,428	0,213-0,228

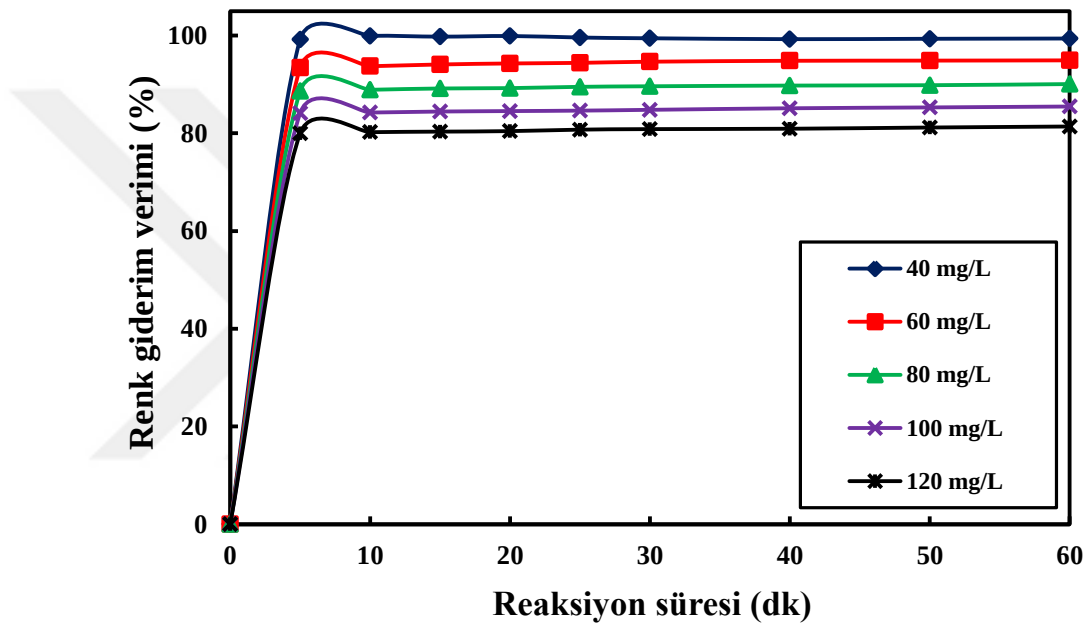
4.2. Fotokatalitik Prosesle DR54 Boyarmaddesinin Giderimi

Bu kısımda ilk olarak fotokatalitik degradasyon prosesi için optimum parametreler belirlenmeye çalışılmıştır. Optimum şartları belirlemek için, renk giderimi etkinliği üzerine başlangıç DR54 konsantrasyonu, ZnO/MMT nanokompozit miktarı, UV ışını türlerinin etkisi ve boya giderim etkinliği üzerine adsorpsiyon, fotoliz, fotokataliz gibi farklı proseslerin etkisi incelenerek karşılaştırma yapılmıştır.

4.2.1. Başlangıç boya (DR54) konsantrasyonunun etkisi

Fotokatalitik prosesle DR54 gideriminde başlangıç boya konsantrasyonunun etkisinin incelenmesinde katalizör olarak ZnO/MMT, UV ışın kaynağı olarak da UV-C kullanıldı. 40-120 mg/L arasında değişen boya başlangıç konsantrasyonları için farklı sürelerde deneyler yapıldı. Deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.10'da verildi. Grafikten görüldüğü gibi, 40 mg/L'lik başlangıç boya konsantrasyonu için bu prosesle 15 dk sonra boyanın hemen hemen tamamı (%99,38) uzaklaşırken, konsantrasyon 40

mg/L'den 120 mg/L'ye artırıldığında renk giderim etkinliğinin %81,38 değerine kadar azaldığı görüldü. Artan boya konsantrasyonu ile boya giderim etkinliğinde gözlenen azalma, boya çözeltisine giren fotonların yol mesafesinin kısılmasına ve buna bağlı olarak oluşan $\cdot\text{OH}$ radikali miktarındaki azalmaya atfedilebilir. Ayrıca, ZnO/MMT yüzeyine adsorplanmış ilave boya moleküllerinin varlığının da nanokompozitin fotokatalitik performansını etkilediği söylenebilir (Khataee *et al.* 2009).



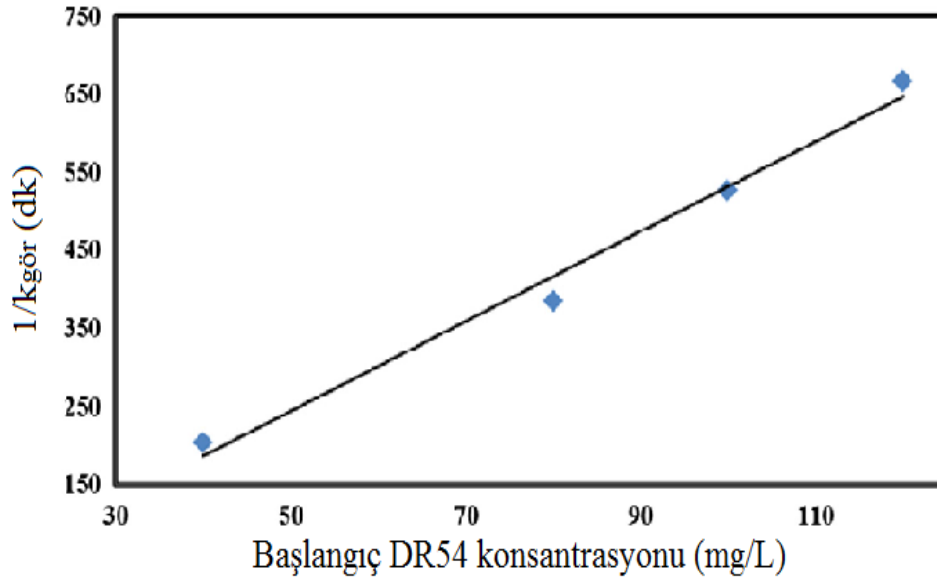
Şekil 4.10. UV-C radyasyonu altında boya çözeltisinin renk giderimi üzerine DR54 başlangıç konsantrasyonunun etkisi

*Deneysel koşullar: $[\text{ZnO/MMT}]_0 = 0,750 \text{ g/L}$

Fotokatalitik olarak renk giderimi üzerine başlangıç DR54 konsantrasyonunun etkisini incelemek ve heterojen katalitik yüzeyde meydana gelen reaksiyonun kinetik davranışını değerlendirmek için aşağıda verilen Langmuir-Hinshelwood(L-H) kinetik eşitliği kullanıldı (Daneshvar *et al.* 2008).

$$\frac{1}{k_{\text{gör}}} = \frac{1}{k_c k_{\text{ads}}} + \frac{C_0}{k_c} \quad (4.1)$$

Burada; C_0 , $k_{g\ddot{o}r}$, k_c ve k_{ads} sırasıyla başlangıç DR54 konsantrasyonu, gözlenen pseudo-first-order sabiti ($1/dk$), yüzey reaksiyonunun Langmuir-Hinshelwood hız sabiti ($mg/L dk$) ve adsorpsiyon hız sabitini (L/mg) göstermektedir. $k_{g\ddot{o}r}$ değeri, $\ln C_0/C$ 'nin reaksiyon süresine karşılık çizilen grafiğin eğiminden bulundu. Denklemin grafiği hesaplanan $1/k_{g\ddot{o}r}$ değerlerinin başlangıç boya konsantrasyonuna karşı çizilerek oluşturuldu ve Şekil 4.11'de verildi. Bu grafiğin denkleminde k_c ve k_{ads} değerleri 0,174 mg/L ve 0,133 mg/L olarak hesaplandı. Regresyon katsayısı 0,985 olarak bulundu. Bu değer, DR54'ün ZnO/MMT ile fotodegradasyonunun Langmuir-Hinshelwood denklemine yüksek uyum gösterdiğini ortaya koymaktadır.

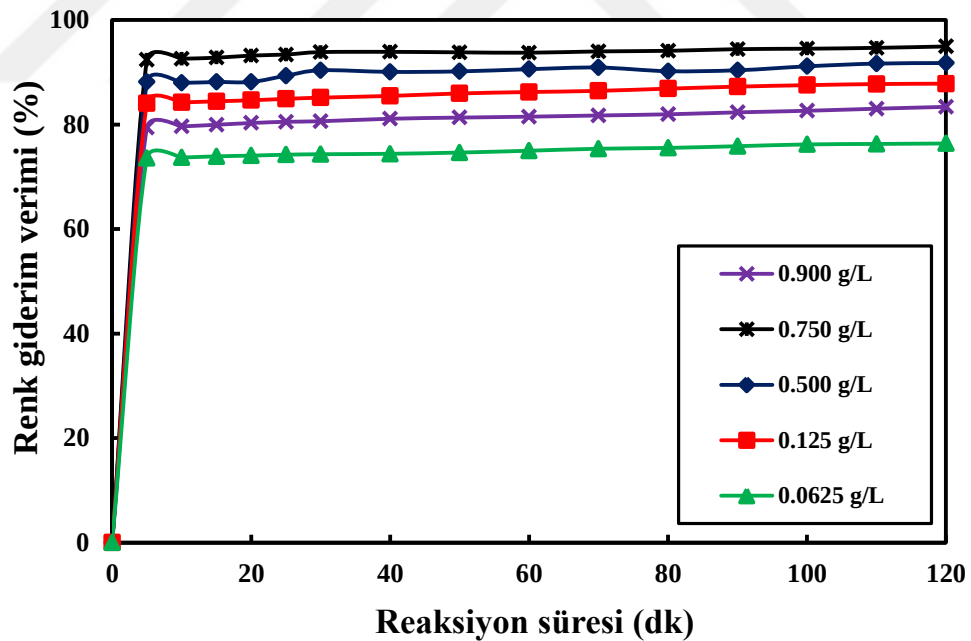


Şekil 4.11. Başlangıç DR54 konsantrasyonunun fonksiyonu olarak $1/k_{g\ddot{o}r}$ varyasyonları

Bu sonuçlar, ZnO/MMT nanokompozitini kullanarak DR54 çözeltisinin degradasyonunun gerçekleştirildiği prosesin ilk basamakta boyanın nanokompozit yüzeyinde adsorpsiyonu, ikinci basamakta ise boyanın $\bullet OH$ ile degradasyonu olmak üzere iki basamakta gerçekleştiğini göstermektedir.

4.2.2. Başlangıç ZnO/MMT katalizör konsantrasyonunun etkisi

DR54 giderimi üzerine başlangıç katalizör miktarının etkisi, UV-C ışın kaynağı altında, değişen ZnO/MMT katalizör miktarına bağlı olarak farklı süreler için çalışıldı ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.12’de verildi. ZnO/MMT konsantrasyonunun 0,0625 g/L’den 0,7500 g/L’ye çıkarılmasıyla renk giderim veriminin arttığı, ancak daha sonra bu verimin artan katalizör miktarıyla azaldığı görüldü. Renk giderim verimindeki artma, boya moleküllerinin ZnO/MMT yüzeyine adsorpsiyonu ve bağlı olarak reaktif radikallerin fotokatalitik olarak üretimi için artan aktif merkez sayısının sağlamış olduğu etkin degradasyon işlemi ile ilişkilendirilebilir (Kıranşan *et al.* 2015, Khataee *et al.* 2013). Daha sonra artan katalizör miktarının boya giderim etkinliğinde yol açtığı azalma, DR54-ZnO/MMT süspansiyon çözeltisinin opaklığındaki artışın UV ışık girişini baskılamasından kaynaklanabilir (Gad-Allah *et al.* 2009; Kıranşan *et al.* 2015).

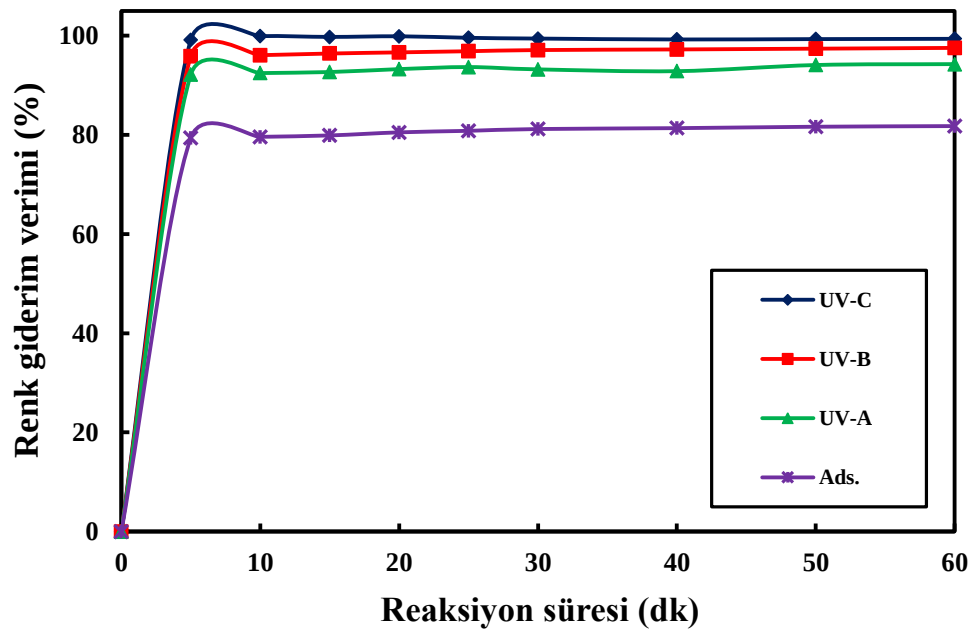


Şekil 4.12. UV-C radyasyonu altında katalizör miktarına bağlı olarak renk giderim etkinliğinin değişimi

*Deneysel koşullar: [DR54]₀=100 mg/L

4.2.3. UV ışın kaynağı türünün boya giderimi üzerine etkisi

Kullanılan UV-ışın kaynağına bağlı olarak renk giderim etkinliği incelendi ve renk giderim etkinliğinin radyasyonsuz $\text{UV-A} < \text{UV-B} < \text{UV-C}$ sırasına göre arttığı belirlendi (Şekil 4.13). Farklı UV ışınlarının kullanıldığı fotokatalitik proseste, ZnO/MMT katalizörü 0,750 g/L ve DR54 konsantrasyonunun 100 mg/L olarak alındı. Bu şartlarda yapılan deneylerde, 120 dakikalık reaksiyon sonunda UV-C ışını ile elde edilen renk giderim veriminin %99,38, UV-B ışını ile elde edilen renk giderim veriminin %97,55, UV-A ışını ile elde edilen renk giderim veriminin ise %94,27 olduğu görüldü. Fotokatalitik olarak en iyi renk giderim veriminin UV-C ışınının kullanılmasıyla elde edildiği anlaşıldı. UV ışınlarının kullanılmadığı DR54'ün ZnO/MMT katalizörü yüzeyine adsorpsiyonunda %81,77'lik renk giderim verimi elde edildi. UV-C kaynağından yayımlanan fotonların enerjisi UV-B ve UV-A ışınlarının enerjisinden daha yüksek olduğu için, bu ışın kaynağı altında daha fazla e^-/h^+ çiftleri oluşacak, buna bağlı olarak daha fazla reaktif radikal üretildiği için daha fazla boyanın giderimi ile sonuçlanacaktır. (Khataee *et al.* 2013).

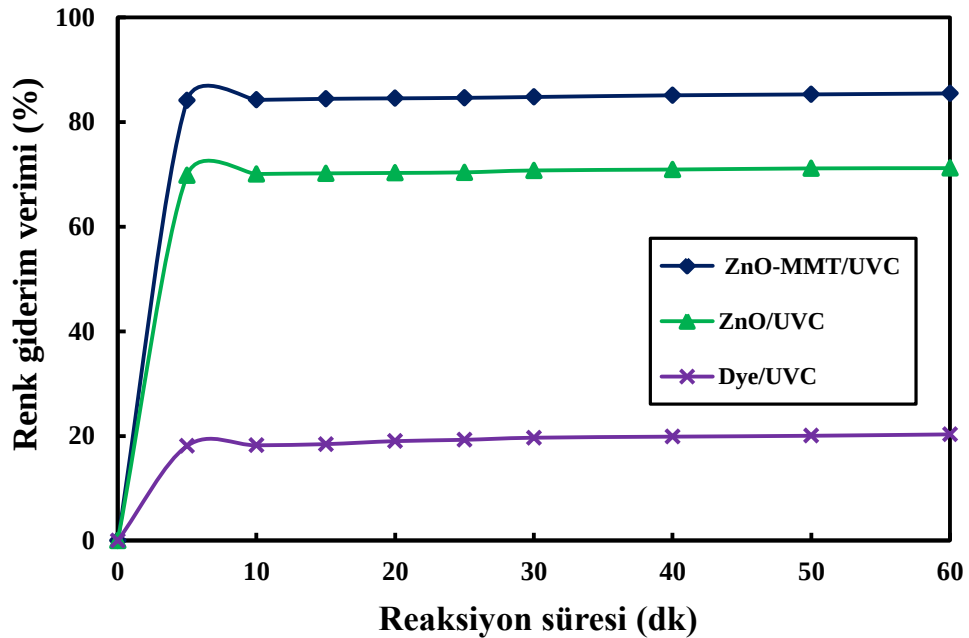


Şekil 4.13. DR 54'ün renk giderimi üzerine UV radyasyon bölgesinin etkisi

*Deneysel koşullar: $[\text{DR54}]_0 = 100 \text{ mg/L}$, and $[\text{Katalizör}]_0 = 0,750 \text{ g/L}$.

4.2.4. Fotokatalitik prosesle DR54 giderimi üzerine katalizörün etkisi

Fotokatalitik prosesle DR54 giderim etkinliği üzerine ZnO ve ZnO/MMT katalizörlerinin etkisini karşılaştırmak için UV-C ışın kaynağı altında, 0,750 g/L'lik katalizör konsantrasyonu ve 100 mg/L'lik başlangıç DR54 konsantrasyonu ile değişen sürelerde deneyler yapıldı. Bu deneyler fotokatalitik degradasyon üzerine katalizörün etkisini belirlemek için aynı şartlarda ve katalizörsüz olarak da yapıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.14'te verildi. Elde edilen sonuçlardan, en düşük renk giderim etkinliğine katalizör kullanılmadığı durumda, en yüksek renk giderim etkinliğine ise ZnO/MMT katalizörünün varlığında ulaşıldığı anlaşıldı (Şekil 4.13). Bu sonuç, bu prosesle kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkin role sahip olan radikallerin etkisini ve radikal üretiminde katalizör yüzeyine adsorpsiyonun önemini ortaya koymaktadır. Çalışma sonucunda UV-C ışın kaynağı altında, 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda, ZnO/MMT katalizörünün kullanıldığı durumda renk giderim veriminin %85,47 iken aynı şartlarda ZnO'nin kullanıldığı durumda %71,19 olarak gerçekleştiği görüldü.



Şekil 4.14. DR 54 çözeltisinden renk giderim etkinliği üzerine ZnO/MMT/UV-C, ZnO/UV-C ve UV-C'nin etkisi

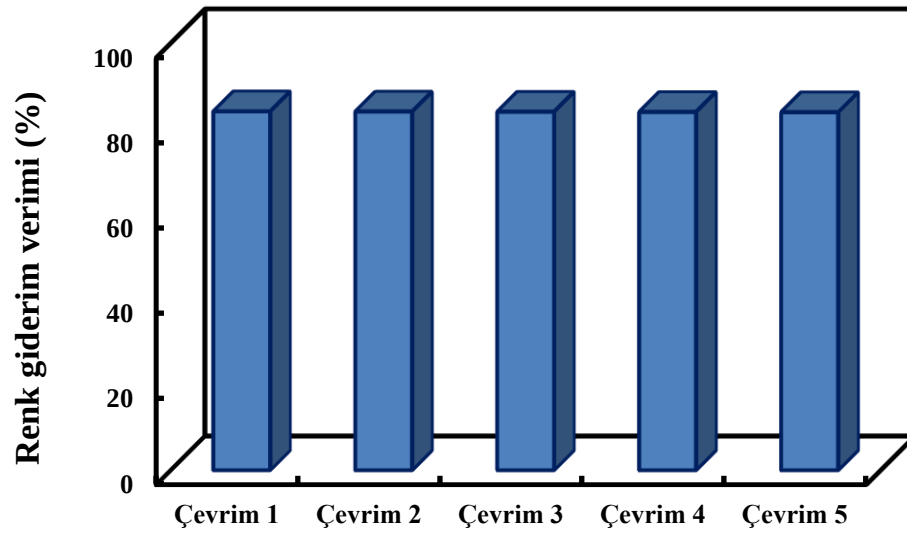
*DeneySEL koşullar: [DR54]₀=100 mg/L, [Katalizör]₀=0,750 g/L)

Bu verim, katalizörün ilave edilmediği, sadece UV-C ile DR54'ün degradasyonunun incelendiği deneylerde aynı süre sonunda %20,30'a kadar düştü. Bu sonuçlar şöyle açıklanabilir: ZnO'e göre ZnO/MMT'nin artan yüzeyi, hem H₂O/OH⁻ hem de DR54'ün fotokatalizörün yüzeyinde daha fazla adsorpsiyonunu sağlayacaktır. Fotokatalizör yüzeyinde adsorplanan H₂O/OH⁻ miktarındaki artma foto üretilen boşluklar (h⁺) ile reaksiyonlar üzerinden daha fazla reaktif radikalın üretilmesine ve adsorplanan boya miktarındaki artış da daha fazla reaktif radikalın üretilmesine yol açacak, bu da renk giderim etkinliğinde artışla sonuçlanacaktır (Kıranşan *et al.* 2015). Fotokatalitik proseste gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibi verilebilir:



4.2.5. Fotokatalitik prosesle DR54 gideriminde ZnO/MMT katalizörünün tekrar kullanılabilirliği

ZnO/MMT'nin tekrar kullanılabilirliğini test etmek için UV-C ışını altında nanokompozitin 0,750 g/L ve DR54 konsantrasyonunun 100 mg/L olduğu şartlarda yapılan bir seri deneylerden elde edilen sonuçlardan katalizörün iyi bir kimyasal stabiliteye sahip olduğu anlaşıldı. Katalizörün 5 kez kullanımdan sonra aktivitesinde sadece %0,18 azalma olduğu Şekil 4.15'de belirlendi.



Katalitik çalışma

Şekil 4.15. ZnO/MMT nanokompozitinin UV-C ışını altında DR54 ile fotokatalitik olarak tekrar kullanılabilirliği

*DeneySEL koşullar: $[DR54]_0 = 100 \text{ mg/L}$, $[Katalizör]_0 = 0,750 \text{ g/L}$

4.2.6. DR54 ile yapılan fotokatalitik çalışmaların (ANN-Artificial neural network) yapay sinir ağı ile modellenmesi.

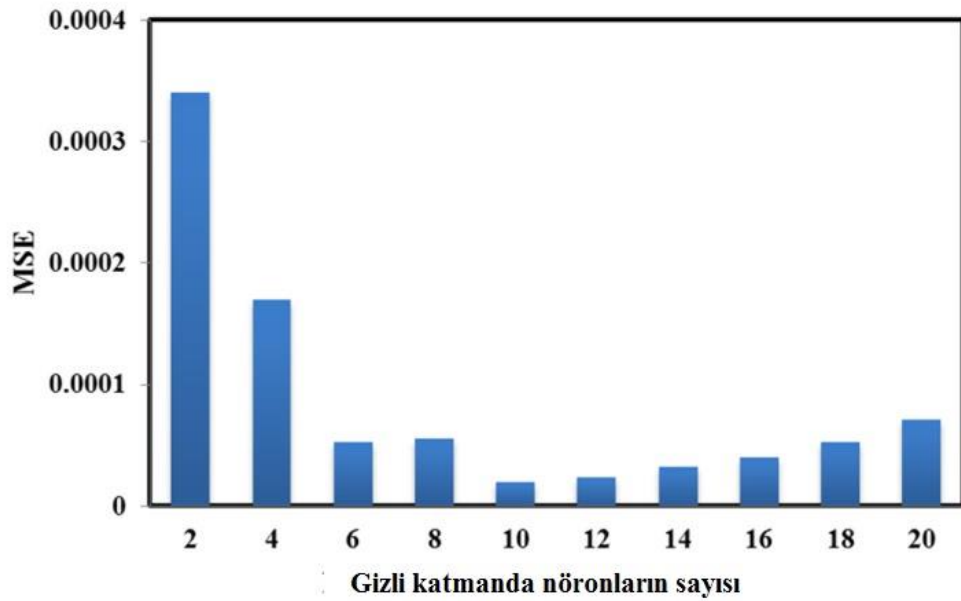
Karmaşık süreçleri modellemek için kapsamlı bir teknik olarak yapay sinir ağıları modeli (ANN), UV-C radyasyonu altında fotokatalitik bozunma sürecinin renk giderim etkinliği üzerine, DR54'ün başlangıç konsantrasyonu, nanokompozit miktarı ve radyasyon zamanı gibi etkileri tahmin etmek için kullanılmıştır. Bu çalışmada yapay sinir ağı (ANN) modeli girdi, gizli ve çıkış olmak üzere üç tabakadan oluşur. Katmanlar, her katmanın yapay sinir ağı (ANN) işlem ünitesi olarak nöronların sayısı ve nöron sinir ağı topolojilerinden oluşan tabakalar arasındaki transfer fonksiyonlarını oluşturur. Lineer transfer fonksiyonu gizli ve çıkış tabakaları kullanılmıştır. Giriş tabakalarında, radyasyon zamanı, nanokompozit miktarı ve DR54'ün başlangıç konsantrasyonundaki değişim sırasıyla, 5-120 dakika, 0,0625–0,9 g/L ve 40–120 mg/L olarak ve çıkış tabakalarında ise renk giderim etkinliğinin %73,58–99,92 arasında değiştiği belirlenmiştir. Bütün değerler 0,1-0,9 aralığında denklem 4.8' e göre normalize edilmiştir:

$$x_i = \frac{0.8(X_i - X_{\min})}{(X_{\max} - X_{\min})} + 0.1 \quad (4.8)$$

Burada x_i , X_i , $X_{\min}$ ve $X_{\max}$ sırasıyla normalize edilen değer, gerçek deneysel değer ve veri kümelerinin minimum ve maksimum gerçek deneysel değerleridir.

DR54 renk giderimi işleminin model uygun topografisinin saptanması için, topolojilerin bir serisi içinde, gizli tabakada bulunan nöronların sayısı 2 den 20'ye değiştirilerek kullanılmıştır. Ortalama kare hata testi (MSE), gizli katmandaki nöronlar ve ağ hatası arasındaki ilişkiyi araştırmak amacıyla yapıldı.

Şekil 4.16'da gösterilen sonuçlara göre; MSE (Ortalama kare hata testi) gizli nöron boyutları arttıkça azalır ve sonra gizli nöron sayısı 10'dan fazla olduğunda yine azalmıştır. Bu duruma göre, giriş, gizli ve çıkış katmanlarının sayısının optimum değerleri sırasıyla, 5, 10 ve 1, olarak DR54 giderim işleminin modeline uygun optimum topografya olarak seçilmiştir. Bağlantı ağırlıklarının kurulumu ve optimum yapay sinir ağı (ANN) topoğrafyanın neden olduğu kaymalar Çizelge 4.4'de listelenmiştir.



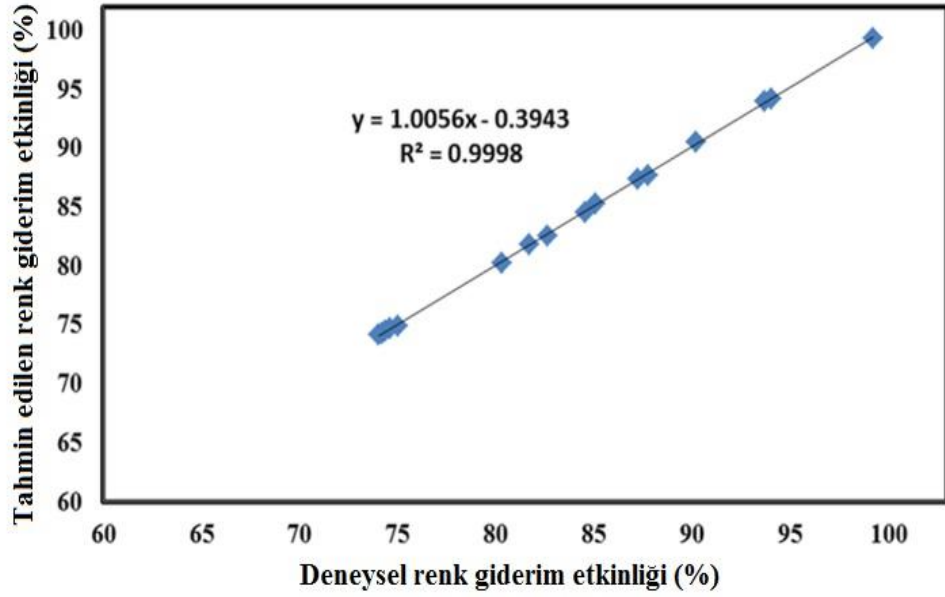
Şekil 4.16. Gizli tabakadaki nöronların sayısına karşı ortalama kare hata değerinin ilişkisi

Formüle yapay sinir ağı modeli, ayarlanmış renk giderme testinin model tahmin değerleri ile uygun deneylerden elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak geçerliliği için test edilmiştir. Bu değerler arasındaki karşılaştırma Şekil 4.16’da gösterilmiştir. Elde edilen korelasyon katsayısı değerine göre (R^2) kabul edilen aralıklar dahilinde deneysel verilerin öngörüsünde yapay sinir ağı (ANN) modelinin iyi performans gösterdiği anlaşılmıştır. Renk giderme verimliliği (%) üzerine DR54’ün başlangıç konsantrasyonu, UV-C radyasyon zamanı ve ZnO/MMT oranının nispi etkisi, denklem 4.9 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$I_j = \frac{\sum_{m=1}^{m=N_h} ((|W_{jm}^{ih}| / \sum_{k=1}^{k=N_i} |W_{km}^{ih}|) \times |W_{mn}^{ho}|)}{\sum_{k=1}^{k=N_i} \{ \sum_{m=1}^{m=N_h} ((|W_{jm}^{ih}| / \sum_{k=1}^{k=N_i} |W_{km}^{ih}|) \times |W_{mn}^{ho}|) \}} \quad (4.9)$$

Burada, W, N ve I_j sırasıyla, bağlantı ağırlığı, nöronların sayısı ve renk giderimi verimliliği üzerinde j_{th} giriş değişkenidir, 'k', 'm' ve 'n' indisleri ise sırasıyla giriş, gizli

ve çıkış nöronlarına karşılık gelirken 'i', 'h' ve 'o', indisleri ise sırasıyla giriş, gizli ve çıkış katmanlarına karşılık gelmektedir. DR54'ün giderim verimliliği üzerine elde edilen sonuçlar, ZnO/MMT oranının, UV-C radyasyonu süresinin ve başlangıç konsantrasyonunun sırasıyla 49,21- 21,01 ve 29,78 % olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.17. Renk giderim etkinliği için deneysel sonuçlara karşılık tahmin edilen sonuçlar

Çizelge 4.4. Yapısal ağırlıkları optimize edilen ANN matrisleri

Giriş ve gizli tabakalar arasında ağırlık ve kayma				
Gizli tabakanın nöronları	Değişken			Kayma
	ZnO/MMT oranı	UVradyasyon zamanı	DR54'ün başlangıç konsantrasyonu	
1	1.2985	1.5312	1.3424	3.6598
2	2.216	0.5766	3.9096	1.803
3	2.7334	0.65166	1.252	2.3063
4	0.098635	1.9964	0.55546	1.8075
5	2.3875	1.1643	1.9046	1.3888
6	0.84627	1.3953	2.4171	0.71036
7	0.559	0.32624	1.3131	1.1461
8	4.9932	0.18984	1.9427	4.1124
9	4.5481	0.78314	0.99988	5.9675
10	2.7109	1.4352	1.7251	2.9187

Gizli ve çıkış tabakaları arasında ağırlık ve kayma		
Gizli tabakanın nöronları	Ağırlık	Kayma
1	0.27442	2.4879
2	0.4651	
3	0.38144	
4	0.23946	
5	0.22111	
6	0.42797	
7	2.1344	
8	1.548	
9	3.4744	
10	0.8931	

4.3. Fotokatalitik Ozonlama Prosesi ile DR54 Boyarmaddesinin Giderimi

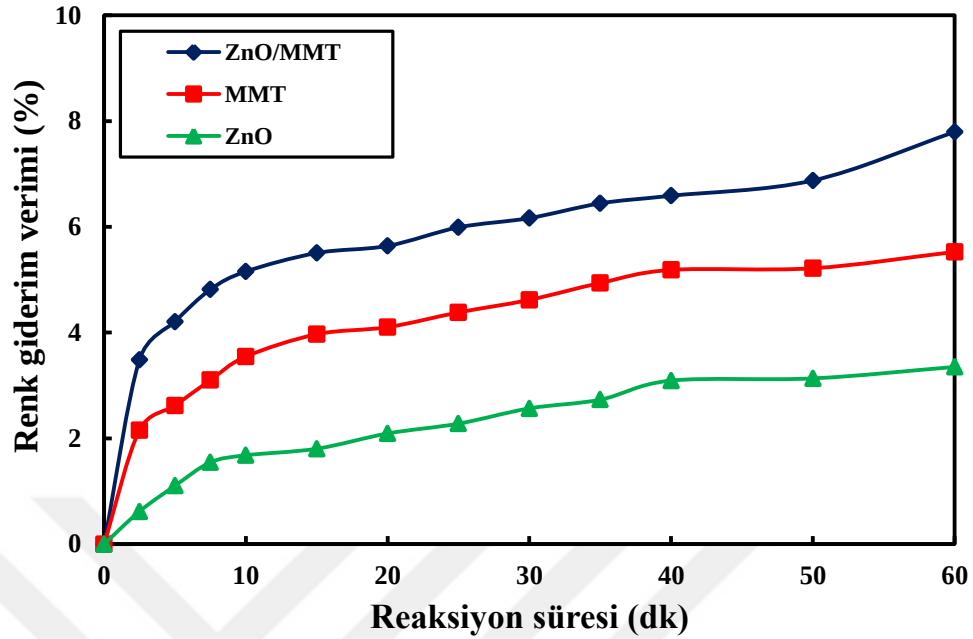
DR54 ile yapılan çalışmaların ikinci kısmında fotokatalitik ozonlama deneyleri çalışıldı. Bu prosesin diğer proseslere göre etkinliğini ortaya koymak için farklı prosesler kullanılarak DR54'ün aynı şartlarda giderimi çalışıldı. Elde edilen sonuçlara göre fotokatalitik ozonlama prosesinin diğer proseslerle karşılaştırması yapıldı. Daha sonra bu prosese etki eden diğer parametreler tartışıldı.

4.3.1. DR54'ün giderimi üzerine farklı proseslerin etkisi

Bu amaçla adsorpsiyon, fotoliz, fotokataliz, katalitik ozonlama, fotokatalitik ozonlama gibi prosesler kullanılarak DR54 giderimi çalışıldı. Ayrıca, bu proseslerde ZnO ve ZnO/MMT'nin katalitik etkinliği karşılaştırıldı.

4.3.1.a. Adsorpsiyon prosesi ile DR54 giderimi

Ham kil, ZnO nanopartikülleri ve ZnO/MMT nanokompozitinin boya adsorpsiyon kapasitesini değerlendirmek için yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.18'de verildi. Deneylerde, adsorbent miktarı 5 mg/L, başlangıç boya konsantrasyonu 100 mg/L olarak alındı. Grafikten ZnO/MMT nanokompozitinin daha büyük spesifik yüzey alanına ve daha fazla por hacmine sahip olmasından dolayı ZnO nanopartiküllerine kıyasla daha fazla boya adsorpladığı görülmektedir (Khataee *et al.* 2013). Heterojen katalitik reaksiyonlarda katalizör yüzeyinde boyanın adsorpsiyonunun önemli bir basamak olduğu bilinmektedir. Buna göre ZnO/MMT nanokompozitinin daha yüksek spesifik yüzey alanına sahip olmasından dolayı bu durum beklenen bir sonuçtur (Khataee *et al.* 2013).



Şekil 4.18. DR54'ün MMT, ZnO nanopartikülleri ve ZnO/MMT nanokompozit yüzeyine adsorplanma kapasitesinin reaksiyon süresiyle değişimi

*DeneySEL koşullar: [DR54]₀= 100 mg/L, ve [adsorbent]₀= 5 mg/L

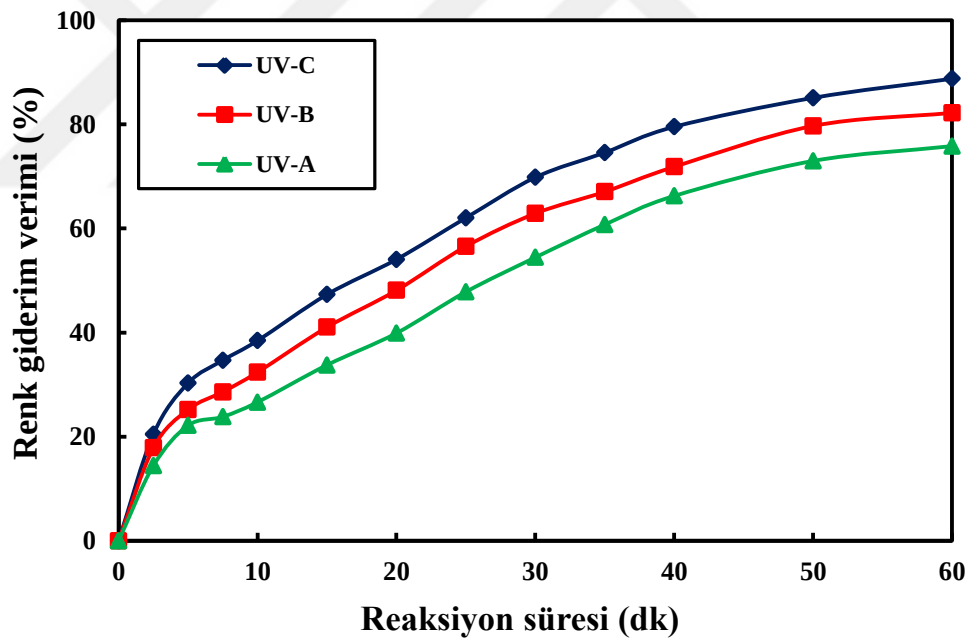
MMT ham kilinin ZnO/MMT nanokompozitine göre daha yüksek spesifik yüzey alanına sahip olmasına rağmen DR54 için adsorpsiyon kapasitesinin daha düşük olduğu görülmektedir. Hidroksil gruplarıyla örtülü olan ZnO çözeltinin pH değerine bağlı olarak ayrışır veya protonlanır (Nawrocki 2013). ZnO'nin pH_{zpc} değeri 9,20 civarındadır (Zhai *et al.* 2010). Böylece MMT yüzeyinde immobilize olmuş ZnO nanopartiküllerinin yüzeyi aşağıdaki eşitlikte gösterildiği gibi nötral pH değerinde pozitif yüklü olduğu belirtilmiştir (Zhai *et al.* 2010).



Bu durumda polar bir molekül olan DR54 molekülünün MMT yüzeyinde immobilize olmuş pozitif yüklü ZnO nanopartikülleriyle güçlü etkileşime girerek yüksek oranda adsorplanabileceğini söylemek mümkündür.

4.3.1.b. UV Işın kaynağının DR54 giderimi üzerine etkisi

DR54'ün fotokatalitik ozonlama deneyleri 10 mg/L'lik sabit ozon gazı konsantrasyonunda, ZnO/MMT (5,0 mg/L) katalizörü kullanılarak UV-A (315-400 nm), UV-B (288-315 nm) ve UV-C (200-280 nm) ışın kaynakları beraberliğinde gerçekleştirildi ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.19'da verildi. Sonuçlardan yüksek enerjili UV-C ışınlarının daha etkili olduğu ve sıralamanın UV-C >UV-B >UV-A şeklinde olduğu görüldü. Bu sonuç şu şekilde yorumlanabilir. UV-C ışınının foton enerjisi UV-A ve UV-B'den daha yüksek olduğundan UV-C ışını ile üretilen e^-/h^+ çiftlerinin sayısı daha fazla olacaktır. Bu durum üretilen radikal miktarında artışa sebep olacağından yüksek renk giderimi ile sonuçlanacaktır (Zou and Zhu 2008).



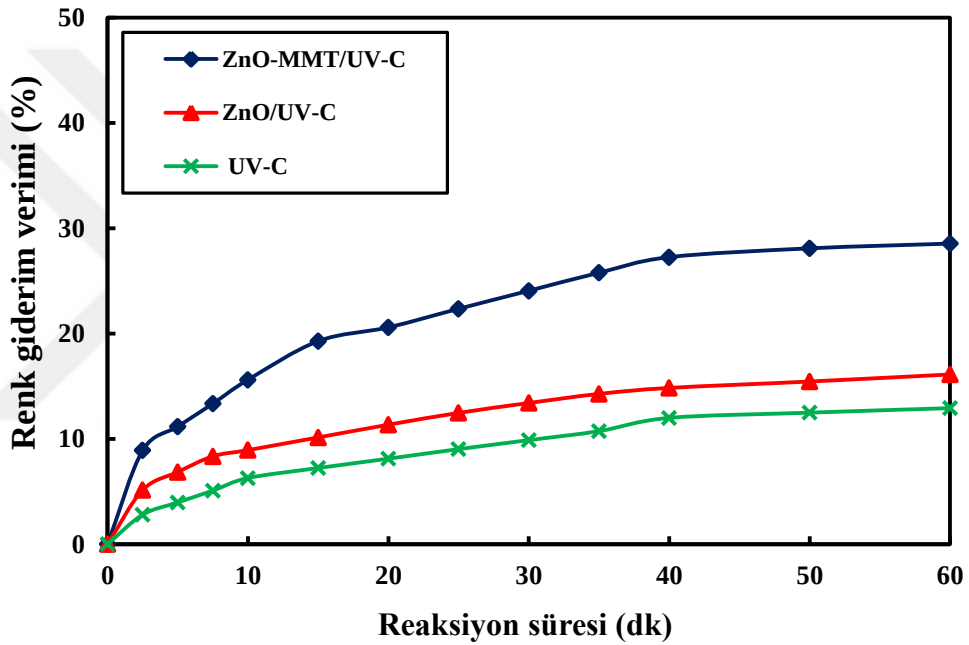
Şekil 4.19. DR54'ün fotokatalitik ozonlaması üzerine UV ışın kaynağının etkisi

*DeneySEL koşullar: [DR54]₀= 100 mg/L, [ZnO/MMT]₀= 5,0 mg/L ve [O₃]₀= 10 mg/L

4.3.1.c. DR54 giderimi üzerine fotoliz ve fotokataliz proseslerinin etkisi

DR54 dispers boyasının sulu çözeltisinin UV-C radyasyonu altında degradasyonu üzerine ZnO ve ZnO/MMT katalizörlerinin etkisi incelendi(Şekil 4.20). Boyanın direk

olarak fotolizinde 60 dakika sonunda %12,91'lik giderime ulaşılırken aynı sürede ZnO, ZnO/MMT katalizörlerinin varlığında sırasıyla %16,11 ve %28,54'lük giderime ulaşıldığı belirlendi. Bilindiği gibi UV-C ışınları tek başına hidroksil radikali oluşturmazlar (Moussavi *et al.* 2014). Bu durumda DR54'ün fotolizinin 4.11'de gösterildiği gibi gerçekleştiği rapor edilmiştir.



Şekil 4.20. DR54'ün UV-C radyasyonu altında ZnO nanopartikülleri ve ZnO/MMT nanokompoziti varlığında fotolitik ve fotokatalitik renk giderimi

*DeneySEL koşullar: [DR54]₀= 100 mg/L, [Katalizör]= 5,0 mg/L, pH= 6,6

Elde edilen sonuçlardan ZnO/MMT nanokompozitinin ZnO nanopartiküllerine kıyasla daha yüksek fotokatalitik aktivite gösterdiği anlaşıldı. Bu sonuç iki katalizörün band gap değeri ile açıklanabilir. Fatimah ve grubu tarafından ZnO/MMT nanokompozitinin ZnO nanopartiküllerine göre bir miktar daha yüksek band gap enerjisine sahip olduğu rapor edilmektedir (Fatimah *et al.* 2011). Bu durum partikülün kuşatılma etkisinden kaynaklanabilir. Bir başka deyişle MMT yüzeyine immobilize olmuş ZnO partiküllerinin boyutunun saf ZnO nano partiküllerine göre daha küçük olması band gap enerjisinde

artışa yol açacaktır. ZnO partiküllerinin boyut dağılımının saf ZnO'ye kıyasla ZnO/MMT nanokompozitinde daha küçük olduğu daha önce ifade edilmişti (Şekil 4.4). Böylece, ZnO ile karşılaştırıldığında ZnO/MMT nanokompozitinin yüksek bant aralığına sahip olması, üretilen e^-/h^+ çiftlerinin rekombinasyonunu baskılayarak renk giderim etkinliğinde artışa yol açacağı söylenebilir (Khataee *et al.* 2013).

4.3.1.d. Katalitik ozonlama prosesi (ZnO-MMT/O₃) ile DR54 giderimi

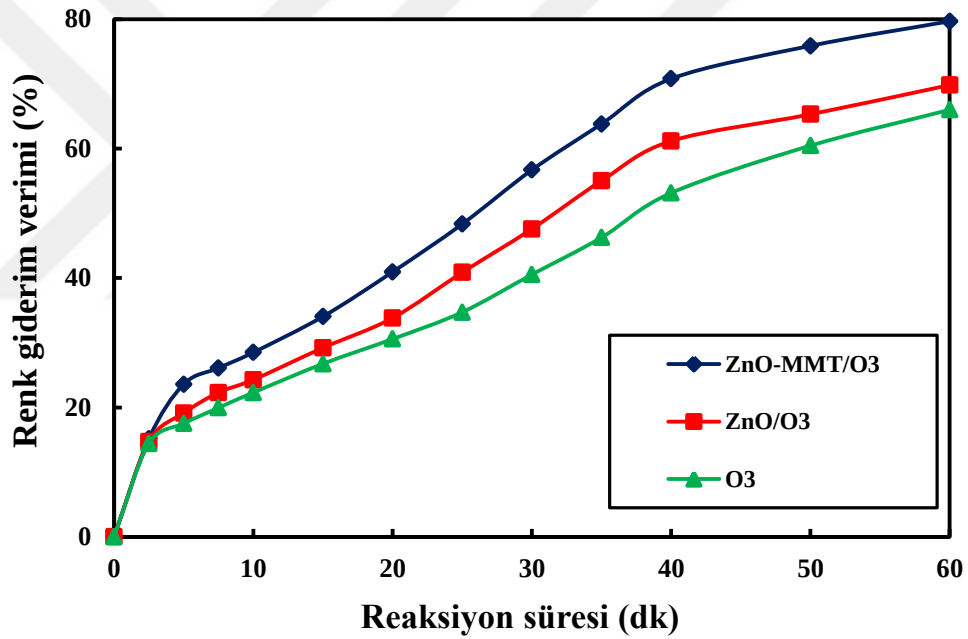
Ozonlama yöntemiyle sulu çözeltilerden DR54 gideriminde katalizör etkisini incelemek için deneyler katalizörsüz ve ZnO ve ZnO/MMT katalizörleri beraberliğinde yapıldı, sonuçlar karşılaştırıldı. Deneylerde reaktöre ozon giriş konsantrasyonu 10 mg/L, DR54 başlangıç konsantrasyonu 100 mg/L olarak alındı ve doğal pH'ta (6,06) çalışıldı. Sonuçlar Şekil 4.21'de verildi. Yalnızca ozonla yapılan çalışmada 60 dakikalık reaksiyon süresinde %65,98 lik renk gideriminin gerçekleştiği görüldü.

Sudaki ozon reaksiyonları doğrudan veya dolaylı olarak gerçekleşen reaksiyonlardır (Zou and Zhu 2008). Doğrudan reaksiyonlarda ozon molekülü, direk olarak kirletici molekül veya ortamdaki serbest radikallerin birisiyle seçimli olarak reaksiyon verirken, indirekt reaksiyonlarda ozonun dekompozisyonundan veya diğer ozon reaksiyonlarından hidroksil radikallerinin oluştuğu rapor edilmektedir (Fathinia *et al.* 2015). Asidik veya nötral şartlarda ozonun doğrudan reaksiyonları büyük önem arz etmektedir (Agustina *et al.* 2005). Bu durumda ozon elektrofilik özellik göstererek elektronca yoğun merkezlere doğrudan saldırır. DR54'de aromatik halka ve N=N çift bağı ozon moleküllerinin elektrofilik saldırısı için elektronca zengin aktif merkezdir (Hammad Khan and Yung 2008). Bu çalışmadaki çözeltinin pH değerine göre ozonlama ile DR54'ün uzaklaştırılması, ozon moleküllerinin DR54'deki N=N çift bağına veya aromatik halkalara doğrudan saldırısıyla gerçekleştiği söylenebilir.

Ortamda heterojen bir katalizör mevcut olduğunda ozonun dekompozisyonu dolayısıyla hidroksil radikali üretimi artar bu da organik kirleticilerin degradasyonunu artırır

(Gottschalk *et al.* 2009). Heterojen katalizlenmiş ozonasyon reaksiyonlarında üç muhtemel mekanizma vardır:

- a) Ozonun aktif radikal türlerin oluşumuna yol açan katalizör yüzeyindeki adsorpsiyonu, daha sonra sulu fazda kirleticilerle reaksiyonu
- b) Kirleticilerin katalizör yüzeyindeki adsorpsiyonu ve bunu müteakiben çözünmüş moleküler haldeki ozonla reaksiyonu
- c) Hem ozon hem de kirleticinin katalizör yüzeyinde adsorpsiyonu ve arkasından adsorplanmış fazda direk veya indirek yolla bunların reaksiyonu.



Şekil 4.21. DR54'ün ZnO nanopartikülleri ve ZnO/MMT nanokompozitinin varlığında katalitik ozonlanması

*DeneySEL koşullar: $[DR54]_0 = 100$ mg/L, $[Katalizör] = 5,0$ mg/L, pH= 6,6, and $[O_3]_0 = 10$ mg/L.

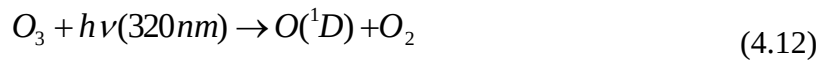
Grafikten görüldüğü gibi, dekolorizasyon etkinliği 60 dakikalık reaksiyon süresi sonunda ZnO nanopartikülleri ve ZnO/MMT nanokompoziti için sırasıyla %69,80 ve %79,67 olarak gerçekleşti. Katalizörün adsorpsiyon kapasitesi ve sonuçlanan renk giderim etkinliği boya gideriminin katalizör yüzeyinde boyanın adsorpsiyonu arttıkça boya gideriminin arttığını ortaya koymaktadır. Katalizörün adsorpsiyon etkinliği ve katalizör yüzeyinde boya adsorpsiyonu arttıkça renk giderim etkinliğinin artması

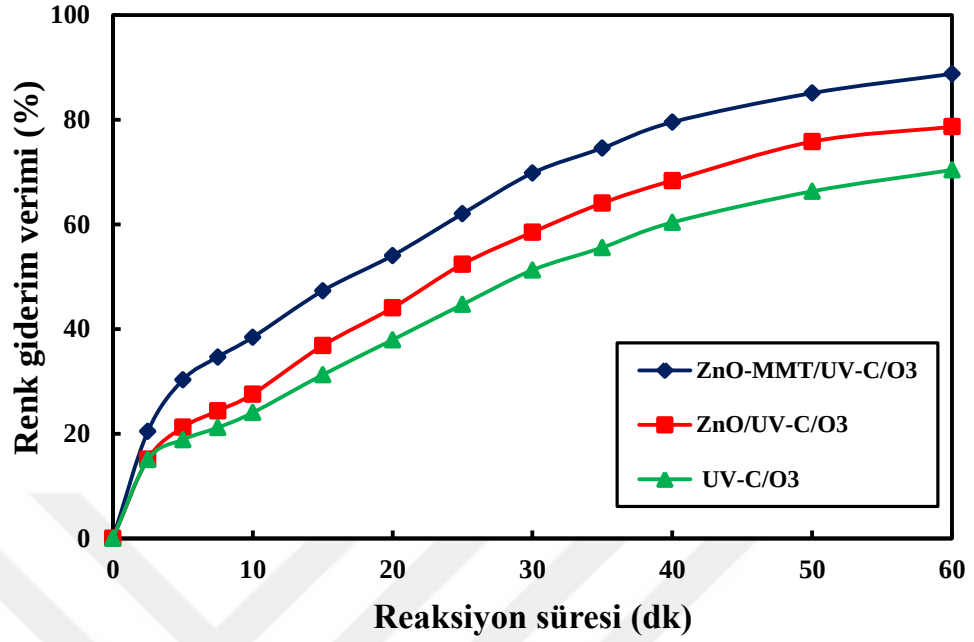
DR54'ün katalitik ozonlama renk giderimi reaksiyonunun yukarıda sözü edilen mekanizmalardan ikincisi veya üçüncüsü ile gerçekleştiğini doğrulamaktadır. Yani, ya adsorplanmış boya molekülleri çözünmüş moleküler ozonla reaksiyon verir veya katalizör yüzeyinde adsorplanmış hem boya hem de ozon molekülleri adsorplanmış fazda reaksiyon verir. Ayrıca daha önce ifade edildiği gibi, pH 6,6'da ZnO/MMT nanokompoziti pozitif yüklüdür ve elektrofilik ozon molekülleri ZnO/MMT nanopartikülleriyle güçlü etkileşim yapamazlar. Oysa polar boya molekülleri nanopartiküllerin yüzeyinde adsorplanabilir. Bu da ZnO/MMT nanokompoziti mevcudiyetinde DR54'ün katalitik ozonasyon reaksiyonu için ikinci mekanizmanın daha uygun olacağını göstermektedir.

4.3.1.e. Fotokatalitik ozonlama prosesi ile DR54 giderimi

100 mg/L başlangıç konsantrasyonundaki DR54'ün fotokatalitik ozonasyonu 5 mg/L'lik ZnO nanopartikülleri (ZnO/UV-C/O₃) ve ZnO/MMT nanokompoziti (ZnO/MMT/UV-C/O₃) kullanılarak gerçekleştirildi ve sonuçlar foto ozonasyonla (UV-C/O₃) karşılaştırıldı ve sonuçlar Şekil 4.22'de verildi.

320 nm dalga boyunun altındaki UV radyasyonu ozon molekülleri tarafından adsorplanır ve bu olay sonucunda ozon degradasyona uğrayarak atomik oksijen oluşur (Cernigoj *et al.* 2007). Denklem 4.13'de gösterilen reaksiyonlar gereğince; atomik oksijenin suyla reaksiyon vermesi sonucu hidrojen peroksit oluşur bunu takip eden reaksiyonlarla yeni reaktif türler oluşur ve organik kirleticilerin degradasyonu artar.





Şekil 4.22. DR54'ün ZnO nanopartiküllerinin ve ZnO/MMT nanokompozitinin varlığında fotokatalitik ozonlaması

* DeneySEL koşullar: [DR54]₀= 100 mg/L, [Katalizör]= 5,0 mg/L, pH= 6,6, and [O₃]₀= 10 mg/L.

Şekil 4.22'den görüldüğü gibi, ZnO/MMT nanokompoziti kullanılarak yapılan fotokatalitik ozonlama prosesinde en yüksek renk giderimi (60 dakika sonra %88,75) sağlandı. Fotokataliz ve ozonlama işlemleri bir arada gerçekleştirildiği zaman iki prosesin sinerjik etkisiyle daha fazla hidroksil radikali üretilir (Fathinia *et al.* 2014; Zou and Zhu 2008). Fotokataliz ve ozonasyon prosesi arasındaki sinerjik etki şu şekilde açıklanabilir. UV radyasyonu altında, 4.16'da verilen reaksiyon gereğince, ZnO nanopartikülleri band gap değerinin yüksek enerjili fotonların absorpsiyonu sonucu e^-/h^+ oluşumuna yol açmaktadır.



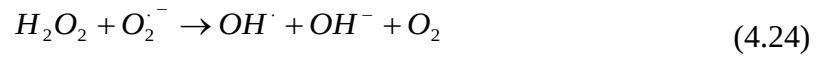
Ozon molekülleri ZnO'in iletkenlik bandından foto üretilmiş elektronlara tutunabilir ve ozonit(O₃•⁻) radikalleri oluşur (Fathinia *et al.* 2015). Bu reaksiyonun hız sabiti $3.6 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olup son derece hızlı bir reaksiyondur (Rodriguez *et al.* 2013).



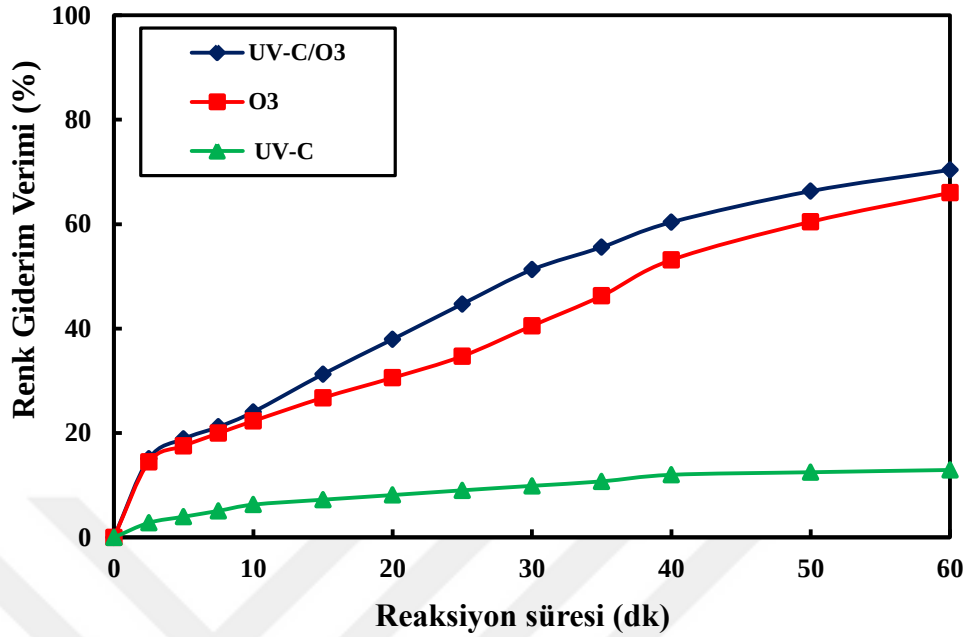
Reaksiyon 4.18’de gösterildiği gibi oluşan ozonit radikalleri hızlıca çözeltide mevcut olan H^+ katyonlarıyla reaksiyon vererek $HO_3^{\cdot}$ radikallerini bu da $OH^{\cdot}$ radikallerini oluşturur (Rodriguez *et al.* 2013).



Aynı şekilde foto üretilmiş elektronlar da çözünmüş oksijene bağlanarak süperoksit anyonunu ($O_2^{\cdot-}$) oluşturur, bunu müteakiben eşitlik 4.20-4.25’de gösterilen reaksiyonların üzerinden kirleticilerin degradasyonunu iyileştiren hidroksil radikallerinin oluşumu gerçekleşir (Fathinia *et al.* 2014).



Şunu belirtmek gerekirse, yalnız ozonlama veya yalnız fotolizle kıyaslandığında foto-ozonlama prosesinde daha fazla hidroksil radikali oluşabilir. Bu da fotolize kıyasla foto-ozonlama prosesi esnasında daha yüksek miktarda boya giderimi ile sonuçlanmaktadır (Şekil 4.23).



Şekil 4.23. DR54'ün fotoliz, ozonlama ve foto-ozonlama prosesleriyle giderim veriminin reaksiyon süresiyle değişimi

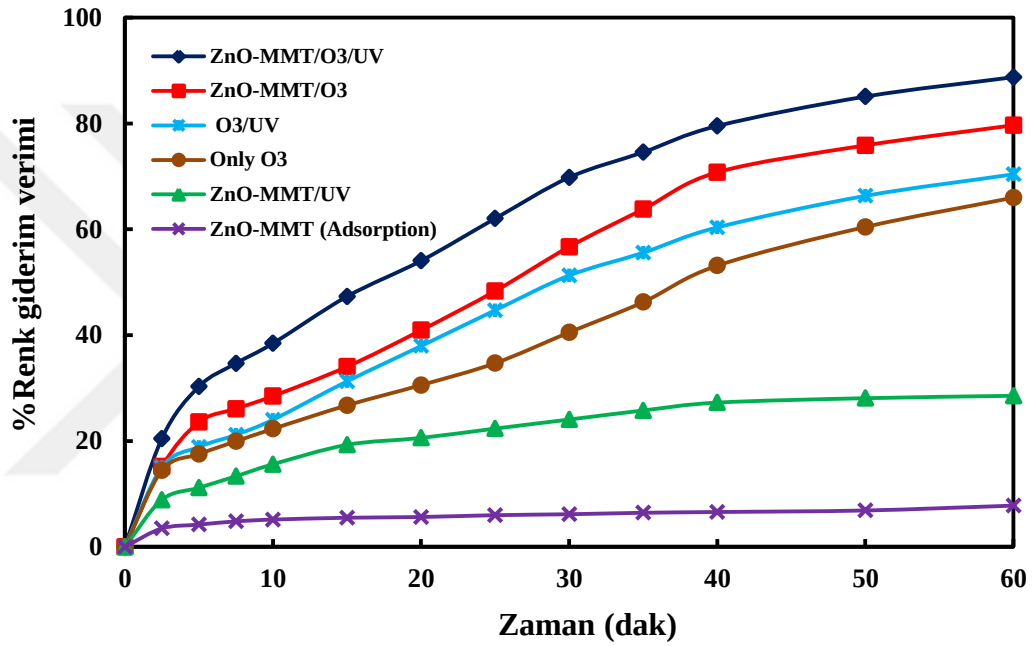
*DeneySEL koşullar: $[DR54]_0 = 100 \text{ mg/L}$, $[O_3]_0 = 10 \text{ mg/L}$, ve $pH=6,6$

4.3.1.f. Farklı oksidasyon prosesleri ile sulu çözeltilerden DR54 gideriminin karşılaştırılması

Dispers red 54(DR54) giderimi üzerine farklı proseslerin etkisini çalışmak için başlangıç boya konsantrasyonu 100 mg/L , katalizör konsantrasyonu 5 mg/L ve reaktöre giren ozon konsantrasyonu 10 mg/L olarak alındı. Doğal pH'ta yapılan bu çalışmadan elde edilen sonuçlar Şekil 4.24'te verildi.

ZnO/MMT nanokompozitinin ham MMT ve ZnO nanopartiküllerine kıyasla daha yüksek aktivite sergilediği daha önce belirlmişti. Şekil 4.24'den görüleceği gibi, yalnız adsorpsiyonla DR54 giderimi 60 dakika sonunda %7,79 değerinde iken, direkt fotolizle %12,91 olarak gerçekleşti. Bu değerler adsorpsiyon ve fotolizin fotokatalitik-ozonlama prosesinde önemli bir katkı sağlamadığını ortaya koymaktadır. UV-C radyasyonu altında ZnO/MMT nanokompozitinin varlığının giderim etkinliğini 60 dakika sonra %28,54'e artırdığı belirlendi. Burada renk giderimi, immobilize olmuş ZnO tarafından foto üretilen e^-/h^+ çiftleri ve bunların da fotokatalitik oksidasyon prosesleri üzerinden

hidroksil radikallerini oluşturması sonucu gerçekleşmektedir. Yalnız ozonlama prosesi sonucunda renk giderimi 60 dakika sonra %65,98 olarak gerçekleşti. Bu değer, aynı şartlarda yapılan fotokatalitik oksidasyon prosesine önemli derecede yüksek bir değerdir. Bütün bu sonuçlardan ve UV-C ve ZnO/MMT nanokompoziti beraberliğinde ozonlama prosesinin renk giderim etkinliğinde fazla artışa yol amamasından DR54 gideriminin başlıca ozonlama prosesi ile gerçekleştiği anlaşılmaktadır.



şekil 4.24. Farklı prosesleri kullanarak DR54 gideriminin reaksiyon süresiyle değişimi

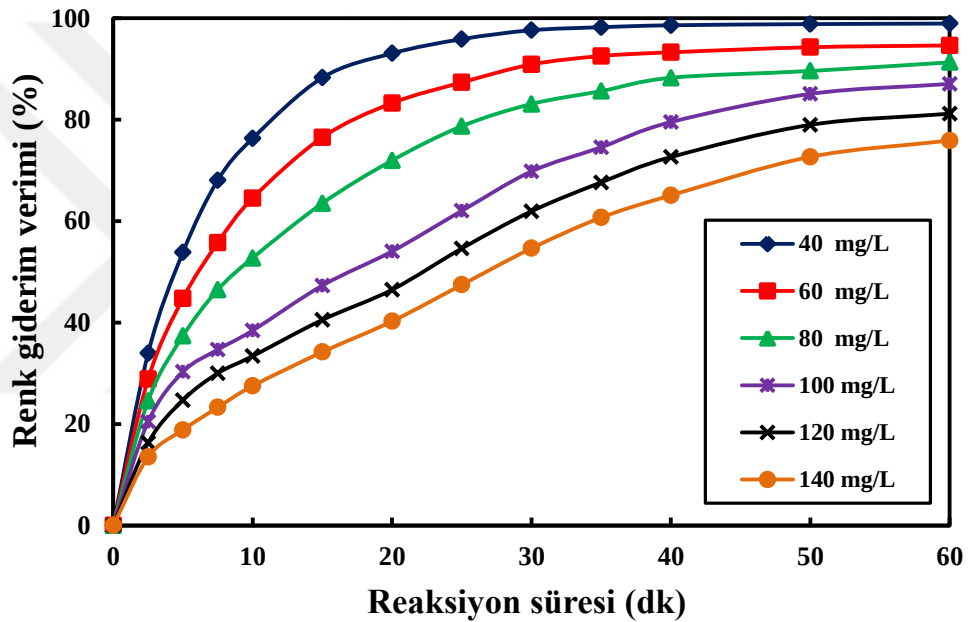
*Deneysel koşullar: $[DR54]_0 = 100 \text{ mg/L}$, $[ZnO/MMT] = 5,0 \text{ mg/L}$, $[O_3]_0 = 10 \text{ mg/L}$, ve $pH = 6,6$

4.3.2. Fotokatalitik ozonlama prosesine etki eden parametreler

DR54'n, ZnO/MMT ile fotokatalitik ozonlama prosesindeki optimum koşulları belirlemek için, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, ZnO/MMT nanokompozit konsantrasyonu, ozon gazı konsantrasyonu, başlangıç pH'ı gibi parametrelerin etkisi incelendi. Fotokatalitik ozonlama prosesi üzerine çeşitli inorganik ve organik tuzların etkisi çalışıldı, bu prosesle DR54 gideriminde ZnO/MMT katalizörünün tekrar kullanılabilirliği belirlendi.

4.3.2.a. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi

DR54'ün fotokatalitik ozonlama prosesi ile giderimi üzerine başlangıç DR54 konsantrasyonunun etkisi UV-C ışın kaynağı altında, 5,0 mg/L'lik ZnO/MMT konsantrasyonu ile 10 mg/L'lik ozon gaz akış hızında, doğal pH'ta (6,6) ve 40-120 mg/L aralığında değişen başlangıç boya konsantrasyonları için çalışıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.25'de verildi.



Şekil 4.25. DR54'ün fotokatalitik ozonlamasında başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi

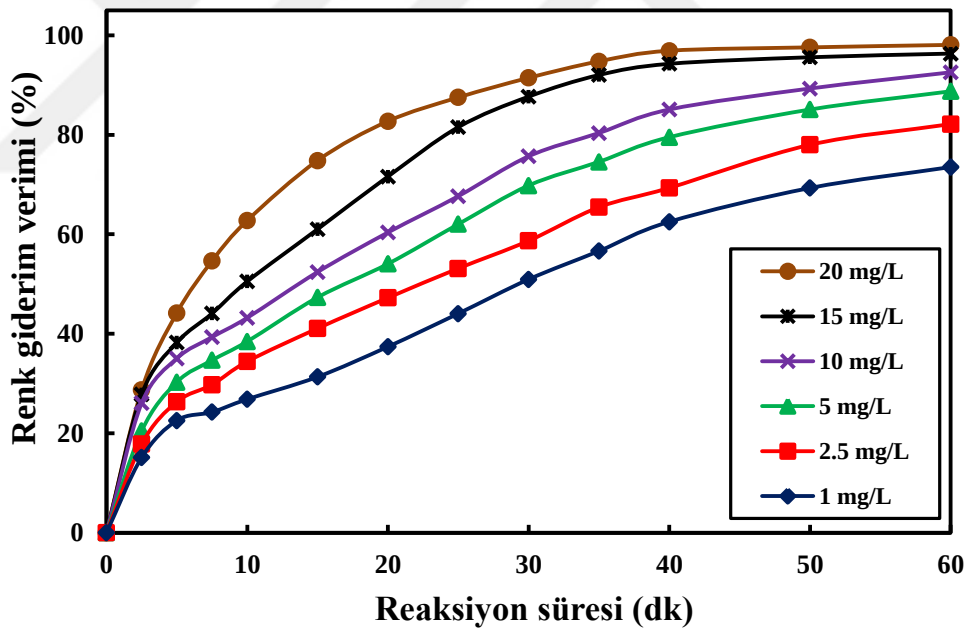
*Deneyisel koşullar: $[ZnO/MMT]_0 = 5,0$ mg/L, $[O_3]_0 = 10$ mg/L, ve pH =6,6

Şekilden görüldüğü gibi, başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça boya giderim etkinliği azaldı. 40 mg/L 'lık başlangıç DR54 konsantrasyonunda renk giderim verimi %98,94 iken 60 mg/L için %91,30; 100 mg/L için %87,05; 120 mg/L 'de %81,17 ve 140 mg/L'de ise %75,89 oranında gerçekleşti. Fotokatalitik ozonlama prosesi ile organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında moleküler ozon konsantrasyonu, oluşan hidroksil radikalleri ve diğer reaktif oksijen türlerinin etkisi aynıdır. Buna göre yüksek boya konsantrasyonlarında boya giderim etkinliğinde gözlenen azalma, ortamda yeterli miktarda oksitleyici reaktifin olmamasıyla açıklanabilir. Ayrıca, yüksek boya

konsantrasyonlarında UV-C ışınının çoğu MMT üzerine immobilize edilmiş ZnO nanopartikülleri yerine boya molekülleri tarafından adsorplanır. Bu da foto üretilmiş e^-/h^+ çiftlerinin daha az üretilmesine, bağlı olarak oksitleyici türlerin daha az oluşmasına ve daha düşük boya giderim etkinliğine yol açmaktadır.

4.3.2.b. ZnO/MMT nanokompozit konsantrasyonunun etkisi

Fotokatalitik ozonlama prosesi ile DR54 giderimi üzerine fotokatalizör (ZnO/MMT) miktarının etkisi UV-C radyasyonu altında, 100 mg/L'lik DR54 başlangıç konsantrasyonu, 10 mg/L'lik ozon gazı konsantrasyonunda, doğal pH'ta, 1 mg/L ile 20 mg/L aralığında değişen ZnO/MMT konsantrasyonu için farklı sürelerde çalışıldı.



Şekil 4.26. DR54'ün fotokatalitik ozonlaması üzerine ZnO/MMT nanokompozit konsantrasyonunun etkisi

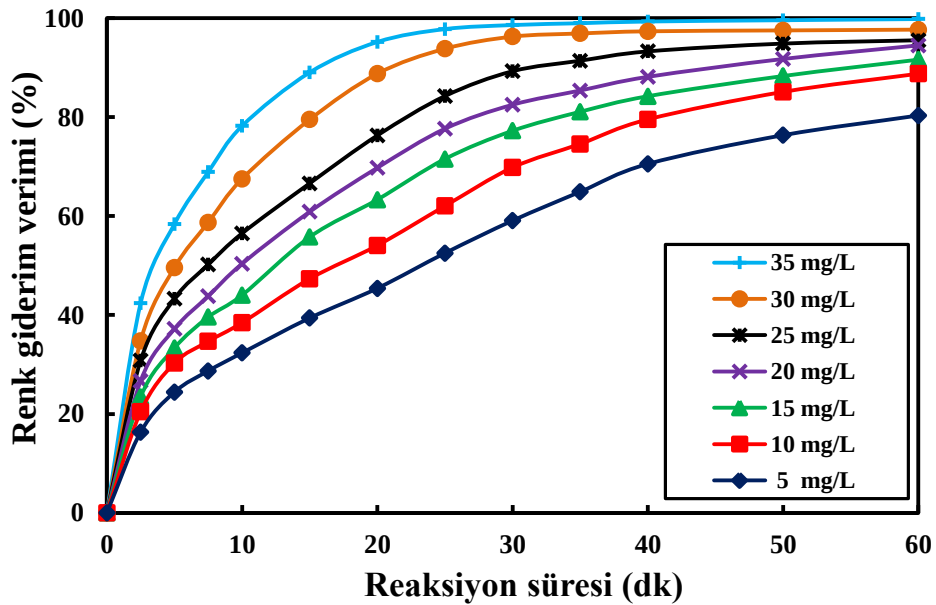
* Deneysel koşullar: $[DR54]_0 = 100$ mg/L, $[O_3]_0 = 10$ mg/L, ve pH=6,6

Elde edilen sonuçlardan katalizör miktarı arttıkça giderim etkinliğinin arttığı anlaşıldı (Şekil 4.26). Yapılan bir seri deneylerde ZnO/MMT konsantrasyonunun 1 mg/L'deki renk giderim verimi %73,51; 5 mg/L'deki renk giderim verimi %88,75; 15 mg/L'deki

renk giderim verimi %92,56; 20 mg/L'deki renk giderim verimi %96,32 olarak bulundu. Bu sonuç, artan katalizör miktarının heterojen katalitik yüzeyi artırmasına, buna bağlı olarak daha fazla hidroksil radikali üretimini sağlamasına dayandırılabilir (Zhai *et al.* 2010).

4.3.2.c. Ozon gazı giriş konsantrasyonunun etkisi

Renk giderimi etkinliği üzerine giriş gazındaki ozon konsantrasyonunun etkisi incelendi ve ozon gazı konsantrasyonu arttıkça boya giderim etkinliğinin arttığı belirlendi. DR54'ün 100 mg/L ve ZnO/MMT katalizörünün 5 mg/L konsantrasyonlarında farklı ozon gazı konsantrasyonlarında bir seri deney yapıldı. 60 dakika ozonlama sonrası ozon konsantrasyonun 5 mg/L'deki renk giderim verimi %80,30; 10 mg/L'deki renk giderim verimi %88,75; 20 mg/L'deki renk giderim verimi %94,47; 35 mg/L'deki renk giderim veriminin ise %99,80 olduğu bulundu (Şekil 4.27). Gaz giriş konsantrasyonu arttıkça ozonun çözeltiye olan kütle transferi dolayısıyla çözeltideki çözünmüş ozon konsantrasyonu artmakta, buda hidroksil radikal konsantrasyonunu artırarak boyanın daha fazla giderilmesini sağlamaktadır (Song *et al.* 2008; Aghaeinejat *et al.* 2015).



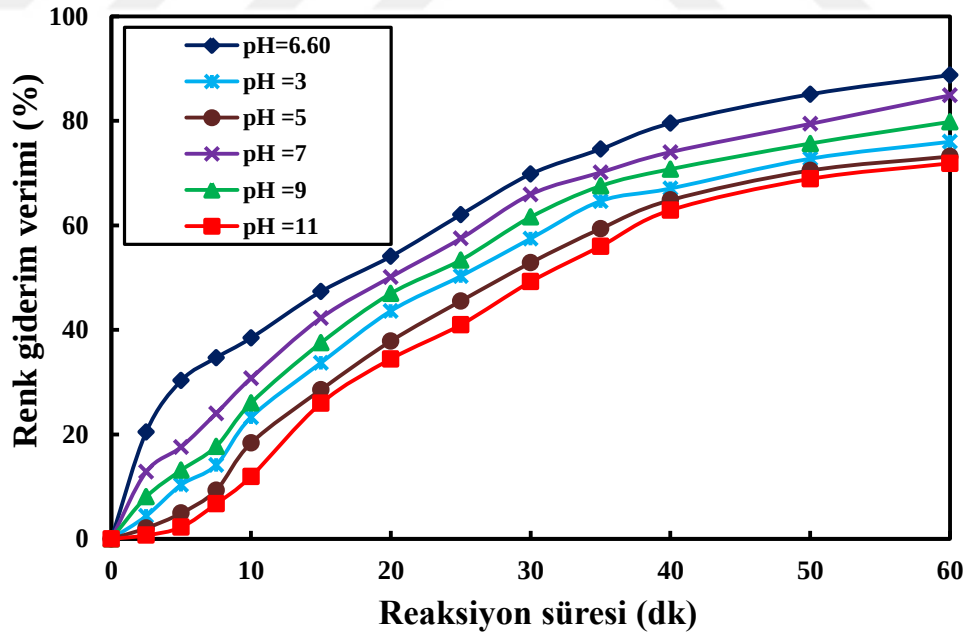
Şekil 4.27. DR54'ün fotokatalitik ozonlaması üzerine ozon gazı konsantrasyonunun etkisi

*Deneysel koşullar: [DR54]₀ = 100 mg/L, [ZnO/MMT] = 5,0 mg/L, ve pH=6,6

4.3.2.d. pH etkisi

Çalışmanın bu aşamasında fotokatalitik ozonlama prosesine etki eden parametrelerden pH etkisi incelenmiştir. Katalizörün yüzey özellikleri ve ozon dekompozisyon reaksiyonlarının çözeltinin pH'ından etkilendiği bilinmektedir. Boya çözeltisinin doğal pH değeri 6,6 olarak ölçülmüştür. Şekil 4.28'dan görüleceği gibi, pH değeri 3'ten 6,6'ya çıkarıldığında renk giderim etkinliği artmış daha sonra alkali ortamda azalmıştır. Asidik ortamda (pH: 3,0 ve 5,0) renk giderim etkinliğinin az olması radikal sönümleyici olan sülfat anyonlarının varlığına atfedilebilir.

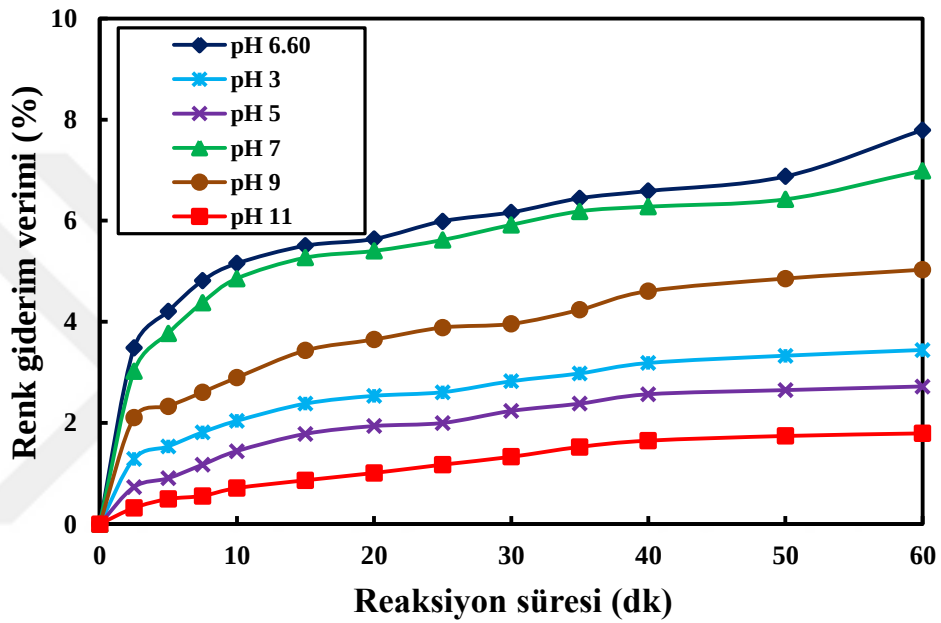
Diğer yandan süperoksit anyon radikalleri 4.20 nolu reaksiyona göre oluşur. DR 54 giderimine katılan bu radikallerin varlığı radikal sönümleyicilerle doğrulanır. Sözedilen reaksiyonun denge sabiti ($pK=4.8$) olup radikal miktarı asidik ortamda azalır bu da renk giderim etkinliğini düşürür (Fathinia *et al.* 2014).



Şekil 4.28. DR54'ün fotokatalitik ozonlama üzerine başlangıç pH'ının etkisi

*Deneyel koşullar: $[DR54]_0 = 100$ mg/L, $[ZnO/MMT] = 5,0$ mg/L ve $[O_3]_0 = 10$ mg/L.

pH 6,6'dan düşük veya yüksek pH'larda düşük boya giderim etkinliği bu pH değerlerinde boyanın düşük adsorpsiyonuna dayandırılabilir (Şekil 4.29). Bu da fotokatalitik ozonasyon prosesinde kirletici adsorpsiyonunun kritik basamak olduğunu ortaya koymaktadır (Şekil 4.29). Sulu çözeltiden ZnO/MMT yüzeyine adsorpsiyonla DR54 gideriminde pH fotokatalitik-ozonlama prosesi ile benzer eğilim sergilemektedir.



Şekil 4.29. Farklı pH'larda ZnO/MMT nanokompozitinin adsorplama yeteneğinin reaksiyon süresiyle değişimi

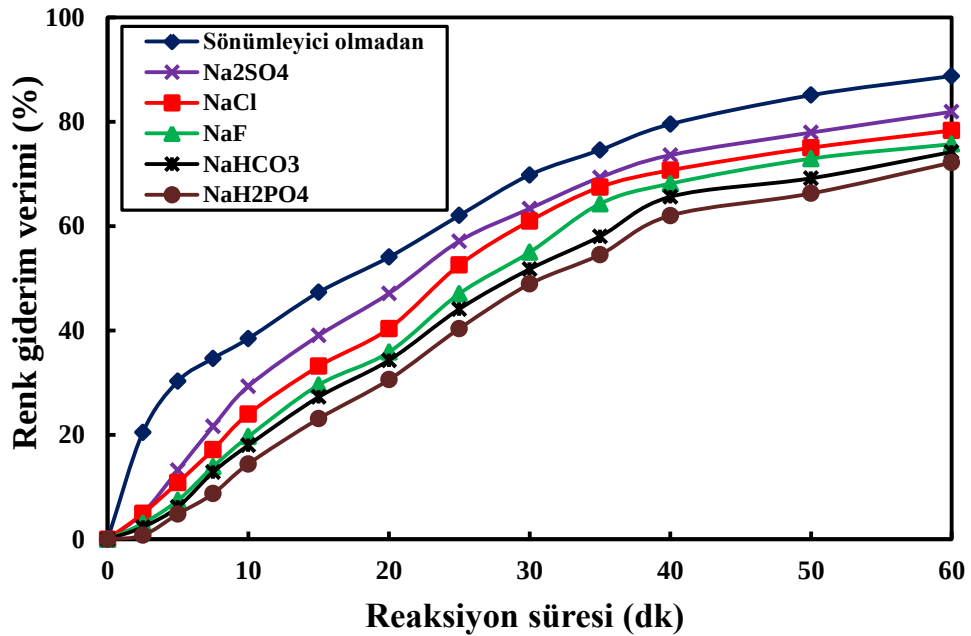
*DeneySEL koşullar: $[DR54]_0 = 100 \text{ mg/L}$, and $[ZnO/MMT] = 5,0 \text{ mg/L}$.

4.3.3. İnorganik ve organik radikal sönmöleyicilerin etkisi

Gerçek sular, inorganik ve organik bileşikleri önemli ölçüde içerebilirler. Bu bileşiklerin fotokatalitik ozonlama prosesi üzerine etki yaptığı bilinmektedir (Khataee *et al.* 2013). Bu nedenle çalışmanın bu kısmında DR54'ün fotokatalitik ozonlama ile uzaklaştırılmasında ortamda var olabilecek çeşitli bileşikler seçildi ve bu bileşiklerin fotokatalitik ozonlama prosesi üzerine nasıl etki yaptığı incelendi. İnorganik radikal sönmöleyici olarak sülfat (SO_4^{2-}), klorür (Cl^-), florür (F^-), bikarbonat (HCO_3^-) ve dihidrojen fosfat ($H_2PO_4^-$) anyonları ve organik radikal (Şekil 4.30) sönmöleyici olarak da kloroform, t-bütanol ve benzokinon kullanıldı. Bu amaçla DR54 konsantrasyonu 100

mg/L, ZnO/MMT konsantrasyonu 5 mg/L, ozon gazı giriş konsantrasyonu 10 mg/L olarak alındı. İlave edilen tuzların konsantrasyonu DR54 konsantrasyonu ile aynı olup 100 mg/L değerindedir.

Şekil 4.30'da görüldüğü gibi, 60 dakikalık reaksiyon süresi sonunda florür iyonları olduğu ortamda renk giderim etkinliği %88,75'den %74,20'ye düşmüştür. Bu sonuç, florür iyonlarının ZnO/MMT nanokompoziti yüzeyindeki güçlü adsorpsiyonuna dayandırılabilir. ZnO/MMT yüzeyine baskın bir şekilde adsorplanan klorür iyonları sinerjik 4.26 ve 4.27 nolu reaksiyonların ilerlemesini sınırlandırarak hidroksil radikali üretiminin azalmasına yola açar (Fathinia *et al.* 2014). Bu sonuç boyanın fotokatalitik ozonlama prosesiyle gideriminde ZnO/MMT yüzeyinde boya ve ozon moleküllerinin adsorpsiyonunun önemli bir basamak olduğunu ortaya koymaktadır. Fotokatalitik ozonlama prosesiyle kirleticilerin uzaklaştırılmasında boya ve ozon moleküllerinin adsorpsiyonunun kritik basamak olduğu ve prosesin ikinci veya üçüncü tip mekanizma ile gerçekleştiğini göstermektedir.



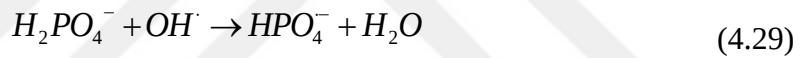
Şekil 4.30. DR54'ün fotokatalitik ozonlama prosesi üzerine inorganik radikal sönümleyicilerin etkisi

*Deneyel koşullar: $[DR54]_0 = 100$ mg/L, $[ZnO/MMT]_0 = 5,0$ mg/L Ozon gazı giriş konsantrasyonu= 10 mg/L, $[Radikal\ sönümleyici] = 100$ mg/L ve pH=6,6

Klorür iyonlarının varlığında boya giderim etkinliğindeki azalma klorür iyonlarının aşağıdaki reaksiyonlar gereğince radikalleri sönmleme etkisine dayandırılabilir (Liao *et al.* 2001).



Dihidrojen fosfat anyonlarının ise 4.29 reaksiyonuna göre hidroksil radikalleriyle reaksiyona girerek daha düşük reaktivitedeki inorganik radikallerin oluşmasına yol açtığı ve onların boya gideriminde rol almadıkları rapor edilmektedir (Mitrovic *et al.* 2012).

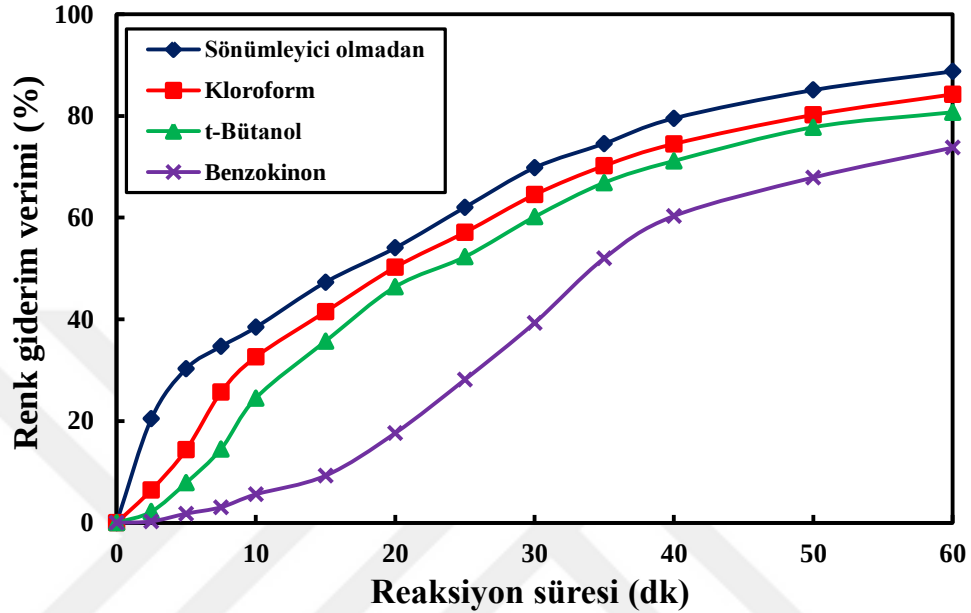


Bikarbonat ve sülfat iyonları ortamda bulunduğunda aşağıdaki reaksiyonlara göre hidroksil radikalleriyle reaksiyona girerek renk giderim etkinliğinin azalmasına yol açarlar (Khataee *et al.* 2013)



Organik radikal sönmleyicilerden t- bütanolün ozonlama proseslerinde hidroksil radikali üzerindeki sönmleme etkisinin olduğu ve gerektiğinde bu amaçla kullanıldığı bilinmektedir (Khataee *et al.* 2013). t-bütanolün ozonla olan reaksiyon hızı ($3 \times 10^{-3} M^{-1}s^{-1}$) hidroksille verdiği reaksiyon hızı ($6 \times 10^8 M^{-1}s^{-1}$) yanında ihmal edilecek kadar küçüktür (Hu *et al.* 2008). Şekil 4.31'den görüleceği gibi, t-bütanolün varlığında DR54'ün dekolorizasyon etkinliği 60 dakikalık reaksiyon süresi sonunda %88,75'den

%80,72'ye azaldı. Bu sonuç fotokatalitik ozonlama proseslerinde hidroksil radikallerinin ne denli önemli olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.31. DR54'ün fotokatalitik ozonlama prosesi üzerine organik radikal sönümleyicilerin etkisi

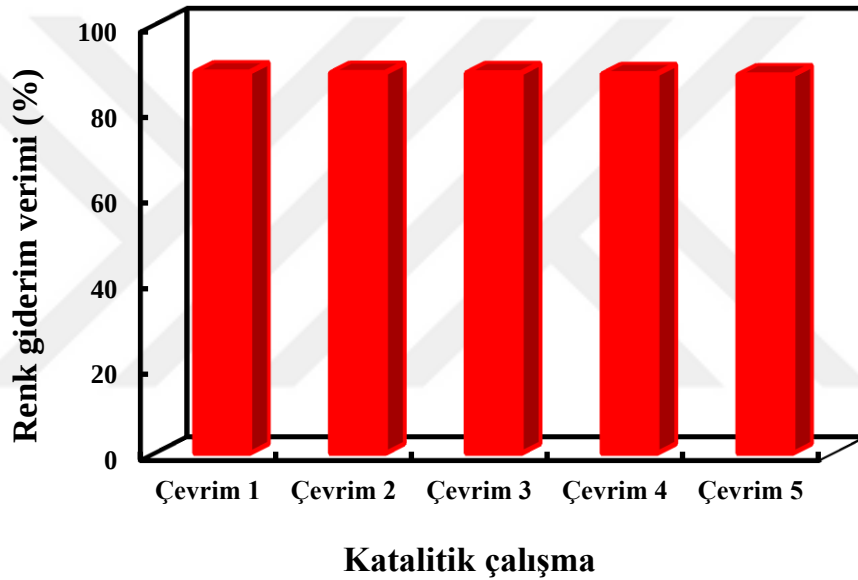
*DeneySEL koşullar: $[DR54]_0 = 100 \text{ mg/L}$, $[ZnO/MMT] = 5,0 \text{ mg/L}$ Ozon gazı giriş konsantrasyonu= 10 mg/L , $[Radikal \text{ sönümleyici}] = 100 \text{ mg/L}$ ve $pH = 6,6$.

Güçlü anyon sönümleme özelliğine sahip olan benzokinon DR54'ün gideriminde süperoksit anyonlarının rolünü belirlemek için çözeltiye ilave edildi (Li *et al.* 2014). 60 dakikalık reaksiyon süresi sonunda benzokinon varlığında boya giderim etkinliğinin %88,75'den 73,75'e düşmesi 4.10 nolu reaksiyona göre oluşan süperoksit anyon radikallerinin çözeltide mevcut olduğunu ve boyanın renk giderimine katıldığını göstermektedir.

Kloroform da yine bir süperoksit anyon radikal scavenger olarak 60 dakikalık, reaksiyon süresi sonunda renk giderim etkinliğini %,88,7'de %84.23'e düşürerek denkleminde göre oluşan süperoksit anyon radikalının fotokatalitik ozonlama prosesindeki etkinliğini ortaya koymuştur.

4.3.4. ZnO/MMT katalizörünün fotokatalitik-ozonlama prosesi ile DR54 gideriminde tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi

ZnO/MMT'nin tekrar kullanılabilirliğini test etmek için yapılan bir seri deneylerden elde edilen sonuçlardan katalizörün iyi bir kimyasal stabiliteye sahip olduğu anlaşıldı. Katalizörün 5 kez kullanımdan sonra aktivitesinde sadece %0,75 azalma oldu (Şekil 4.32).



Şekil 4.32. ZnO/MMT nanokompozitinin DR54'ün fotokatalitik ozonlamasında tekrar kullanılabilirliği

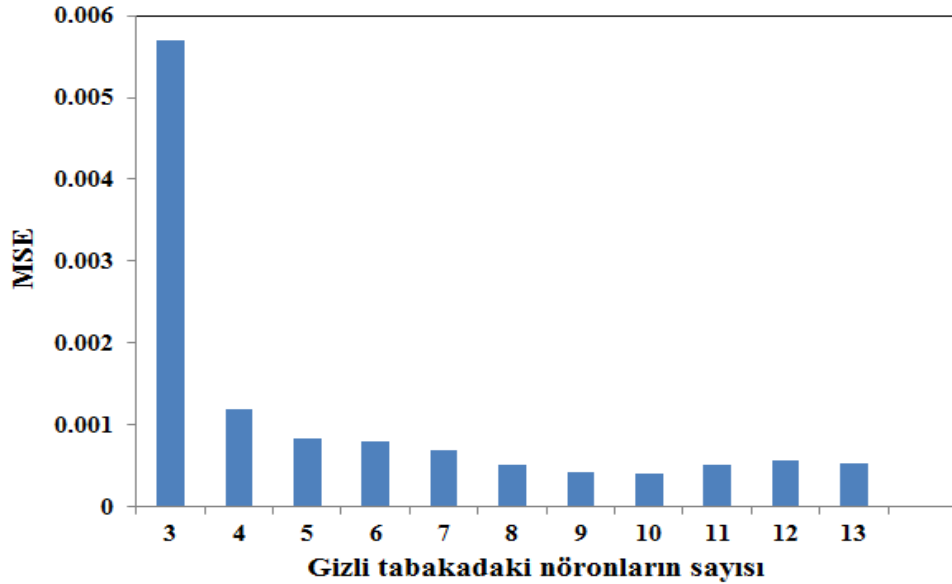
*DeneySEL koşullar: [DR54]₀= 100 mg/L, [ZnO/MMT]= 5,0 mg/L, and pH=6,6

4.3.5. DR54 ile yapılan fotokatalitik ozonlama çalışmalarının (ANN-Artificial neural network) yapay sinir ağı ile modellenmesi.

En iyi yapay sinir ağı (ANN) modelini belirlemek için, gizli katmandaki nöronların farklı sayıda çeşitli topolojileri araştırıldı. Bu amaç için, gizli katmandaki bir nöron ile başlanan örnek modelde daha sonra nöronların sayısı artırılmıştır. Şekil 4.34'de gösterildiği gibi, ortalama kare hata (MSE) değeri gizli tabakada birkaç nöron ağının

varlığı ile yükseldi, bu durum bu ağların operasyonel parametreler (girdiler) ve boya giderim verimi (çıkış) arasındaki ilişkiyi model olacağını gösterdi.

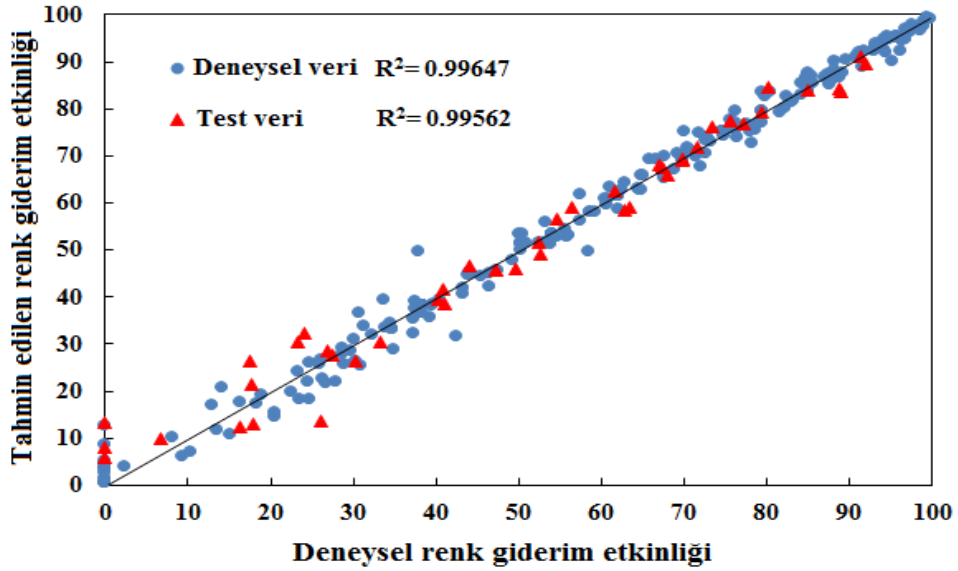
Şekil 4.33, ilk ortalama kare hata (MSE) değerinin gizli tabakada artan nöronların sayısına bağlı olarak önemli ölçüde azaldığını, ancak, nöronların belirli sayı ötesinde ise ortalama kare hata (MSE) değerinin sıfıra yaklaştığını göstermektedir. Bu veri modelinin üzerindeki ayarlarını önlemek için dikkat edilmelidir, yeterince düşük ortalama kare hata (MSE) değeri ile nöronların sayısı gizli tabaka için seçilmelidir. Bu nedenle, 10 nörona sahip ile gizli katman optimum olarak seçildi.



Şekil 4.33. Gizli tabakadaki nöronların sayısına karşı ortalama kare hata değerinin ilişkisi.

DR54'ün renk giderim etkinliği üzerine elde edilen modelden tahmin edilen değerlere karşı deneysel değerler grafik edildi ve Şekil 4.34'te gösterildi. Yüksek R^2 değerleri (deneysel verileri için 0,9965 ve test verileri için 0,9956) ve $y = x$ doğrusal çizgisi etrafında verilerin iyi dağılımı seçilen topoloji ile sinir ağının girdi ve çıktı arasında başarılı bir şekilde model olabileceğini göstermiştir. Test verileri için yüksek R^2 değerinin büyük önem taşıdığını belirtmek gerekir. Çünkü yapay sinir ağı eğitim modeli

kullanılmayan operasyonel koşullar için renk giderim etkinliğinin oldukça başarılı bir şekilde tahmin edildiğini gösterir.



Şekil 4.34. Optimum topografi için deneysel değerlere karşı tahmini model değerleri

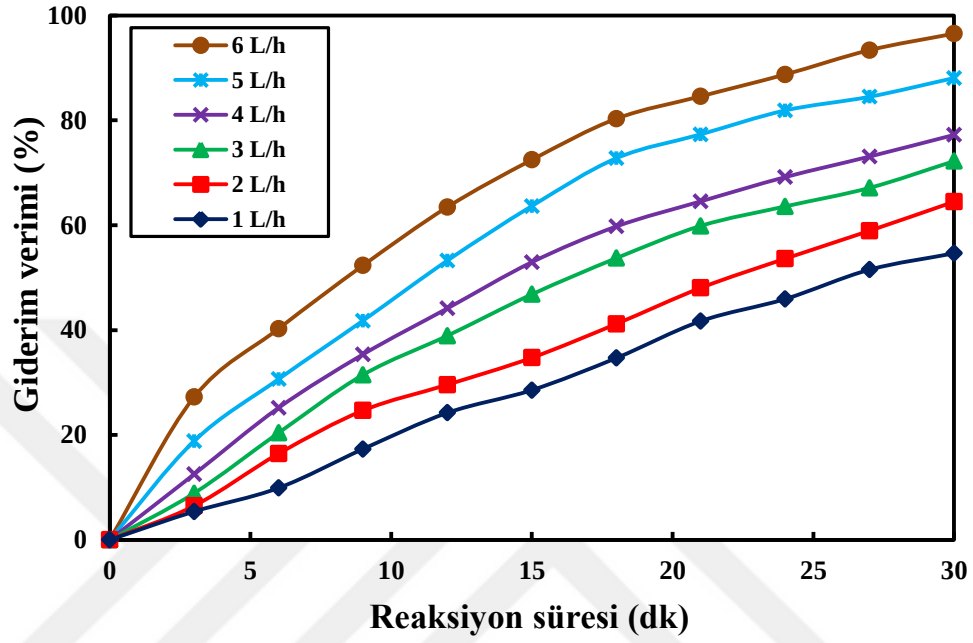
4.4. Metronidazol İlaç Etken Maddesi ile Yapılan Fotokatalitik Ozonlama Deneyleri

Çalışmanın bu kısmında ZnO/MMT katalizörü kullanılarak fotokatalitik ozonlama prosesi ile antibiyotik sınıfından bir ilaç olan metronidazolün giderimi çalışıldı. Optimum koşulları belirlemek için, ozon gazı akış hızının etkisi, başlangıç metronidazol konsantrasyonu, ZnO/MMT katalizör konsantrasyonu, farklı proseslerin metronidazol giderimi üzerindeki etkisi incelendi. Ayrıca pH' ın etkisi, inorganik ve organik radikal sönmüleyiciler, ZnO/MMT nanokompozitinin ilaç eşliğinde tekrar kullanılabilirliği ve çözeltideki ozon konsantrasyonunun tayini gibi parametreler çalışıldı.

4.4.1. Ozon gazı akış hızının etkisi

Metronidazolün fotokatalitik ozonlama prosesi ile gideriminde optimum şartları belirlemek için ilk olarak ozon gaz akış hızının etkisi incelendi. Bunun için deneyler

katalizörsüz yapıldı. Deneylerde metronidazol başlangıç konsantrasyonu 40 mg/L olarak alındı ve doğal pH'ta (6,0) çalışıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.35'de verildi.



Şekil 4.35. Metronidazolün ozonlama ile ozon girişi hızı üzerindeki değişimin etkisi

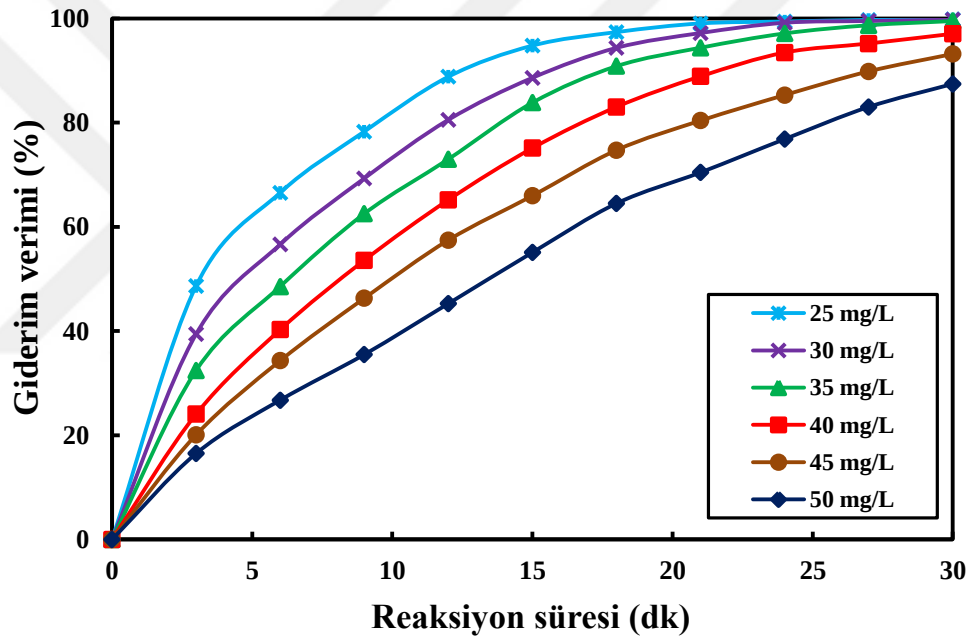
*Deneysel koşullar: $[MET]_0$: 40 mg L⁻¹, ve pH= 6.

Grafikten görüldüğü gibi gaz akış hızı arttıkça metronidazol giderimi arttı. 1 L/h akış hızındaki ilaç giderimi 30 dakika sonunda %54,64 iken, bu değer 2 L/h akış hızında %64,48; 3 L/h akış hızında %72,21; 4 L/h akış hızında %77,22; 5 L/h akış hızında %88,07 ve 6 L/h akış hızında %96,54 seviyesine ulaştı (Şekil 4.35).

Bulk gaz içerisindeki ozon konsantrasyonu arttıkça ozonun çözeltiye olan kütle transferi artar. Buna bağlı olarak gaz-sıvı ara yüzeyinde artan çözünmüş ozon konsantrasyonu ile hidroksil radikali üretimi artarak degradasyon miktarını artırır (Zhao *et al.* 2016). Bu durumun metronidazol giderim veriminin artmasına sebep olduğu söylenebilir. Gaz akış hızı deneylerinden UVA ışını ve katalizörün sinerjik etkisi dikkate alınarak diğer parametreler incelenirken ozon akış hızı 4 Lh⁻¹ olarak seçildi.

4.4.2. Metronidazol başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Genel olarak iki faz arasındaki konsantrasyon gradientinin artması yoğun fazdan diğer faza kütle transferinin artışına neden olur. Bu durumun metronidazol giderim verimini nasıl etkilediğini belirlemek için bir seri deneyler yapıldı. Bu deneylerde, 25-50 mg/L aralığında değişen metronidazol başlangıç konsantrasyonları alındı ve sabit ZnO/MMT miktarı (40 mg/L), ozon akış hızı (4 L/h) alındı ve doğal pH'da (6,0) UV-A ışın kaynağı altında çalışıldı. Sonuçlar Şekil 4.36'da grafik halinde verildi.



Şekil 4.36. Metronidazol'un UV-A ışını altında fotokatalitik ozonlamasında başlangıç ilaç konsantrasyonunun etkisi

*DeneySEL şartlar: $[ZnO/MMT]_0 = 40$ mg/L, gaz akış hızı = 4 L h^{-1} , ve pH = 6.

Grafikten görüldüğü gibi, ilaç başlangıç konsantrasyonu arttıkça giderim verimi azaldı. Metronidazol'un 25 mg/L'deki en düşük konsantrasyonunda ilaç giderimi 30 dakika reaksiyon sonunda %99,81 seviyesinde iken 50 mg/L'deki en yüksek konsantrasyonunda ilaç giderimi %87,42 seviyesine kadar azaldı. Sabit katalizör miktarı ve sabit ozon konsantrasyonu için artan ilaç konsantrasyonu ile konsantrasyon gradientinin artmasından dolayı giderim hızı artarken, giderim veriminin azalmasının metronidazolün oksidasyonunu sağlayan reaktif oksitleyici türlerin yetersiz kalmasından

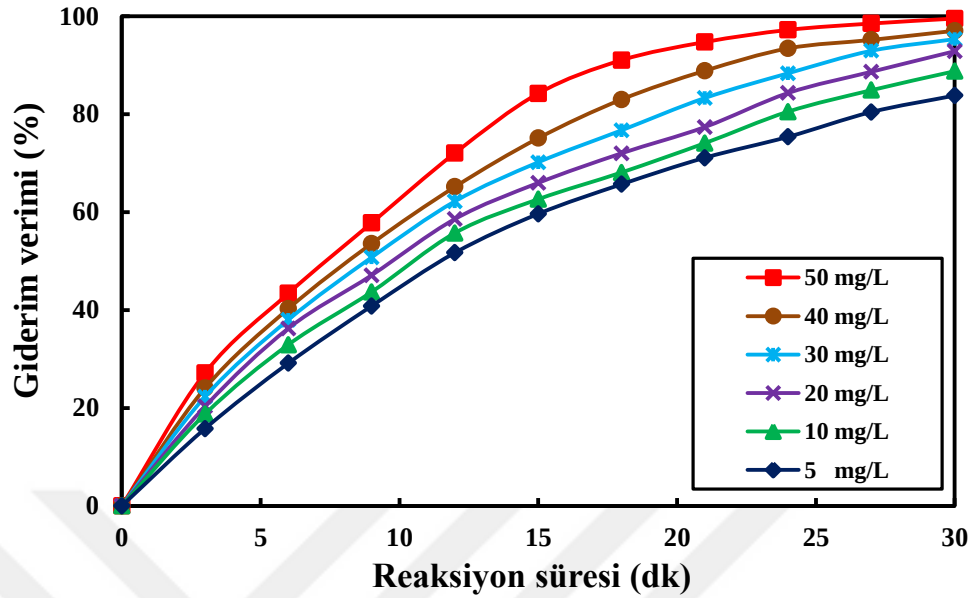
kaynaklandığı söylenebilir. Düşük ilaç konsantrasyonlarında hem katalizör yüzeyindeki aktif merkezlerin sayısı çözeltideki ilaç moleküllerine göre daha fazla olduğu için aktif merkezlerle ilaç molekülleri arasındaki etkileşme ihtimali daha fazla, hem de oksidasyonu sağlayacak türlerin konsantrasyonu ortamdaki ilaç molekülleri için yeterlidir. Ayrıca sabit ozon konsantrasyonunda üretilen radikaller boya moleküllerine göre fazladır. Bu durum düşük ilaç konsantrasyonlarında giderim etkinliğinin yüksek olmasına neden olur. Bunun aksine yüksek ilaç konsantrasyonlarında tersi bir durum söz konusu olduğu için giderim etkinliği azalır.

Ayrıca yüksek metronidazol konsantrasyonlarında fotonların çözeltiye giriş yolu kısaldığı için, UV-A ışınının çoğu MMT üzerine immobilize edilmiş ZnO nanopartikülleri yerine ilaç molekülleri tarafından adsorplanır. Bu durum, e^-/h^+ çiftlerinin daha az üretilmesine bağlı olarak oksitleyici türlerin daha az oluşması daha düşük ilaç giderim etkinliğine sebep olur (Fathinia and Khataee 2015) .

4.4.3. Başlangıç ZnO/MMT nanokompozit konsantrasyonunun etkisi

Heterojen fotokatalitik ozonlama reaksiyonlarında katalizör miktarının kirleticinin ortamdan uzaklaştırılması bakımından etkisi önemlidir. Bu parametreyi incelemek için metronidazol başlangıç konsantrasyonu 40 mg/L, ozon gazı akış hızı 4 L/h, pH 6.0 olarak seçildi ve 5-50 mg/L aralığında değişen ZnO/MMT konsantrasyonları için UV-A ışığı altında fotokatalitik ozonlama deneyleri yapıldı. Sonuçlar Şekil 4.37’de grafik halinde verildi.

Grafikten metronidazol’un UV-A ışını altında ZnO/MMT katalizörü beraberliğinde fotokatalitik ozonlamasında (ZnO-MMT/UV-A/O₃) ilaç giderim veriminin incelendiği deneylerde katalizör miktarı arttıkça metronidazol’un giderim etkinliğinin arttığı görülmektedir. 40 mg/L’lik metronidazol başlangıç konsantrasyonu için, ZnO/MMT’nin 5 mg/L olduğu konsantrasyonda ilaç giderim verimi %83,81 seviyesinde iken, ZnO/MMT’nin 50 mg/L olduğu konsantrasyonda ilaç giderim verimi %99,54 seviyesinde gerçekleşmiştir.



Şekil 4.37. Metronidazol'un UV-A ışını altında fotokatalitik ozonlaması üzerine ZnO/MMT nanokompozit konsantrasyonunun etkisi

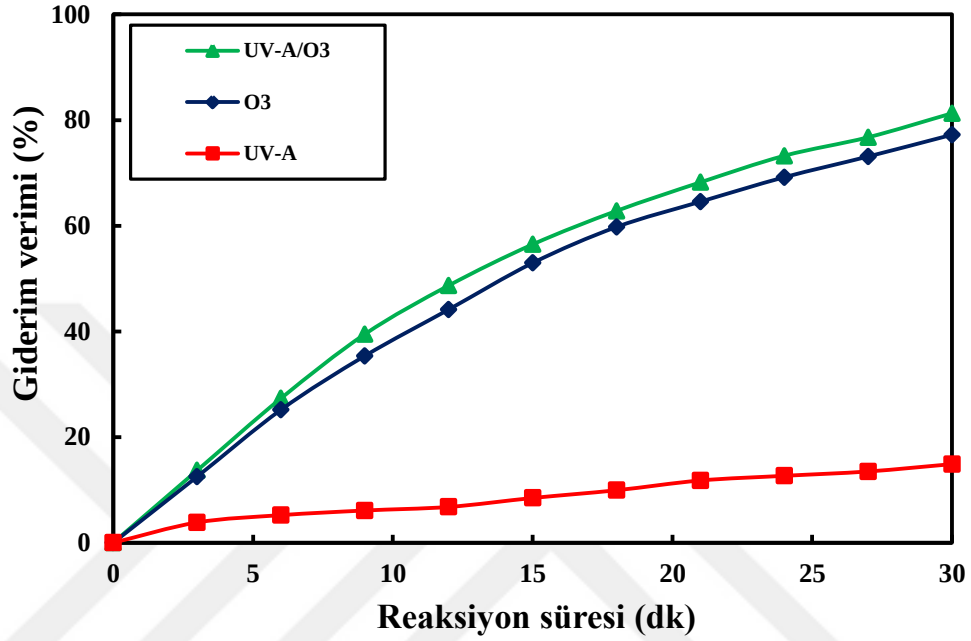
*Deneysel şartlar: $[MET]_0 = 40 \text{ mg/L}$, ozon gazı debisi $= 4 \text{ L h}^{-1}$, ve $\text{pH} = 6$.

Katalizör miktarı arttıkça ilaç giderim veriminin artması ZnO/MMT nanokompozitinin iyi bir kimyasal stabiliteye sahip olduğunu ve ZnO'nin MMT'nin tabakaları arasında düzenli şekilde immobilize olduğunu göstermektedir. ZnO/MMT miktarının artması elektron/boşluk çiftinin üretiminin artmasına bu da oksitleyici türlerin artmasına yol açarak kirleticinin degradasyonunu artırmakta ve giderim etkinliğinin yükselmesine neden olmaktadır (Maddila *et al.* 2015; Fathinia and Khataee 2015).

4.4.4. Ozonlama prosesi ile metronidazol giderimi üzerine UV-A ışın kaynağının etkisi

İleri oksidasyon proseslerinden olan ozonlama ve fotoliz prosesinin sinerjisini incelemek için 40 mg/L 'lik metronidazol başlangıç konsantrasyonunda, doğal pH'ta(6,0) fotoliz(UV-A), ozonlama (O_3) ve foto-ozonlama deneyleri yapıldı. Ozonun kullanıldığı deneylerde gaz akış hızı 4 L/h olarak sabit tutuldu. Deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.38'de verildi. Bu proseslerde 30 dakikalık reaksiyon süresi sonunda,

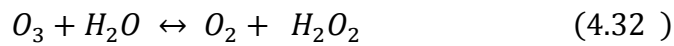
foto-ozonlama prosesi ile metronidazol giderim verimi %81,28 seviyesinde iken, fotoliz prosesinde bu verim %14,87 olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 4.38. Metronidazol'un fotoliz, ozonlama ve foto-ozonlama prosesiyle giderim veriminin reaksiyon süresiyle değişimi

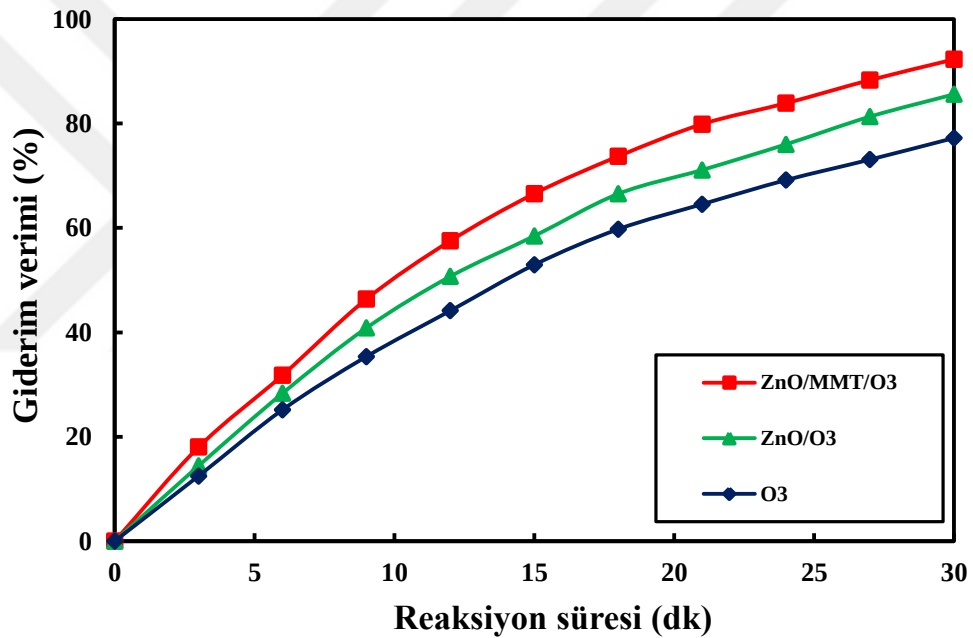
*Deneyel şartlar: $[MET]_0 = 40 \text{ mg/L}$, ozon gazı akış hızı $= 4 \text{ L h}^{-1}$, ve $\text{pH} = 6$

Bu durumda fotoozonlamanın (UV-A/O₃) ilaç giderimini artırması, bu prosesin çözelti ortamında ozonlama ve fotoliz proseslerine göre aşağıda verilen reaksiyonlar gereğince daha fazla hidroksil radikalleri (OH[•]) oluşturmaya atfedilebilir (Fathinia and Khataee 2015; Chen *et al.* 2007).



4.4.5. Ozonlama prosesi ile metronidazol giderimi üzerine katalizör etkisi

Ozonlama prosesi ile metronidazol giderimi ZnO ve ZnO/MMT katalizörü beraberliğinde incelendi ve sonuçlar karşılaştırıldı (Şekil 4.39). Deneylerde metronidazol başlangıç konsantrasyonu ve katalizör miktarı 40 mg/L, ozon gaz akış hızı 4 L/h olarak alındı ve doğal pH'ta çalışıldı. 30 dakikalık reaksiyon süresi yalnız ozonlama ile %77,22 iken ortama ZnO ve ZnO/MMT katalizör olarak eklendiğinde metronidazol giderim verimi sırasıyla %85,60 ve %92,28 olarak gerçekleştiği görüldü.



Şekil 4.39. Metronidazol'un ZnO nanopartikülleri ve ZnO/MMT nanokompozitinin varlığında katalitik ozonlaması

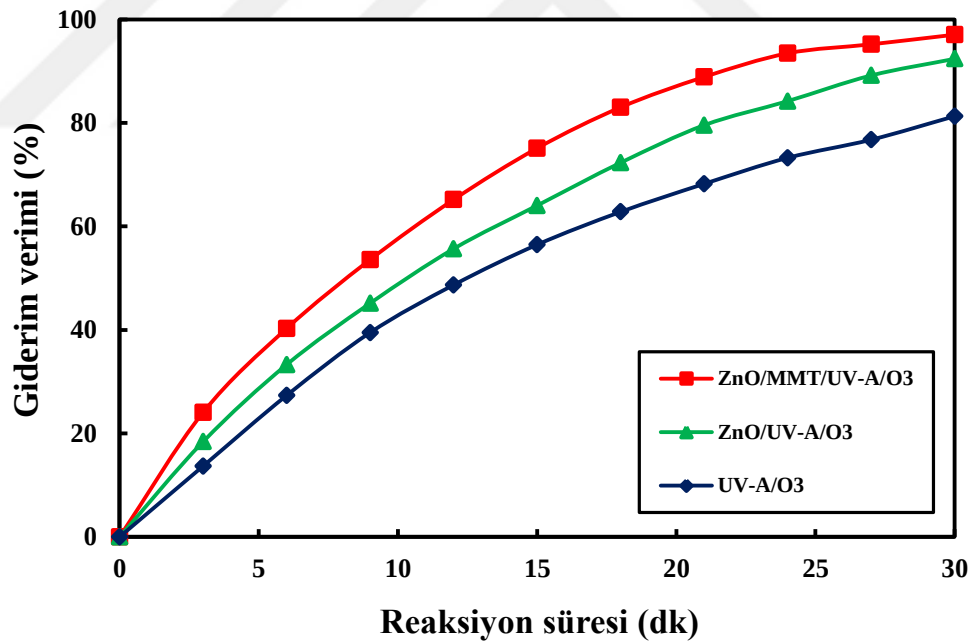
*Deneysel şartlar: $[MET]_0 = 40$ mg/L, ozon gazı akış hızı = 4 L h^{-1} , ve pH = 6.

Çalışılan pH değerinde yükün sıfır noktası değerleri dikkate alındığında (ZnO/MMT için 8,4 ve ZnO için 9,2) hem ZnO hem de ZnO/MMT'nin yüzeyi pozitif yüklüdür. Bu durumda ZnO/MMT'nin ZnO'e göre daha iyi etkinlik göstermesi MMT'nin yapısına immobilize olmuş ZnO nanopartiküllerinin daha etkin davranmasından kaynaklanmaktadır. Sadece metronidazol'un ozonlamasında, ozon elektronca yoğun elektrofilik merkezlere doğrudan saldırır. 30 dakika reaksiyon sonunda metronidazol'un

ozonlamasında giderim verimi %77,22 seviyesindedir. Ortamda heterojen bir katalizör mevcut olduğunda ozonun dekompozisyonu artar dolayısıyla hidroksil radikali üretimi artar buda ilaç kirleticilerinin degradasyonunu artırır (Fathinia and Khataee 2015).

4.4.6. Metronidazolün ozonlama prosesi ile giderimi üzerine katalizör ve UV-A ışığının etkisi

Ozon yüksek oksidasyon potansiyelinden dolayı atık sulardan kirleticilerin uzaklaştırılmasında önemli bir kullanım potansiyeline sahip iken, suda nispeten düşük çözünürlüğü, kirleticileri kısmen oksitlemesinden dolayı pratik uygulamalarda ozonlama diğer proseslerle kombinlererek bu proseslerin sinerjisinden faydalanılır (Yin et al.2016). Bunlardan biri de ozonlama prosesinin fotokatalitik prosesle birleştirilmesidir.



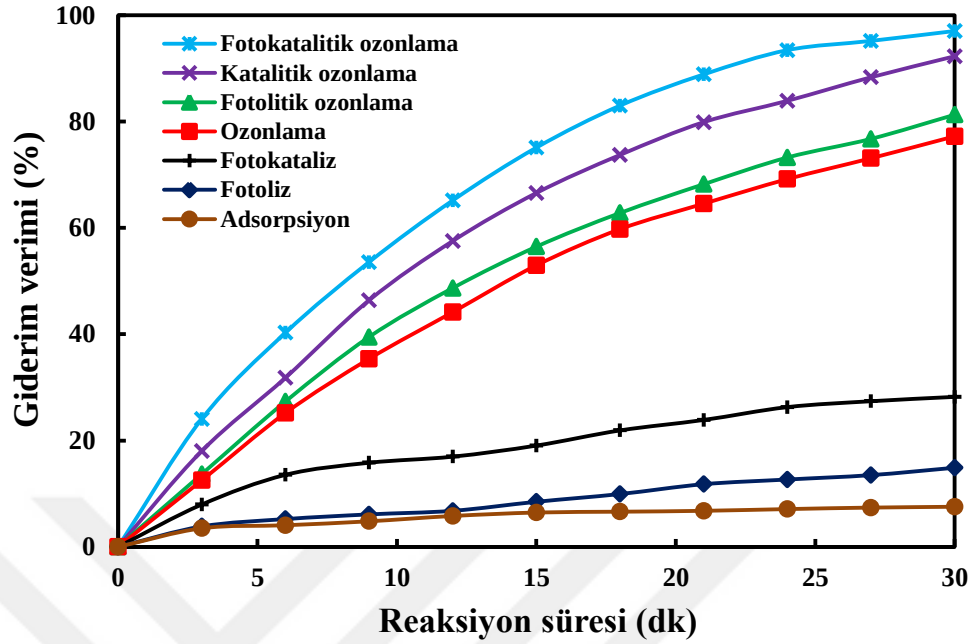
Şekil 4.40. Metronidazol'ün ZnO nanopartiküllerinin ve ZnO/MMT nanokompozitinin varlığında fotokatalitik ozonlaması

*DeneySEL şartlar: $[MET]_0 = 40 \text{ mg/L}$, $[ZnO/MMT] = 40 \text{ mg/L}$, ozon gazı debisi= 4 L h^{-1} , ve pH= 6.

Bu amaçla, ozonlama deneyleri ZnO ve ZnO/MMT katalizörleri kullanılarak da gerçekleştirildi. Deneylerde 40 mg/L'lik metronidazol başlangıç konsantrasyonu ve katalizör konsantrasyonu kullanıldı. Ozon akış hızı 4L/h olarak sabit tutuldu. Deneylerden 30 dakikalık reaksiyon süresi sonunda yalnız ozonlama ile %77.22 olan giderim etkinliği ZnO katalizörü ilave edildiğinde %92,37'e ZnO/MMT katalizörü ilave edildiğinde ise %97,04 değerine yükseldi (Şekil 4.40). Ozonlama prosesinin fotokatalizle birleştirilmesi sonucu giderim etkinliğindeki artma, foto üretilmiş elektronların çözülmüş ozon tarafından tutularak degradasyonu sağlayan serbest hidroksil radikallerinin oluşumunda kullanımına, dolayısıyla daha fazla radikal üretimine ve foto üretilmiş elektron ve boşlukların yeniden birleşmesinin baskılanmasına atfedilebilir (Yin *et al.* 2016; Fathinia *et al.* 2014). İki katalizörün ilaç giderim etkinliğinde gösterdiği farkın MMT yüzeyine immobilizasyon sonucu artan yüzey alanından kaynaklandığı söylenebilir.

4.4.7. Farklı oksidasyon proseslerinin metronidazol giderimi üzerindeki etkisi

Sulu çözeltilerden metronidazol giderimi farklı proseslerle çalışıldı. Deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.42'de verildi. Deneylerde ilaç ve ZnO/MMT konsantrasyonu 40 mg/L, ozon gaz akış hızı 4 L/h olarak sabit tutuldu ve doğal pH'ta çalışıldı.



Şekil 4.41. Metronidazol'un farklı oksidasyon prosesleri ile giderim verimi

*DeneySEL şartlar: $[MET]_0 = 40 \text{ mg/L}$, $[ZnO/MMT] = 40 \text{ mg/L}$, ozon gazı debisi = 4 L h^{-1} , ve $pH = 6$.

Metronidazol giderimi 30 dakikalık reaksiyon sonunda ZnO/MMT yüzeyine adsorpsiyon prosesi ile %7,53, fotoliz (UV-A) ile %14,87, fotokataliz ile (ZnO/MMT-UV-A) %28,21 olarak gerçekleşti. UV-A ile elde edilen giderim etkinliğinin ortama ZnO/MMT katalizörünün eklenmesi ile yaklaşık iki kat oranında artması fotoaktivasyonla oluşan e^-/h^+ çiftlerinin rekombinasyonunun kısmen engellenmesi sonucu fotolize göre daha fazla radikal üretimine atfedilebilir.

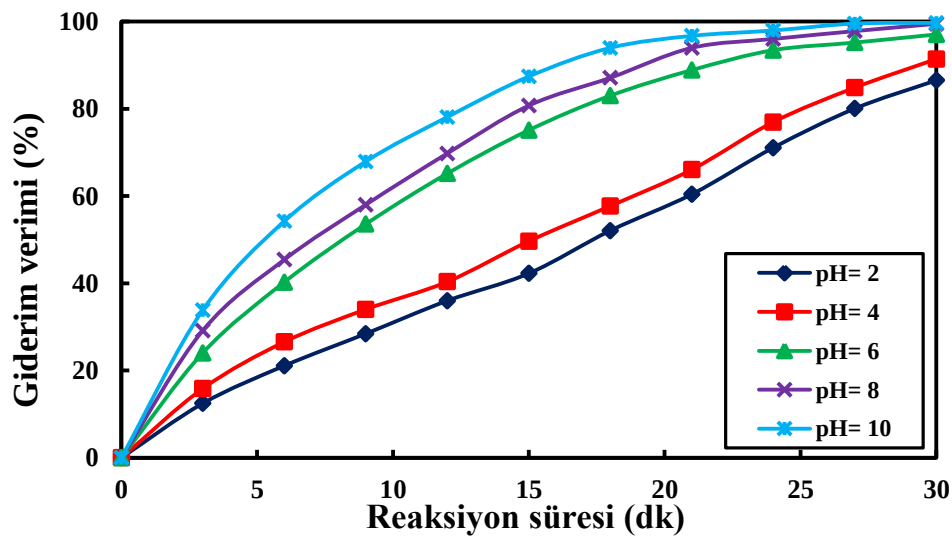
Metronidazol'un 30 dakika reaksiyon sonunda ozonlamasında (O_3) giderim verimi %77,22 seviyesinde iken fotolititik ozonlamada (UV-A/ O_3) %81,28, katalitik ozonlamada (ZnO-MMT/ O_3) %92,28 ve fotokatalitik ozonlamada (ZnO-MMT/UV-A/ O_3) ise bu giderim %97,04 seviyesine ulaşmıştır. Ozonlama prosesi ile giderim etkinliğindeki önemli orandaki artma metronidazol gideriminde bu prosesin etkinliğini ortaya koymaktadır. Daha sonra bu prosesin UV-A ışığı ve UV-A/ZnO/MMT katalizörü ile kombinlenmesiyle giderim etkinliğinde çok fazla bir değişim gözlenmemesi bu düşüncüyü desteklemektedir. Bir katalizör eşliğinde ozonlama yapıldığında ozon molekülleri katalizör yüzeyinde fiziksel adsorpsiyon, yüzeyle hidrojen bağlarının

oluşumu ve Lewis asit merkezlerine moleküler veya dissosiyatif adsorpsiyon mekanizmalarından biri veya birkaçı ile adsorplanır. Bu adsorpsiyonla oluşan aktif oksijen radikalleri su molekülleriyle reaksiyona girerek hidroksil radikallerini oluşturur (Mehrojoui *et al.* 2015). Veya fotoüretilen elektronlar çözünmüş ozon molekülleri tarafından tutularak hidroksil radikali üretilir. Katalizör varlığında elektron/boşluk rekombinasyonu engellenerek kirleticinin degradasyonunu sağlayan reaktif radikal üretimi artırılır. Bu durum metronidazolün artan giderimiyle sonuçlanır (Yin *et al.* 2016).

4.4.8. pH etkisi

Hem ozonun stabilitesi hem de ilaç ve katalizörün yüzey yükü pH'a bağlı olarak değiştiği için fotokatalitik ozonlama proseslerinde pH incelemesi önemli bir parametredir (Fathinia *et al.* 2016).

Metronidazolün fotokatalitik ozonlama prosesi ile giderimine pH etkisi ilaç ve katalizör (ZnO/MMT) konsantrasyonu 40 mg/L, gaz akış hızı 4 L/h olarak alındı ve doğal pH'ta çalışıldı. Sonuçlar grafik halinde Şekil 4.42'de verildi.



Şekil 4.42. Metronidazol'ün fotokatalitik ozonlama üzerine başlangıç pH'ının etkisi

*Deneysel koşullar: $[MET]_0 = 40$ mg/L, $[ZnO/MMT] = 40$ mg/L, ozon gazı akış hızı = 4 L h⁻¹

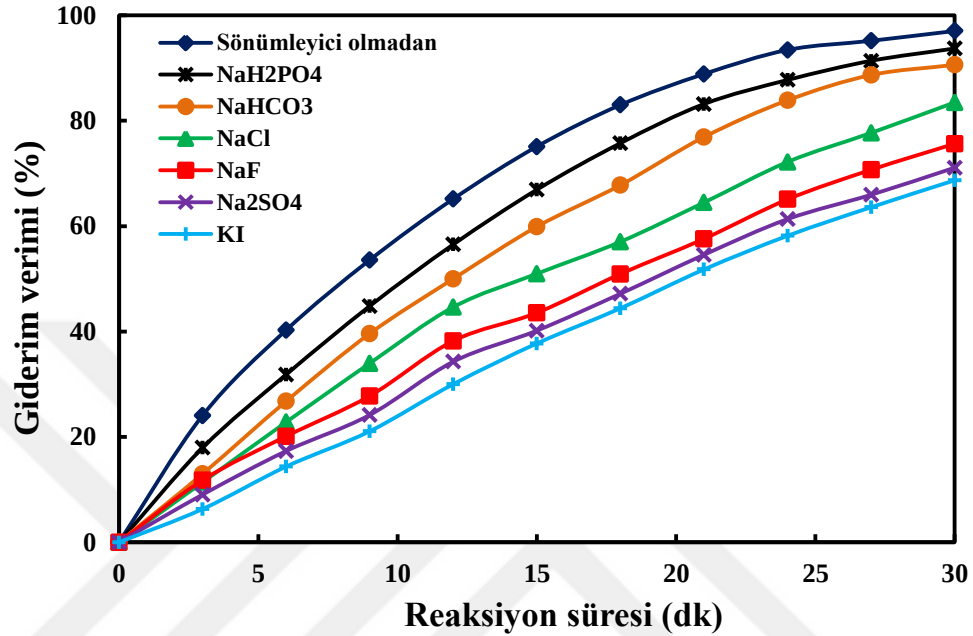
Grafikten görüldüğü gibi metronidazol giderimi pH=2’de en düşük değerde olup bu pH değerinde hem metronidazol ($pK_a=2.6$) hem de katalizör yüzeyi ($zpc=8,4$) pozitif yüklü olduğu için katalizör yüzeyi ve ilaç molekülleri arasında bir itme söz konusu olup aralarındaki itmeden dolayı bu sonuç beklenen bir durumdur. Grafikten çözeltinin pH’ı arttıkça giderim etkinliğinin arttığı ve pH=10 değerinde en yüksek giderime ulaştığı anlaşılmaktadır. pH=4-8 aralığında katalizör yüzeyi pozitif metronidazol negatif yüklü olduğundan ilaç ve katalizör molekülleri arasında etkileşim söz konusudur. Bu da giderim etkinliğinin artmasına yol açar. pH=10’da ilaç ve katalizör negatif yüklü olduğu halde giderim etkinliğinin yüksek olması ozonun farklı bir mekanizma üzerinden oksidasyonu gerçekleştirdiğini göstermektedir. Asidik ortamda ozon molekülleri direk mekanizma ile kirletici moleküllerini oksitlerken nötral pH’ta hem direk hem de indirek mekanizma söz konusudur.

Alkali ortamda ise ozon moleküllerinin indirek mekanizma ile kirleticiyi degradasyona uğradığı literatürden bilinmektedir. pH= 8 ve 10’da giderim etkinliğinin yüksek olması ozonun indirek oksidasyonunun, yani ozonun dekompozisyonundan veya diğer ozon reaksiyonlarından oluşan hidroksil radikalleri ile yaptığı degradasyonun daha etkili olduğunu ima etmektedir.

4.4.9. İnorganik ve organik radikal sönmüleyicilerin metronidazol üzerindeki etkisi

İleri oksidasyon proseslerinde reaktif oksitleyici türler ortamda bulunabilecek diğer iyonların varlığından etkilenir ve bu iyonlar ortamdaki radikalleri etkileyerek ya onların radikalik özelliklerini kaybettirerek veya daha az reaktif radikalik türlere dönüştürerek aktivitelerinin kaybolmasına yol açar. Bu nedenle çalışmanın bu kısmında metronidazolün fotokatalitik ozonlama ile giderimi üzerine atık sularda bulunabilecek bazı organik ve inorganik iyonların etkisi çalışıldı. Sonuçlar Şekil 4.43 ve 4.44’de verildi. Deneylerde metronidazol ve katalizör konsantrasyonu 40 mg/L olarak alındı. 4L/h’lik ozon gaz akış hızında ve doğal pH ortamında(6.0) çalışıldı. İnorganik ve

organik tuzların konsantrasyonu ilaç başlangıç konsantrasyonu ile eşdeğer miktarda ve 40 mg/L olarak alındı. Sonuçlar Şekil 4.43 ve 4.44’te verildi.

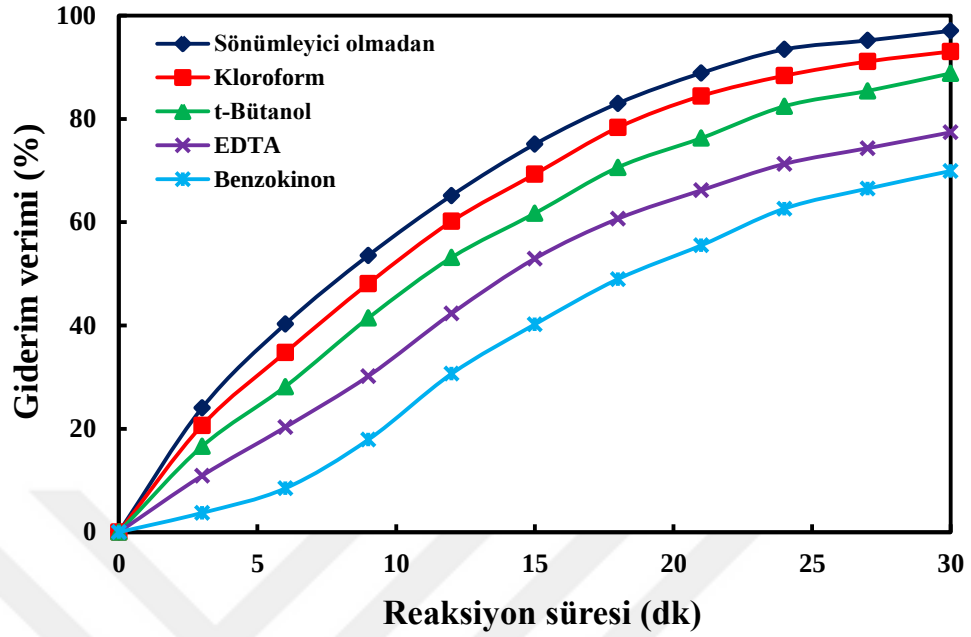


Şekil 4.43. Metronidazol ’ün UV-A ışını altında fotokatalitik ozonlama prosesi üzerine inorganik radikal sönmöleyicilerin giderim verimi

*DeneySEL şartlar: [MET]₀ = 40 mg/L, [ZnO/MMT] = 40 mg/L, ozon gazı akış hızı = 4 L h⁻¹, ve pH = 6

İnorganik radikal sönmöleyici olarak (Şekil 4.43) sülfat (SO₄²⁻), klorür (Cl⁻), florür (F⁻), bikarbonat (HCO₃⁻) ve dihidrojen fosfat (H₂PO₄⁻) anyonları ve organik radikal (Şekil 4.44) sönmöleyici olarak da kloroform, t-bütanol ve benzokinon kullanıldı.

Şekil 4.43’ de görüldüğü gibi 30 dakikalık reaksiyon süresi sonunda metronidazole giderimi ortamda herhangi bir iyon bulunmadığında %97,04 iken bu giderim ortamda florür iyonları olduğunda %75,64’e, klorür iyonları olduğu ortamda %83,48’e, iyodür iyonları eklendiğinde %68,70’e düşmüştür. Bu düşüş değerleri H₂PO₄⁻, HCO₃⁻ ve SO₄²⁻ için sırasıyla 93,72, 90,61 ve 71,09 olarak gerçekleşmiştir.



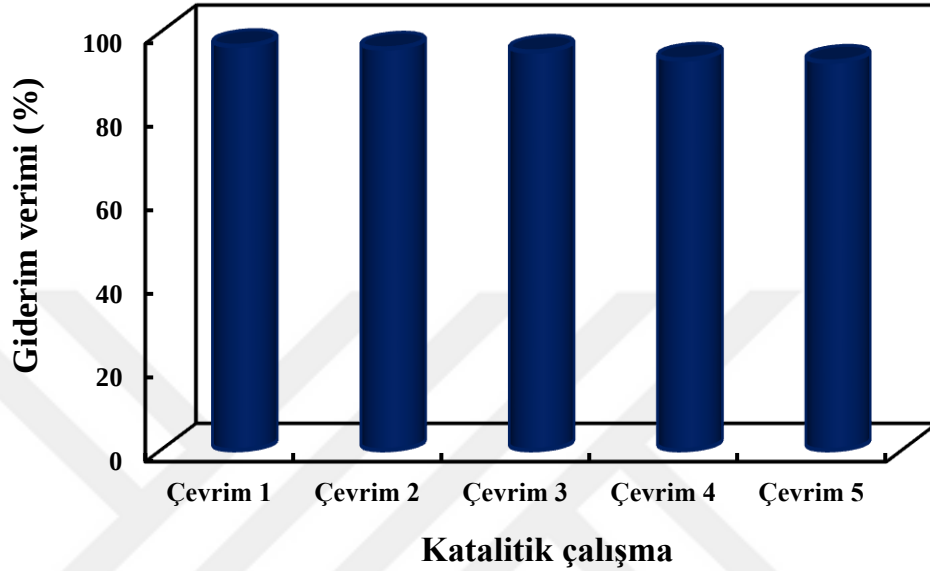
Şekil 4.44. Metronidazol 'ün UV-A ışını altında fotokatalitik ozonlama prosesi üzerine organik radikal sönümleyicilerin giderim verimi

*Deneysel şartlar: $[MET]_0 = 40 \text{ mg/L}$, $[ZnO/MMT] = 40 \text{ mg/L}$, ozon gaz akış hızı = 4 L h^{-1} , ve $pH = 6$.

Organik radikal (Şekil 4.44) sönümleyicilerin kullanıldığı fotokatalitik ozonlama ($ZnO\text{-}MMT/UV\text{-}A/O_3$) prosesinde, 30 dakikalık reaksiyon süresi sonunda kloroform, t-bütanol, EDTA ve benzokinon ilavesiyle giderim verimi etkinliği %97,04'ten sırasıyla %93,04, %88,806, %77,39 ve 69.92'ye düşmüştür.

Organik ve inorganik bileşiklerin varlığında giderim etkinliğindeki bu azalma Bölüm 4.3.11'de açıklanan sebeplere dayandırılabilir.

4.4.10. ZnO/MMT katalizörünün fotokatalitik ozonlama ile tekrar kullanılabilirliği



Şekil 4.45. ZnO/MMT nanokompozitinin metronidazol'ün fotokatalitik ozonlamasında tekrar kullanılabilirliği

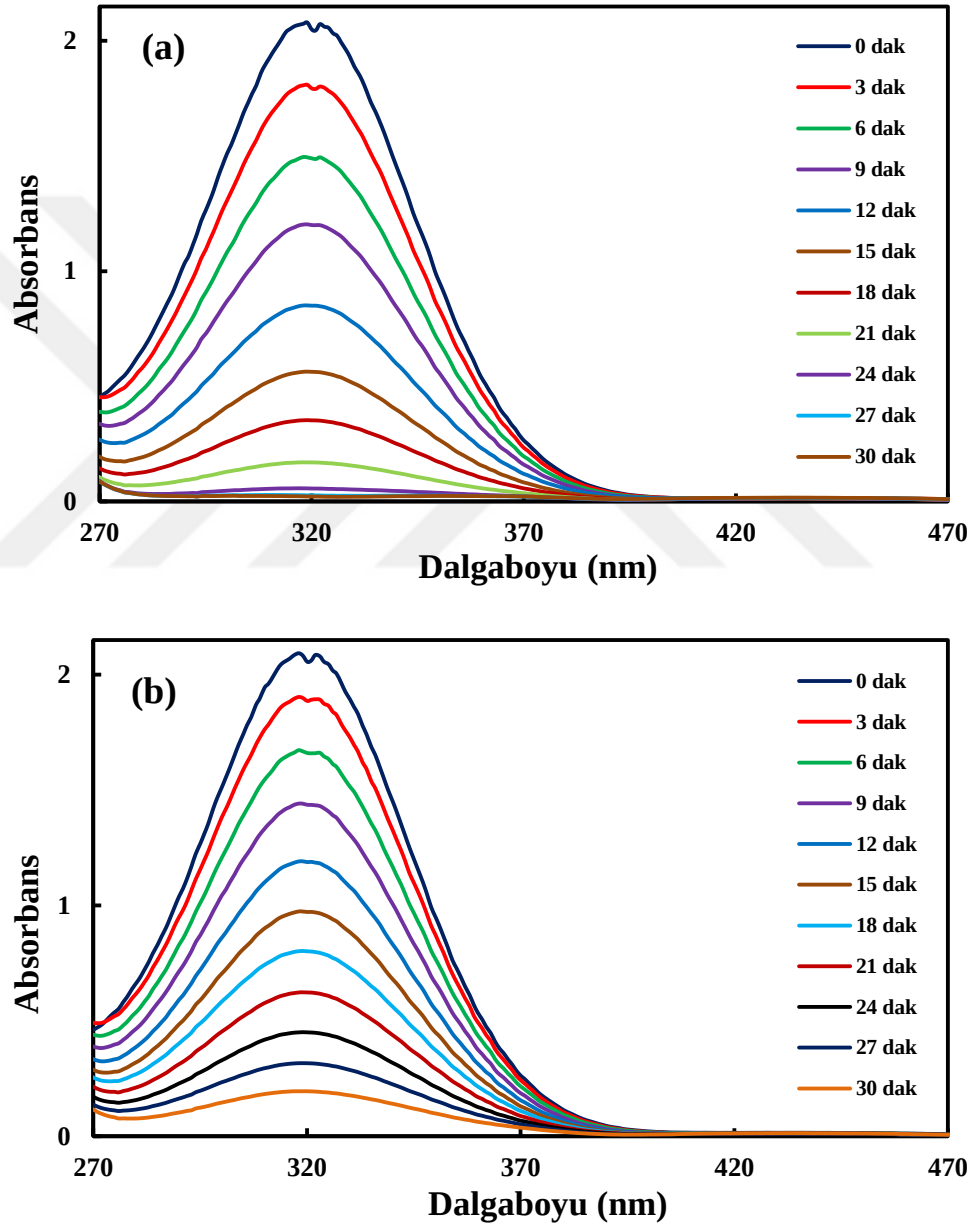
*Deneysel şartlar: $[MET]_0 = 40 \text{ mg/L}$, $[ZnO/MMT] = 40 \text{ mg/L}$, ozon gaz akış hızı = 4 L h^{-1} , ve $\text{pH} = 6$.

ZnO/MMT'nin tekrar kullanılabilirliğini test etmek için, metronidazol konsantrasyonunun 40 mg/L , ZnO/MMT katalizör konsantrasyonunun 40 mg/L ozon gazı debisinin 4 L/h akış hızında bir seri deney yapıldı. Deneylerden elde edilen sonuçlardan ZnO/MMT katalizörünün iyi bir kimyasal stabiliteye sahip olduğu anlaşıldı. Katalizör'ün 5 kez tekrar kullanımından sonra aktivitesinde %3,75 azalma olduğu görüldü (Şekil 4.45).

4.4.11. Metronidazol'ün katalitik ozonlama ve fotokatalitik ozonlama ile farklı zamanlardaki absorpsiyon spektrumlarının değişim etkisi

Aşağıdaki grafiklerde metronidazol'ün UV-A ışını altında ZnO/MMT nanokompoziti varlığında optimum şartlarda yapılan bir seri deneylerde farklı zamanlarda 30 dakika boyunca katalitik ozonlama ($ZnO\text{-}MMT/O_3$) ve fotokatalitik ozonlama ($ZnO\text{-}$

MMT/UV-A/O₃) prosesleri ile elde edilen UV absorpsiyon spektrumları görülmektedir. Elde edilen spektrumlardan her iki prosesle degradasyonun gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Süreye bağlı olarak incelenen deneylerden elde edilen sonuçlardan ZnO/MMT 'in bir katalizör olarak her iki prosesde de etkin olduğu görülmektedir.

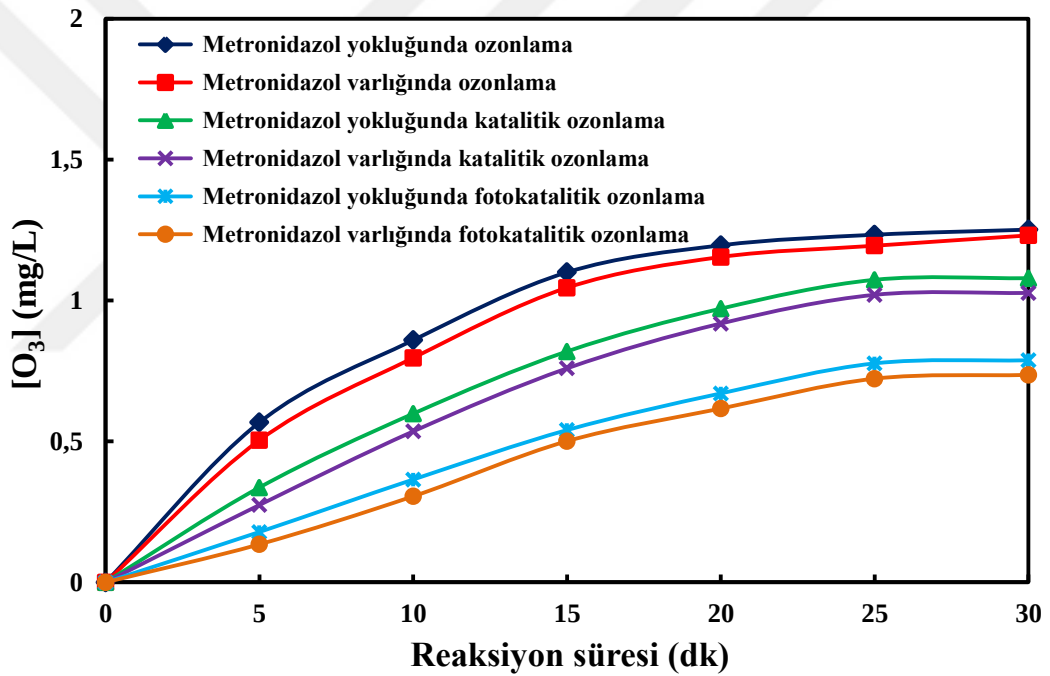


Şekil 4.46. (a) Fotokatalitik ozonlama ve **(b)** katalitik ozonlama proseslerinin, 30 dakika boyunca 40 mg L^{-1} metronidazol çözeltisinin absorpsiyon spektrum değişimleri

*Deneysel şartlar: $[\text{MET}]_0 = 40 \text{ mg/L}$, $[\text{ZnO/MMT}] = 40 \text{ mg/L}$, ozon gazı akış hızı = 4 L h^{-1} , ve $\text{pH} = 6$.

Katalitik ozonlama prosesinden elde edilen spektrum grafiğinden (Şekil 4.46.b) absorbansın 27'inci dakikaya kadar düzenli bir azalma gösterdiği, fotokatalitik ozonlama (ZnO-MMT/UV-A/O₃) prosesinde ise 18'inci dakikadan itibaren metronidazol'un tamamen parçalandığı görülmektedir. Bu durum fotokatalitik ozonlamada UV-A ışın kaynağının sinerjik etkisinin yapmış olduğu pozitif etkiden kaynaklanmaktadır.

4.4.12. Farklı oksidasyon prosesleri altında ozon konsantrasyonunun tayini



Şekil 4.47. Farklı oksidasyon prosesleri sırasında çözünmüş ozon konsantrasyonunun zamanla değişimi

*Deneysel şartlar: [MET]₀ = 40 mg/L, [ZnO/MMT] = 40 mg/L, ozon gazı akış hızı = 4 L h⁻¹, ve pH = 6.

Metronidazol ile yapılan fotokatalitik ozonlama (ZnO-MMT/UV-A/O₃) çalışmalarının en son aşamasında, farklı oksidasyon prosesleri ile çözelti içerisinde çözünmüş ozon miktarının tayini yapılmıştır (Şekil 4.47). Çözelti içerisinde çözünmüş ozon konsantrasyonunda indigo çözeltisinden yararlanıldı. İndigo yapılan deneylerde indikatör olarak kullanıldı.

Metronidazol yokluğunda ve metronidazol varlığında konsantrasyonun 40 mg/L, ozon gazı debisinin 4 L/h akış hızında olduğu metronidazol çözeltisinden ozonlama prosesi ile bir seri deneyler yapıldı. 30 dakika reaksiyon sonunda metronidazol yokluğunda çözelti içerisinde çözünmüş ozon konsantrasyonu 1,251 mg/L, metronidazol varlığında çözelti içerisinde çözünmüş ozon konsantrasyonu 1,231 mg/L olduğu tayin edilmiştir.

Metronidazol yokluğunda ve metronidazol varlığında konsantrasyonun 40 mg/L, ozon gazı debisinin 4 L/h akış hızında olduğu metronidazol çözeltisinden katalitik ozonlama prosesi ile bir seri deneyler yapıldı. 30 dakika reaksiyon sonunda metronidazol yokluğunda çözelti içerisinde çözünmüş ozon konsantrasyonu 1,079 mg/L, metronidazol varlığında çözelti içerisinde çözünmüş ozon konsantrasyonu 1,027 mg/L olduğu bulunmuştur.

Metronidazol çözeltisinden fotokatalitik ozonlama prosesi ile bir seri deneyler yapıldı. 30 dakika reaksiyon sonunda metronidazol yokluğunda çözelti içerisinde çözünmüş ozon konsantrasyonu 0,788 mg/L, metronidazol varlığında çözelti içerisinde çözünmüş ozon konsantrasyonu 0,736 mg/L olduğu belirlenmiştir.

4.4.13. Metronidazolün fotokatalitik ozonlama prosesinden oluşan yan ürünler

Çalışmada optimum şartlarda metronidazolün fotokatalitik ozonlama prosesine tutulmasıyla oluşan ara ürünler GC–Mass analizi ile belirlendi. 15 ve 20 dakika sonra oluşan ara ürünlerin kimyasal yapıları ve alıkonma süreleri aşağıda çizelge halinde verildi. 15 dakika sonra 7 ara ürün, 20 dakika sonra 4 ürün tayin edildi. Bu ürünler ticari standartlara karşılaştırılarak tanındı ve bu ürünler eşleşme faktörü %90'ın üzerinde olan ürünlerdi.

Çizelge 4.5. Fotokatalitik ozonlama prosesine tabi tutulan metronidazolün 15 (Çizelge 4.5.a) ve 20 dakika(Çizelge 4.5.b) reaksiyon süresinden sonra GC-MS analiz sonuçlarına göre tanımlanmış yan ürünler

No	Bileşik adı	Kimyasal yapısı	Ablıkona süresi (dk)	Başlıca fragmanlar
1	Formamit, N-metil		2.629	59,00(%100,00);75,00 (%3,98);60,00 (%2,73); 86,10 (%2,33);91,00 (%1,28)
2	Pentanamit		2.784	59,00(%100,00); 75,00 (%7,35); 86,10(%3,88); 60,00 (%2,70); 146,90 (%1,34)
3	2-Propanol, 1-metoksi-2-metil		3.439	59,00(%100,00);75,00 (%38,22);62,90(%24, 39); 207,00(%20,08);86,10 (%17,22)
4	Piperidin, 1,2,6-trimetil		3.572	59,00(%100,00);112,0 0(%75,88);75,00(%54 ,78);77,00(%43,47); 113,90(%24,66)
5	Fenol, 2,6-bis(1,1-dimetil-etil)-4-metil		18.009	205,10(%100,00);220, 10(%28,17);206,10(% 17,91);57,10(%12,61); 145,00(%68,02)
6	1,1,1,3,5,5,5-Heptametiltrisiloxan		25.133	73,00(%100,00);81,00 (%79,19);75,00(%76, 30);54,00(%68,98);12 4,00(68,02)
7	O-Nitroasetofenon oxim		31,391	148,90(%100,00);207, 00(%75,97);55,00(%3 6,21);166,90(%33,53); 57,10(%28,36)

Çizelge 4.5. (Devam)

No	Bileşik adı	Kimyasal yapısı	Ahlkonma süresi (dk)	Başlıca fragmanlar
1	Fenol, 2,6-bis(1,1-dimetiletil)-4-metil		18,020	205,10(%100,00);220,10(%24,23); 206,10(%13,39);57,00(%10,40);144,90(%8,65)
2	1,2-Benzendikarboksilik asit- desil oktil ester		31,325	149,00(%100,00);150,00(%10,96);55,00(%8,43);57,10(%7,03);251,10(%6,70)
3	Bis(2-etilhekzil) ftalat		31,380	149,00(%100,00);166,90(%33,98);57,10(%21,84);71,10(%14,92);70,10(%12,23)
4	Diallil izoftalat		34,876	149,00(%100,00);207,00(%15,86);57,10(%14,55);55,10(%12,20);149,90(%11,18)

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışması kapsamında, fotokatalitik ozonlama prosesinde katalizör olarak kullanmayı hedeflediğimiz ZnO/MMT nanokompoziti ZnO sentezi ve immobilizasyon aynı anda ve aynı ortamda olarak sentezlediğimiz ZnO nanopartiküllerinin K10 montmorilloniti üzerine immobilize edilmesiyle sentezlendi. Aynı yöntemle ZnO nanopartikülleri de sentezlendi. Daha sonra MMT ve sentezlediğimiz ZnO nanopartikülleri ve ZnO/MMT nanokompoziti, FT-IR, XRD, SEM/EDS, HR-TEM, BET, AFM analitik teknikleri kullanılarak karakterize edildi. X-Ray floresans spektroskopisi ile hem sentezlenen ZnO hem de ZnO/MMT'nin kimyasal bileşimi belirlendi. Partikül boyut aralığı manuel olarak tayin edildi. Daha sonra sentezlediğimiz ZnO/MMT katalizörü kullanılarak bir boya (Dispers Red 54) ve bir ilacın (metronidazol) fotokatalitik ozonlama prosesi ile giderimi çalışıldı. Çalışmada ZnO/MMT ile yapılan fotokatalitik ozonlama deneyleri aynı şartlarda farklı proseslerle de yapılarak prosesin etkinliği ve ZnO ile yapılarak katalizörün etkinliği bir başka deyişle immobilizasyon ile elde edilen ZnO/MMT'nin fotokatalitik ozonlama prosesinde başarılı bir şekilde kullanılacağı ortaya konuldu. Ayrıca proses üzerine etki eden pek çok parametre çalışılarak prosesin en etkili olacağı uygun şartlar belirlendi.

Atıksulardan kirletici maddelerin giderilmesi için uygulanan pek çok yöntem olmakla birlikte ileri oksidasyon prosesleri ile giderim son yıllarda giderek önem kazanmıştır. Bu proseslerde kullanılan katalizörlerden biri olan ZnO başka maddelerle etkileştirilerek pek çok kompozit madde oluşturulmuş ve fotokatalitik ozonlama işlemlerinde kullanılmıştır. Ancak ZnO'nin MMT yüzeyine immobilizasyonu ile katalizör özelliklerinin iyileştirilmesi yönünde çalışma literatürde fazla yoktur. Bu nedenle bu çalışmada ZnO'nin ucuz ve bol miktarda bulunan doğal kil minerali üzerine immobilize edilmesiyle elde edilen ZnO/MMT nanokompozitinin sadece fotokatalitik ozonlama prosesinde değil aynı zamanda diğer pek çok ileri oksidasyon prosesinde kirleticilerin uzaklaştırılmasında başarılı bir şekilde kullanılacağı düşünülmektedir. Çalışmadan elde edilen sonuçları özetlersek;

XRF sonuçlarından K10 kilinin 2:1 tabakalı yapıda montmorillonit olduğu ve ZnO'in MMT yüzeyine başarılı bir şekilde immobilize olduğu anlaşılmıştır.

XRD, FT-IR, SEM/EDS, HR-TEM gibi analiz tekniklerinden ZnO/MMT sentezinin başarılı bir şekilde sentezlendiği anlaşılmış, uygulanan yöntemin bu katalizör sentezinde uygun metot olduğu görülmüştür.

Sentezlenen ZnO ve ZnO/MMT için partikül boyut dağılımının ortalama 30-45 nm boyutunda olduğu belirlenmiştir. ZnO/MMT'nin SEM görüntülerinde ZnO nanopartiküllerinin MMT'nin tabakaları arasına immobilize olduğu görülmüştür. ZnO nanopartiküllerinin 50 nm boyutunda olduğu HR-TEM görüntüleri ile anlaşılmıştır. BET analiz ve BJH eğrisinden elde edilen sonuçlardan ZnO/MMT'nin yüzey alanının ZnO'e göre arttığı ve por boyut dağılımının değiştiği anlaşılmıştır.

Bu çalışmada MMT, ZnO ve ZnO/MMT'nin DR54 boyar maddesinin ve metronidazol ilaç etken maddesinin fotokatalitik proses ve fotokatalitik ozonlamasına etki eden parametreler incelenmiştir. ZnO/MMT nanokompoziti kullanılarak DR54'ün giderimi üzerine, başlangıç boya konsantrasyonu, nanokompozit katalizör miktarı konsantrasyonu, farklı UV ışığının etkisi ve fotoliz fotokataliz gibi farklı proseslerin etkisi, ZnO/MMT katalizörünün UV-C ışını altında fotokatalitik olarak tekrar kullanılabilirliği gibi parametreler araştırılmıştır.

ZnO-MMT/UV-C prosesinde başlangıç DR54 konsantrasyonunun incelendiği deneylerde başlangıç konsantrasyonu 40 mg/L olduğunda boyanın tamamının giderildiği görülmüştür. DR54'ün deneysel verilerin Langmuir–Hinshelwood (L–H) modeline uygulanmasından R^2 değeri 0,985 olarak bulunmuştur. ZnO/MMT katalizör miktarına bağlı olarak renk giderim yüzdesinin artan katalizör miktarıyla arttığı belirlenmiştir. Kullanılan UV-Işın kaynağına bağlı olarak renk giderim etkinliği incelenmiş ve renk giderim etkinliğinin radyasyonsuz UV–A<UV–B<UV–C sırasına göre arttığı görülmüştür.

UV ışığının ve kullanılan katalizör türünün etkisinin incelendiği fotoliz ve fotokatalitik proseslerde en düşük renk giderim etkinliğine adsorpsiyon prosesi ile en yüksek renk giderim etkinliğine ise ZnO/MMT/UVC fotokatalitik prosesi uygulandığında ulaşılmıştır. ZnO/MMT nanokompozitinin 0,750 g/L DR54'ün 100 mg/L konsantrasyonlarında yapılan tekrar kullanılabilirliği deneylerinde nanokompozitin iyi bir stabiliteye sahip olduğu anlaşılmıştır. Yapay sinir ağı (Artificial neural network) ile yapılan modelleme çalışmalarında DR54'ün fotokatalitik proseslerinde deneysel renk giderim verimi ile öngörülen renk giderim veriminin birbiri ile uyumlu olduğu ve R^2 değerinin 0,9998 olduğu anlaşılmıştır.

Tez çalışmamızın ikinci aşamasında DR54'ün ZnO/MMT katalizörlüğünde yapılan fotokatalitik ozonlama (ZnO/MMT/UV-C/O₃) prosesinde organik ve inorganik radikal sönmüleyiciler, pH etkisi, katalizörün tekrar kullanılabilirliği, başlangıç boya ve katalizör konsantrasyonu gibi parametrelerin fotokatalitik ozonlama ile boya giderimi üzerine etkileri incelendi. Aynı şartlarda DR54 giderimi adsorpsiyon, fotoliz, fotokataliz, ozonlama, fotolitik ozonlama, katalitik ozonlama gibi farklı proseslerle de gerçekleştirilmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

DR54'ün ZnO/MMT katalizörlüğünde yapılan fotokatalitik ozonlama çalışmalarında DR54 konsantrasyonu arttıkça renk giderim etkinliğinin azaldığı ve boyanın 40 mg/L konsantrasyonunda renk gideriminin maksimum seviyede olduğu anlaşılmıştır. ZnO/MMT katalizörünün farklı konsantrasyonlarında yapılan deneysel çalışmalarında katalizör miktarı arttıkça giderim etkinliğinin arttığı görülmüştür. Ozon gazı konsantrasyonu etkisinin incelendiği deneylerde ise, ozon gazı konsantrasyonu arttıkça boya gideriminin arttığı belirlenmiştir.

DR54'ün; ZnO/MMT, MMT ve ZnO ile yapılan fotokatalitik ozonlaması deneylerinde adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiş ve en iyi adsorpsiyon kapasitesini ZnO/MMT' nin gösterdiği anlaşılmıştır. DR54'ün fotokatalitik ozonlama deneylerinde farklı türlerdeki UV ışınları kullanıldı ve en iyi boya gideriminin yüksek enerjili UV-C ışınından elde edildiği görüldü. Farklı türlerdeki UV ışınlarının boya giderim verim sıralaması UV-C>

UV-B> UV-A şeklinde olduğu anlaşılmıştır. ZnO/MMT ve ZnO'nin UV-C ışını altında fotokatalizör prosesindeki çalışmalarında ZnO/MMT'nin ZnO'ye göre daha iyi giderim performansı gösterdiği gözlenmiştir. Katalitik ozonlama (ZnO-MMT/O₃- ZnO/O₃) ve fotokatalitik ozonlama (ZnO-MMT/UV-C/O₃- ZnO/UV-C/O₃) proseslerinde DR54'ün UV-C ışını altında en iyi renk giderim veriminin ZnO'ye göre ZnO/MMT'nin gösterdiği görülmüştür.

Farklı proseslerle DR54 ile yapılan çalışmalarda ise boya giderim veriminin fotokatalitik ozonlama (ZnO-MMT/UV-C/O₃)> katalitik ozonlama (ZnO-MMT/O₃)> fotolitik ozonlama (UV-C/O₃)> ozonlama (O₃)> fotokataliz (ZnO-MMT/UV-C)> adsorpsiyon (ZnO/MMT) şeklinde sıralandığı belirlenmiştir.

DR54'ün fotokatalitik ozonlama(ZnO-MMT/UV-C/O₃) prosesi üzerine radikal sönmüleyicilerin etkisi incelenmiş ve inorganik radikal sönmüleyici olarak sülfat (SO₄²⁻), klorür (Cl⁻), florür (F⁻), bikarbonat (HCO₃⁻) ve dihidrojen fosfat (H₂PO₄⁻) anyonları ve organik radikal sönmüleyici olarak da kloroform, t-bütanol ve benzokinon kullanılmıştır.

Fotokatalitik ozonlama prosesi ile ZnO/MMT nanokompozitinin tekrar kullanılabilirliğini test etmek için yapılan bir seri deneylerden elde edilen sonuçlardan ZnO/MMT'nin iyi bir kimyasal stabiliteye sahip ve katalizörün 5 kez kullanımdan sonra aktivitesinde sadece %0,75 azalma olduğu anlaşılmıştır. Yapay sinir ağı (Artificial neural network) ile yapılan modelleme çalışmalarında DR54'ün fotokatalitik ozonlama proseslerinde deneysel renk giderim verimi ile öngörülen renk giderim veriminin birbiri ile uyumlu olduğu ve R² değerinin 0,9956 olduğu bulunmuştur.

Metronidazol ilaç etken maddesi ile yapılan fotokatalitik ozonlama deneylerinde ışın kaynağı olarak UV-A lambası kullanılmıştır. Metronidazol'ün fotokatalitik ozonlamasında (ZnO-MMT/UV-A/O₃), ozon giriş hızı, başlangıç metronidazol konsantrasyonu, ZnO/MMT katalizör konsantrasyonu, çözeltinin başlangıç pH' ı, ortama ilave edilen inorganik ve organik radikal sönmüleyiciler gibi operasyonel

parametrelerin metronidazol giderimi üzerindeki etkisi incelenmiş, proses optimum şartlarda farklı proseslerle de gerçekleştirilerek sonuçlar karşılaştırılmış, fotokatalitik ozonlamanın (UV-A/O₃)ZnO/MMT ilaç gideriminde etkinliği ortaya konulmuştur.

Fotokatalitik ozonlama prosesi ile metronidazol gideriminin incelendiği deneylerden, metronidazol giderim etkinliğinin artan başlangıç ilaç konsantrasyonu, katalizör konsantrasyonu, ozon gazı akış hızı ile arttığı belirlenmiştir. Metronidazol giderimi fotoliz (UV-A) ve foto-ozonlama (UV-A/O₃) prosesleri ile incelenmiş en iyi ve en yüksek metronidazol giderimine foto-ozonlama prosesi ile ulaşılmıştır. Katalitik ozonlama (ZnO-MMT/O₃-ZnO/O₃) ve fotokatalitik ozonlama (ZnO-MMT/UV-A/O₃-ZnO/UV-A/O₃) prosesleri ile yapılan bir seri deneylerde ZnO/MMT'nin ZnO'e göre daha yüksek aktivite gösterdiği bulunmuştur.

Elde edilen sonuçlardan ZnO/MMT'nin tekrar kullanılabilirliği yüksek ve atık sulardan organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında yüksek etkinlikle kullanılabilecek uygun bir katalizör olduğu anlaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- Aber, S., Khataee, A. and Sheydaei, M., 2009. Optimization of activated carbon fiber preparation from Kenaf using K_2HPO_4 as chemical activator for adsorption of phenolic compounds. *Bioresour Technol.*, 100, 6586-6591.
- Açıışlı, Ö., 2014. Kuaterner amonyum tuzlarının monomerik ve miseler adsorpsiyonu. Doktora Tezi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Aghaeinejad Meybodi, A., Ebadi, A., Shafiei, S., Khataee, A. R. and Rostampour, M., 2015. Modeling and optimization of antidepressant drug fluoxetine removal in aqueous media by ozone/ H_2O_2 process: comparison of central composite design and artificial neural network approaches. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 48, 40-48.
- Aguinaco, A., Beltrán, F. J., García Araya, J. F. and Oropesa, A., 2012. Photocatalytic ozonation to remove the pharmaceutical diclofenac from water: Influence of variables. *Chem. Eng. J.*, 189-190, 275-282.
- Agustina, T. E., Ang, H. M. and Vareek, V. K., 2005. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. *J. Photochem. Photobiol.*, 6, 264-273.
- Akbal, F. and Balkaya, N., 2002. Toksik organik kirleticilerin gideriminde ileri oksidasyon teknolojileri. *Derleme yazısı, YTÜD*, 2002/4.
- Akın, A. B., 2006. Farklı yöntemlerle hazırlanmış aktif çamur biyosorbentleriyle reaktif boyar maddelerin gideriminde adsorpsiyon, hız ve verimliliklerinin karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Akkan, A. G., 1997. Antibiyotiklerin Sınıflandırılmaları, İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa Tıp Fakültesi Sürekli Tıp Eğitimi Etkinlikleri Pratikte Antibiyotik Kullanımı Sempozyumu, 53-62, İstanbul, Fatih, Türkiye, 2-3 Mayıs.
- Akyol, A., 2010. Fotokatalitik oksidasyon prosesi için uygun ZnO tutuklama yöntemi ve reaktör konfigürasyonunun geliştirilmesi. Doktora Tezi, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Alexandre, M. And Dubois P., 2000. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of new class of materials. *Material Sci. and Eng.*, 28,1-63.
- Alexandro, M.M.V., Andre, L.C., Marcos, H.K., Tais, L.S. and Vitor C.A., 2011. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. *Chemical Engineering Journal* 168, 722-730.
- Almquist, C. B. and Biswas, P., 2002. Role of synthesis method and particle size of nanostructured TiO_2 on its photoactivity. *Journal of Catalysis*, 212, 145- 156
- Al-Rasheed, R. A., 2005. Water treatment by heterogeneous photocatalysis an overview. Presented at 4th SWCC Acquired Experience Symposium held in Jeddah.
- Amadelli, R., Battisti, A. D., Girenko, D. V., Kovalyov, S. V. and Velichenko, A. B., 2000. Electrochemical oxidation of trans-3, 4-dihydroxycinnamic acid at PbO_2 electrodes: direct electrolysis and ozone mediated reactions compared. *Electrochimica Acta*, 46, 341-347.

- Anandan, S., Lee, G. J., Chen, P. K., Fan, C. and Wu, J. J., 2010. Removal of orange II dye in water by visible light assisted photocatalytic ozonation using Bi_2O_3 and $\text{Au/Bi}_2\text{O}_3$ nanorods. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 9729-9737.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. and Marotta, R., 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53, 51-59.
- Aranda, P. and Ruiz-Hitzky, E., 1992. Poly(ethylene oxide)-silicate intercalation
- Arefi Oskoui, S., Niaei, A., Tseng, H. H., Salari, D., Izadkhah, B. and Hosseini, S. A., 2013. modeling preparation condition and composition-activity relationship of perovskite-type $\text{La}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$ nano catalyst. *ACS. Comb. Sci.*, 15, 609-621.
- Arslan, A. I. and Gürses, F., 2004. Penisilin prokain G antibiyotik formülasyon atıksuyunun fenton-benzeri ve foto-fenton-benzeri ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliğinin incelenmesi. *SKDD, Cilt 14, Sayı 1 sh.*, 11-16.
- Arslan, A. I., Balcioglu A. I. and Bahnemann, D.W., 2002. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O_3 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ and $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ processes. *Water Research*, 36, 1143-1154.
- Ascone, I., Angelo, P. and Pavel, N.V., 1994. XAS study of solubilization loci of brominated molecules in aqueous micellar solutions. *J. Phys. Chem.*, 98 (2), 2982-2990
- Asl, S. H., Ahmadi, M., Ghiasvand. M., Tardast, A. and Katal, R., 2013. Artificial neural network (ANN) approach for modeling of Cr(VI) adsorption from aqueous solution by zeolite prepared from raw fly ash (ZFA). *J Ind Eng Chem.*, 19, 1044-1055.
- Augugliaro, V., Litter, M., Palmisano, L. and Soria, J., 2006. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: a tool for improving the photo process performance. *J. Photochem. Photobiol.* 7, 127-144.
- Bahnemann, D., Bockelman, D. and Goslich, R., 1991. Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO_2 suspensions. *Solar Energy Materials*, 24, 564-583.
- Baldrian, P., Merhautova, V., Gabriel, J., Nerud, F., Stopka, P., Hruby, M. and Benes, M.J., 2006. Decolorization of synthetic dyes by hydrogen peroxide with heterogeneous catalysis by mixed iron oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 66, 258-264.
- Barlak M.S., 2010. Jet loop reaktörlerde fenol ve diklorofenolün ozonlama ile giderimi. Yüksek lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Barrett, E. P., Joyner, L. G. and Halenda, P. P., 1951. the determination of pore volume and area distributions in porous substances computations from nitrogen isotherms. *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 373-380.
- Başer, I. and İnancı, Y., 1990. Boyar madde kimyası. Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları, 47-52, 35-37, 90-187.
- Becker, J., Raghupathi, K.R., Pierre, J., Zhao, D. and Koodali, R., 2011. Tuning of the crystallite and particle sizes of ZnO nanocrystalline materials in solvothermal synthesis and their photocatalytic activity for dye degradation. *The Journal of Physical Chemistry*, 115, 13844-13850.
- Bedük, F., 2010. Sentetik organik kirleticilerin katalitik ozonlamayla kimyasal oksidasyonu. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

- Behnajady, M.A., Eskandarloo, H., Modirshahla, N. and Shokri, M., 2011. Investigation of the effect of sol–gel synthesis variables on structural and photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles. *Desalination*, 278, 10–17.
- Beltrán, F. J., 2004. Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems, CRC Press.
- Beltrán, F. J., Aguinaco, A. and García Araya, J. F., 2009. Mechanism and kinetics of sulfamethoxazole photocatalytic ozonation in water. *Water Res.*, 43, 1359-1369.
- Beltran, F., Aguinaco, A., and Garcia-Araya. J., 2009. Mechanism and kinetics of sulfamethoxazole photocatalytic ozonation in water. *Water Research*, 43, 1359 – 1369
- Beltran, F., Aguinaco, A., Rey, A. and Garcia-Araya, J., 2012. Kinetic studies on black light photocatalytic ozonation of diclofenac and sulfamethoxazole in water. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 51, 4533-4544.
- Bhaumik, M., Leswif, T. Y., Maity, A., Srinivasu, V. V. and Onyango, M. S., 2011. Removal of fluoride from aqueous solution by polypyrrole/Fe₃O₄ magnetic nanocomposite. *J Hazard Mater.*, 186, 150-159.
- Brunauer, S., Emmett, P. H. and Teller, E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 309-319.
- Cao, L., Huang, A., Spiess, F. J. and Suib, S. L., 1999. Gas-phase oxidation of 1-butene using nanoscale TiO₂ photocatalysts. *Journal of Catalysis*, 188, 48.
- Carbajo, M., Beltran, F. J., Gimeno, O., Acedo, B. and Rivas, F. J., 2007. Ozonation of phenolic wastewaters in the presence of a perovskite type catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 74, 203–210.
- Černigoj, U., Štangač, U. L. and Trebše, P., 2007. Degradation of neonicotinoid insecticides by different advanced oxidation processes and studying the effect of ozone on TiO₂ photocatalysis. *Appl. Catal., B*, 75, 229-238.
- Chen, D., Zhu, Q., Zhou, F., Deng, X. and Li, F., 2012. Synthesis and photocatalytic performances of the TiO₂ pillared montmorillonite. *J. Hazard. Mater.*, 235–236, 186–193.
- Chitra, S., Paramasivan, K., Sinha, P. K. and Lal, K. B., 2004. Ultrasonic treatment of liquid waste containing EDTA. *Journal of Cleaner Production*, 12, 429–435.
- Chung, K.T. and Stevens, S.E., 1993. Degradation of azo dyes by environmental microorganisms and helminths. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12:11, 2121-2132.
- Coughlin, M.F., Kinkle, B.K., Tepper, A. and Bishop, P. L., 1997. Characterization of aerobic azo-dye degrading bacteria and their activity in biofilms. *Water Science and Technology*, 36 (1), 215-220.
- Daneshvar, N., Rasoulifard, M. H., Khataee, A. R. and Hosseinzadeh, F., 2007. Removal of C.I. acid orange 7 from aqueous solution by UV irradiation in the presence of ZnO nanopowder. *J Hazard Mater.*, 143, 95-101.
- Daneshvar, N., Salari, D. and Khataee, A. R., 2003. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: Investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157, 111.
- Daneshvar, N., Salari, D. and Khataee, A. R., 2004. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162, 317–322.

- Darvishi, C. S. R., Rezaee, A., Khataee, A. R. and Safari, M., 2014. Photocatalytic process by immobilized carbon black/ZnO nanocomposite for dye removal from aqueous medium: Optimization by response surface methodology. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 1861-1868.
- Davidson, R. S, Morrison, C. L. and Abrahams J., 1984. A comparison of the photochemical reactivity of polycrystalline (anatase), amorphous and colloidal forms of titanium dioxide. *Journal of Photochemistry*, 24, 27-35.
- De Laat, J., Gallard, H., Ancelin, S. and Legube B., 1999. Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe(III)}/\text{UV}$, $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ and $\text{Fe(II) or Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2$. *Chemosphere*, 39 (15), 3693-2706.
- Dong, Y.M., Wang, G.L., Jiang, P.P., Zhang, A.M., Yue, L. and Zhang, X.M., 2011. Simple preparation and catalytic properties of ZnO for ozonation degradation of phenol in water. *Chinese Chemical Letters*, 22, 209-212.
- Echeverria, J., Morera, M. T., Mazkiarán, C. and Garrido, J. J., 1999. Characterization of the porous structure of soils: adsorption of nitrogen (77 K) and carbon dioxide (273 L), and mercury porosimetry. *Eur. J. Soil Sci.*, 50, 497-503.
- Effects of surfactant concentration on alkyl chain arrangements in dry and swollen organic montmorillonite. *Applied Clay Science*, 75–76, 134–140.
- Ejder, M., 2004. Ham ve kalsine edilmiş dolomit yüzeyine sulu çözeltilerden fosfat adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Elmolla, E. S. and Chaudhuri M., 2010. Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process. *Journal of Hazardous Materials*, 173, 445–449.
- Elmolla, E. S. and Chaudhuri, M., 2010. Comparison of different advanced oxidation processes for treatment of antibiotic aqueous solution. *Desalination*, 256, 43–47.
- Elmolla, E.S. and Chaudhuri, M., 2009. Degradation of the antibiotics amoxicillin, ampicillin and cloxacillin in aqueous solution by the photo-fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1476-1481.
- Esen, B., 2011. Hidrotermal yöntemle sentezlenen nano metal oksitlerin fotokatalitik özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Fathinia, M., Khataee, A., Naseri, A. and Aber, S., 2015. Monitoring simultaneous photocatalytic-ozonation of mixture of pharmaceuticals in the presence of immobilized TiO_2 nanoparticles using MCR-ALS: identification of intermediates and multi-response optimization approach. *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectros.* 136, Part C, 1275-1290.
- Fatimah, I., Wang, S. and Wulandari, D., 2011. ZnO/montmorillonite for photocatalytic and photochemical degradation of methylene blue. *Appl Clay Sci.*, 53, 553-560.
- Fatimah, I., Wang, S. and Wulandari, D., 2011. ZnO/montmorillonite for photocatalytic and photochemical degradation of methylene blue. *Applied Clay Science*, 53, 553–560.
- Fox, M. A. and Dulay, M. T., 1993. Heterogeneous photocatalysis. *Chemical Reviews*, 93, 341-357.
- Gad-Allah, T., A., Kato, S., Satokawa, S. and Kojima, T., 2009. Treatment of synthetic dyes wastewater utilizing a magnetically separable photocatalyst ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$): Parametric and kinetic studies. *Desalination*, 244, 1–11.
- Gimeno, O., Rivas, F. J., Beltrán, F. J. and Carbajo, M., 2007. photocatalytic ozonation of winery wastewaters. *J. Agric. Food. Chem.*, 55, 9944-9950.

- Glaze, W. H., Kwang, J. W. and Chapin, D. H., 1987. Chemistry of water treatment process involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Science and Technology*, 9(4), 335-352.
- Gogate P. R. and Pandit A. B., 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8, 501-551.
- Gogate, P. R. and Pandit, A. B., 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8, 501-551.
- Gottschalk, C., Libra, J. A. and Saupe, A., 2009. Ozonation of water and waste water: a practical guide to understanding ozone and its applications. John Wiley & Sons.
- Gouvea, C. A. K., Wypych, F., Moraes, S. G., Duran, N., Nagata, N. and Peralta, Z., 2000, P. Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution. *Chemosphere*, 40, 433-440.
- Gönülay, S.G., 2007. Tekstil endüstrisi atıksuyunun fotokatalitik arıtımında reaktör performansının araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Ha, H. Y. and Anderson, M. A., 1996. Photocatalytic degradation of formic acid via metal-supported titania. *Journal of Environmental Engineering*, 122, 217-221.
- Habibi, M. H. and Karimi, B., 2014. Application of impregnation combustion method for fabrication of nanostructure CuO/ZnO composite oxide: XRD, FESEM, DRS and FTIR study. *J. Ind. Eng. Chem.*, 20, 1566-1570.
- Hammad Khan, M. and Jung, J. Y., 2008. Ozonation catalyzed by homogeneous and heterogeneous catalysts for degradation of DEHP in aqueous phase. *Chemosphere*, 72, 690-696.
- Han, H. and Bai, R., 2011. Effect of thickness of photocatalyst film immobilized on a buoyant substrate on the degradation of methyl orange dye in aqueous solutions under different light irradiations. *Ind Eng Chem Res.*, 50, 11922-11929.
- Han, J., Liu, Y., Singhal, N., Wang, L. and Gao. W., 2012. Comparative photocatalytic degradation of estrone in water by ZnO and TiO₂ under artificial UVA and solar irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 213, 150–162.
- He, Z., Song, S., Ying, H., Xu, L. and Chen, J., 2007. P-Aminophenol degradation by ozonation combined with sonolysis: operating conditions influence and mechanism. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14, 568-574.
- Herrmann, J. M., 1999. Heterogeneous Photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53, 115-129.
- Hsueh, C. L., Huang, Y. H., Wang, C. C. and Chen, C. Y., 2005. Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system. *Chemosphere*, 58,1409–1414.
- Hu, C., Xing, S., Qu, J. and He, H., 2008. Catalytic Ozonation of Herbicide 2,4-D over Cobalt Oxide Supported on Mesoporous Zirconia. *J. Phys. Chem. C*, 112, 5978-5983.
- Huang, C.P., Dong, C. and Tang, Z., 1993. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, 13, 361-377.

- Huang, W.J., Fang, G.C. and Wang, C.C., 2005. A nanometer-ZnO catalyst to enhance the ozonation of 2,4,6-trichlorophenol in water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 260, 45-51.
- Ikehata, K., El-Din, M. G. and Snyder, S. A., 2008. Ozonation and advanced oxidation treatment of emerging organic pollutants in water and wastewater. *Science and Engineering*, 30, 21-26.
- Ikehata, K., Naghashkar, N. J. and El-Din, M. G., 2006. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: A review. *Ozone: Science and Engineering*, 28, 353-414.
- Ji, F., Li, C., Zhang, J. and Deng, L., 2011. Heterogeneous photo-fenton decolorization of methylene blue over $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ catalyst. *J. Hazard. Mater.*, 186, 1979-1984.
- Kabaş, Z.Y., 2012. Binalarda oluşan nem kaynaklı yüzeysel bozulmalarda ozonlama yönteminin kullanımının araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Kapdan, İ.A. and Kargı, F., 2000. Atıksulardan Tekstil Boyar Maddesinin Coriolus Versicolor ile Dolgulu Kolon Reaktörde Giderimi, İ.T.Ü. 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, İstanbul, 1-7.
- Kaplin, C., Hemming J., Holmbom B., 1997. *Environ.res.*, 2:239.
- Karaca, S., Gürses, A., and Ejder Korucu, M., 2013. Investigation of the orientation of CTA^+ ions in the interlayer of CTAB pillared montmorillonite. *Journal of Chemistry*, 2013, 1-10.
- Kaya, P., 2010. Bor karbür-alüminyum karma yapıların geçirimli elektron mikroskobu ile nitelendirilmesi. Yüksek lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Khataee, A., Darvishi, C. S. R., Hanifehpour, Y., Safarpour, M., Gholipour, R. H. and Joo, S. W., 2014. Synthesis and characterization of dysprosium-doped ZnO nanoparticles for photocatalysis of a textile dye under visible light irradiation. *Ind Eng Chem Res.*, 53, 1924-1932.
- Khataee, A. R., 2009. Photocatalytic removal of C.I. basic red 46 on immobilized TiO_2 nanoparticles: artificial neural network modelling. *Environ Technol.*, 30, 1155-1168.
- Khataee, A. R., Fathinia, M. and Joo, S. W., 2013. Simultaneous monitoring of photocatalysis of three pharmaceuticals by immobilized TiO_2 nanoparticles: Chemometric assessment, intermediates identification and ecotoxicological evaluation. *Spectrochim. Acta., Part A*, 112, 33-45.
- Khataee, A. R., Fathinia, M., Aber, S. and Zarei, M., 2010. Optimization of photocatalytic treatment of dye solution on supported TiO_2 nanoparticles by central composite design: intermediates identification. *J. Hazard. Mater.* 181, 886-897.
- Khataee, A. R., Fathinia, M., Zarei, M., Izadkhah, B. and Joo, S. W., 2014. Modeling and optimization of photocatalytic/photoassisted-electro-Fenton like degradation of phenol using a neural network coupled with genetic algorithm. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 1852-1860.
- Khataee, A. R., Hanifehpour, Y., Safarpour, M., Hosseini, M. and Joo, S., 2013. Synthesis and characterization of $\text{Er}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ nanoparticles: a novel visible light responsive photocatalyst. *Sci. Adv. Mater.* 5, 1074-1082.
- Khataee, A. R., Khataee, A. R., Fathinia, M., Hanifehpour, Y. and Joo, S. W., 2013. Kinetics and mechanism of enhanced photocatalytic activity under visible light

- using synthesized PrxCd1-xSe nanoparticles. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 13357-13369.
- Khataee, A. R., Safarpour, M., Zarei, M. and Aber, S., 2012. Combined heterogeneous and homogeneous photodegradation of a dye using immobilized TiO_2 nanophotocatalyst and modified graphite electrode with carbon nanotubes. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 363, 58-68.
- Khataee, A. R., Zarei, M. and Pourhassan, M., 2009. Application of microalga *Chlamydomonas* sp for biosorptive removal of a textile dye from contaminated water: modelling by a neural network. *Environ Technol.*, 30, 1615-1623.
- Khataee, A., Sheydaei, M., Hassani, A., Taseidifar, M. and Karaca, S., 2015. Sonocatalytic removal of an organic dye using TiO_2 /Montmorillonite nanocomposite. *Ultrason Sonochem.*, 22, 404-411.
- Khataee, A.R., Zarei, M., Fathinia, M. and Jafari, M., 2011. Photocatalytic degradation of an anthraquinone dye on immobilized TiO_2 nanoparticles in a rectangular reactor: Destruction pathway and response surface approach. *Desalination*, 268, 126-133.
- Kıranşan, M., Khataee, A., Karaca, S. and Sheydaei, M., 2015. Synthesis of zinc oxide nanoparticles on montmorillonite for photocatalytic degradation of basic yellow 28: Effect of parameters and neural network modeling. *Current Nanoscience*, 11(3),343-353.
- Kıranşan, M., Khataee, A., Karaca, S. and Sheydaei, M., 2015. Artificial neural network modeling of photocatalytic removal of a disperse dye using synthesized of ZnO nanoparticles on montmorillonite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 140, 465-473.
- Kim, S. M. and Vogelpohl, A., 1998. Degradation of organics pollutant by the photofenton process. *Chemical Engineering and Technology*, 21,187-191.
- Kitis, M., Adams, C.D. and Daigger, G.T., 1999. The effects of Fenton's reagent pretreatment on the biodegradability of non-ionic surfactants. *Water Research* 33 (11), 2561-2568.
- Koci, K., Matejová, L., Kozák, O., Capek, L., Vales, V., Reli, M., Praus, P., Safá, K., Kotarba, A. and Lucie Obalov, L., 2014. ZnS/MMT nanocomposites: The effect of ZnS loading in MMT on the photocatalytic reduction of carbon dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 158-159, 410-417.
- Koç Arpacı, D., 2014. Polistiren/çinko oksit nanokompozit sentezi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Konyar, M., 2011. ZnO/TiO_2 kompozit yapısının şerit döküm yöntemiyle üretilmesi ve fotokatalitik verimlerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Kopf, P., Gilbert, E. and Eberle, S. H., 2000. TiO_2 photocatalytic oxidation of monochloroacetic acid and pyridine: influence of ozone. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 136, 163-168.
- Kopf, P., Gilbert, E. and Eberle, S.H., 2000. TiO_2 photocatalytic oxidation of monochloroacetic acid and pyridine: influence of ozone. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 136 163-168.
- Korucu Ejder, M., 2010. PEO/Organokil ve PE/Organokil nanokompozitlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

- Langlais, B., Reckhow, D. A. and Brink, D. R., 1992. Ozone in Water Treatment: application and engineering. Lewis Publishers, Michigan, 569.
- Langlais, B., Reckhow, D. A. and Deborah, R. B., 1991, Ozone in Water Treatment application and engineering. CRC Press, 1st.
- Legrini O., Oliveros, E. and Braun, A. M., 1993. Photochemical processes for water treatment. *Chemosphere*, 93, 671-698.
- Li, G., Lan, J., Liu, J. and Jiang, G., 2013. Synergistic adsorption of As(V) from aqueous solution onto mesoporous silica decorated orderly with Al_2O_3 and Fe_2O_3 nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 405, 164–170.
- Li, J., Liu, H., Zhao, X., Qu, J., Liu, R. and Ru, J., 2008. Effect of preozonation on the characteristic transformation of fulvic acid and its subsequent trichloromethane formation potential: Presence or absence of bicarbonate. *Chemosphere*, 71, 1639- 1645.
- Li, L., Zhang, P., Zhu, W., Hand, W. and Zhang, Z., 2005. Comparison of O_3 -BAC, UV/ O_3 - BAC and TiO_2 /UV/ O_3 -BAC processes for removing organic pollutants in secondary effluents. *J. Photocem. Photobiol. A: Chem.*, 171, 145–151.
- Li, L., Zhu, W., Zhang, P., Zhang, Q. and Zhang, Z., 2006. AC/ O_3 -BAC processes for removing refractory and hazardous pollutants in raw water. *Journal of Hazardous Materials B*, 135, 129-133.
- Li, N., Lu, X. and Zhang, S., 2014. A novel reuse method for waste printed circuit boards as catalyst for wastewater bearing pyridine degradation. *Chem. Eng. J.*, 257, 253-261.
- Liao, C. H., Kang, S. F. and Wu, F. A., 2001. Photosonochemical degradation of trichloroacetic acid in aqueous solution. *Chemosphere*, 44, 1193-1200.
- Liao, G., Zhu, D., Li, L. and Lan, B., 2014. Enhanced photocatalytic ozonation of organics by g- C_3N_4 under visible light irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 280 531–535.
- Liao, G., Zhu, D., Li, L. and Lan, B., 2014. Enhanced photocatalytic ozonation of organics by g- C_3N_4 under visible light irradiation. *J. Hazard. Mater.*, 280, 531-535.
- Linsebigler, A. L., Lu, G. and Yates, J. T., 1995. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical Reviews*, 95, 735-758.
- Lippens, B. C. and Boer, J. H., 1965. Studies on pore systems in catalysts: V. The method. *J. Catal.*, 4, 319-323.
- Liu, H., Yang, J., Liang, J., Huang, Y. and Tang, C., 2008. ZnO nanofiber and nanoparticle synthesized through electrospinning and their photocatalytic activity under visible light. *J Am Ceram Soc.*, 91, 1287-1291.
- Liu, W., Yin, P., Liu, X., Dong, X., Zhang, J. and Xu, Q., 2013. Thermodynamics, kinetics, and isotherms studies for gold(III) adsorption using silica functionalized by diethylenetriaminemethylenephosphonic acid. *Chem. Eng. Res. Des.*, 91, 2748-2758.
- Lu, X. and Mi, Y., 2005. characterization of the interfacial interaction between polyacrylamide and silicon substrate by fourier transform infrared spectroscopy. *Macromolecules*, 38, 839-843.

- Lu, X. and Mi, Y., 2005. Characterization of the Interfacial Interaction between Polyacrylamide and Silicon Substrate by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Macromolecules*, 38, 839-843.
- Lubkin, G. B., 1996. Power applications of high temperature superconductors. *Physics Today*, 49, 48.
- M. J. Rosen, *Surfactants and interfacial phenomena*, John Wiley & Sons, New York (1978)
- Ma, Y., Zhang, J., Tian, B., Chen, F., Bao, S. and Anpo, M., 2012. Synthesis of visible light-driven Eu, N co-doped TiO₂ and the mechanism of the degradation of salicylic acid. *Res. Chem. Intermed.*, 38, 1947-1960.
- Mahmoodi, N.M., Bashiri, M. and Moeen, S.J., 2012. Synthesis of nickel–zinc ferrite magnetic nanoparticle and dye degradation using photocatalytic ozonation. *Materials Research Bulletin*, 47, 4403-4408.
- Malati, M. A., 1995. The photocatalysed removal of pollutants from water. *Environmental Technology*, 16, 1093-1099.
- Marquez, G., Rodriguez, E.M., Beltran, F. and Alvarez, P.M., 2014. Solar photocatalytic ozonation of a mixture of pharmaceutical compounds in water. *Chemosphere*, 113, 71–78.
- Martin, S. T., Morrison, C. L. and Hoffmann, M. R., 1995. Photochemical mechanism of size-quantized vanadium-doped TiO₂ particles. *Journal of Physical Chemistry*, 98, 13695-13704.
- materials. *Chemical Material*, 4, 1395-1403.
- Maw, W., Hlaing Oo, in, Washington State University, 2007.
- Mehos, M. S. and Turchi C. S., 1993. Field testing solar photocatalytic detoxification on TCE-contaminated groundwater. *Environmental Progress*, 12, 194-199.
- Mehrjouei, M., Müller, S. and Möller, D., 2014. Catalytic and photocatalytic ozonation of tert-butyl alcohol in water by means of falling film reactor: Kinetic and cost-effectiveness study. *Chemical Engineering Journal*, 248, 184–190.
- Meshram, S., Limaye, R., Ghodke, S., Nigam, S., Sonawane, S. and Chikate, R., 2011. Continuous flow photocatalytic reactor using ZnO–bentonite nanocomposite for degradation of phenol. *Chemical Engineering Journal*, 72, 1008– 1015.
- Miao, S., Liu, Z., Han, B., Zhang, J., Yu, X., Du, J. and Sun, Z., 2006. Synthesis and characterization of TiO₂–montmorillonite nanocomposites and their application for removal of methylene blue. *J. Mater. Chem.*, 16, 579–584.
- Mitrović, J., Radović, M., Bojić, D., Anđelković, T., Purenović, M. and Bojić, A., 2012. Decolorization of the textile azo dye Reactive Orange 16 by the UV/H₂O₂ process. *J. Serb. Chem. Soc.*, 77, 465-481.
- Mohammad Mahmoodi, N., 2013. Photocatalytic ozonation of dyes using multiwalled carbon nanotube. *J. Mol. Catal. A: Chem*, 366, 254-260.
- Momani, F.A., 2007. Degradation of cyanobacteria anatoxin-a by advanced oxidation processes. *Separation and Purification Technology*, 57, 85–93.
- Morgan, A. B. and Gilman, J.W., 2003. Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by Transmission Electron Microscopy and X-ray Diffraction: A Comparative Study. *Journal of Applied Polymer Science*, 87, 1329-1338.
- Mousanejad, T., Khosravi, M., Tabatabaie, S., Khataee, A. R. and Zare, K., 2014. Photocatalytic ozonation for degradation of 2-sec-butyl-4,6-dinitrophenol

- (DNBP) using titanium dioxide: effect of operational parameters and wastewater treatment. *Res. Chem. Intermed.*, 40, 711-722.
- Moussavi, G., Hossaini, H., Jafari, S. J. and Farokhi, M., 2014. Role of TiO₂ nanoparticles on the photoinduced intramolecular electron-transfer reaction within a novel synthesized donor–acceptor system. *J. Photochem. Photobiol., A*, 290, 86-93.
- Mylonas, A. and Papaconstantinou, E., 1994. Photocatalytic degradation of chlorophenols to CO₂ and HCl with polyoxotungstates in aqueous solution. *Journal of Molecular Catalysis*, 92, 261-267.
- Nawrocki, J. and Kasprzyk Hordern, B., 2010. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Appl. Catal. B*, 99, 27-42.
- Nawrocki, J., 2013. Effect of cultivar, location and method of cultivation on the content of chlorogenic acid in potatoes with different flesh colour. *Appl. Catal., B*, 142, 465-471.
- Neyens, E. and Baeyens, J., 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98, 33–50.
- Nigam, P., Banat, I. M., Singh, D. and Marchant, R., 1996. Microbial process for the decolorization of textile effluent containing azo, diazo and reactive dyes. *Process Biochemistry*, 31, 435-442.
- Nishad, N., Rathinam, A. F., Raghava, R. J. and Nair, B. U., 2008. Dye house wastewater treatment through advanced oxidation process using Cu-exchanged Y zeolite: a heterogeneous catalytic approach. *Chemosphere* 70, 1146-1151.
- Oppenländer, T., 2003. Photochemical purification of water and air. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag.
- Ormad, M. P., Miguel, N., Claver, A., Matesanz, J. M. and Ovelleiro, J. L., 2008. Pesticides removal in the process of drinking water production. *Chemosphere*, 71, 97-106.
- Özdemir, H.A., 2010. Antibiyotik içeren sulu çözeltilerin fotokatalitik oksidasyonu: TiO₂, ZnO ve Fe yüklü zeolit ve beydellit katalizörü kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, Mühendislik ve Fen bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Özgür, I., 2008. Nanotüp ve nanotel yapılarının XRD ile karakterizasyonu. Yüksek lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Passe-Coutrin, N., Altenor, S., Cossement, D., Jean-Marius, C. and Gaspar, S., 2008. Comparison of parameters calculated from the BET and Freundlich isotherms obtained by nitrogen adsorption on activated carbons: A new method for calculating the specific surface area. *Microporous and Mesoporous Materials*, 111, 517–522.
- Patterson, A. L., 1939. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Phys. Rev.*, 56, 978.
- Pelizzetti E., Pramuro E. and Minero C., 1990. Sunlight photocatalytic degradation of organic pollutants in aquatic systems. *Waste Management*, 10 (1), 65-71.
- Peralta-Hernandez, J. M., Meas-Vong, Y., Rodriguez, F.J., Chapman, T.W., Maldonado, M.I. and Godinez, L. A., 2008. Comparison of hydrogen peroxide-based processes for treating dye-containing wastewater: decolorization and destruction of Orange II azo dye in dilute solution. *Dyes and Pigments*, 76, 656-662.

- Pirkanniemi, K. and Sillanpa, M., 2002. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere*, 48, 1047–1060.
- Poyatos, J.M., Munio, M. M., Almecija, M. C., Torres, J. C., Hontoria, E. and Osorio, F., 2010. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: State of the art. *Water Air Soil Pollution*, 205, 187–204.
- Rivas, F. J., Beltrán, F. J. and Encinas, A., 2012. Removal of emergent contaminants: Integration of ozone and photocatalysis, *Journal of Environmental Management*, 100, 10-15.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. and Nigam, P., 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77, 247- 255.
- Rodríguez, E. M., Fernández, G., Alvarez, P. M. and Beltrán, F. J., 2012. TiO₂ and Fe (III) photocatalytic ozonation processes of a mixture of emergent contaminants of water. *Water Res.*, 46, 152-166.
- Rodríguez, E. M., Márquez, G., León, E. A., Álvarez, P. M., Amat, A. M. and Beltrán, F. J., 2013. Mechanism considerations for photocatalytic oxidation, ozonation and photocatalytic ozonation of some pharmaceutical compounds in water. *J. Environ. Manage.*, 127, 114-124.
- Rozas, O., Contreras, D., Mondaca, M.A., Perez-Moya, M. and Mansilla H.D., 2010. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of ampicillin solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 1025–1030.
- Sadik, W. A., Nashed, A. W. and Abdel-Ghaffar, M., 2007. Photodecolourization of panceau 4R by heterogeneous photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 189, 135-140.
- Saikia, L., Bhuyan, D., Saikia, M., Malakar, B., Duttaa, D.K. and Senguptaa, P., 2014. Photocatalytic performance of ZnO nanomaterials for self sensitized degradation of Malachite Green dye under solar light. *Applied Catalysis A: General*, <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.apcata.2014.10.053>
- Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, M.V., Arabindoo, B., Palanichamy, M. and Murugesan, V., 2003. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 7765
- Sánchez, L., Peral, J. and Domènech, X., 1995. Aniline degradation by combined photocatalysis and ozonation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 19, 59-65.
- Sanchez, L., Peral, J. and Domènech, X., 1998. Aniline degradation by combined photocatalysis and ozonation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 19, 59-65.
- Saraf, L. V., Engelhard, M. H., Wang, C. M, Lea, A. S., McCready, D. E., Shutthanandan, V., Baer, D. R. and Chambers, S. A., 2007. Metalorganic chemical vapor deposition of carbon-free ZnO using the bis(2,2,6,6 tetramethyl-3,5-heptanedionato)zinc precursor. *J. Mater. Res.*, 22, 1230-1234.
- Sayılkan, F., 2007. Nano-TiO₂ fotokatalizör sentezi ve fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesi. Doktora Tezi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Sayılkan, F., Asiltürk, M., Tatar, P., Kiraz, N., Arpaç, E. and Sayılkan, H., 2007. Preparation of re-usable photocatalytic filter for degradation of Malachite Gren dye under UV and VIS-irradiation. *Journal of Hazardous Material*, doi: 10.1016/J.hazmat.2007.03.036.

- Sayyed, G., D'Oliveira, J. C. and Pichat, P., 1991. Semiconductor-sensitized photodegradation of 4-chlorophenol in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 58, 99-114.
- Shemer, H. and Narkis, N., 2005. Trihalomethanes aqueous solutions sono-oxidation. *Water Research*, 39, 2704-2710.
- Shen, J., Chen, Z., Xu, Z., Li, X., Xu, B. and Qi, F., 2008. Kinetics and mechanism of degradation of p-chloronitrobenzene in water by ozonation. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 1325-1331.
- Shen, Y., Lei, L., Zhang, X., Zhou, M. and Zhang, Y., 2008. Effect of various gases and chemical catalysts on phenol degradation pathways by pulsed electrical discharges. *Journal of Hazardous Materials*, 150, 713-722.
- Sheydaei, M. and Aber, S., 2013. Preparation of nano-lepidocrocite and an investigation of its ability to remove a metal complex dye. *Clean-Soil, Air, Water*, 41, 890-898.
- Sheydaei, M. and Aber, S., 2013. Preparation of nano-lepidocrocite and an investigation of its ability to remove a metal complex dye. *Clean*, 41, 890-898.
- Shirzad-Siboni, M., Farrokhi, M., Darvishi Cheshmeh, S. R., Khataee, A. and Tajassosi, S., 2014. Photocatalytic reduction of hexavalent chromium over ZnO nanorods immobilized on kaolin. *Ind Eng Chem Res.*, 53, 1079-1087.
- Soltani, R.D.C., Rezaee, A., Khataee, A.R. and M. Safari., 2014. Photocatalytic process by immobilized carbon black/ZnO nanocomposite for dye removal from aqueous medium: Optimization by response surface methodology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 1861-1868.
- Song, S., Xu, X., Xu, L., He, Z., Ying, H., Chen, J. and Yan, B., 2008. Mineralization of CI Reactive Yellow 145 in Aqueous Solution by Ultraviolet-Enhanced Ozonation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 1386-1391.
- Sorensen, B.H., Nors Nielsen S., Lanzky P. F., Ingerslev F., Holten Lützhof H.C. and Jorgensen S.E., (1998). "Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review", *Chemosphere*, 36 (2), 357-393.
- Sorlini, S. and Collivignarelli, C., 2005. Trihalomethanes formation during chemical oxidation with chlorine, chlorine dioxide and ozone of ten Italian natural waters. *Desalination*, 176, 103-111.
- Sriwong, C., Wongnawa, S. and Patarapaiboolchai, O., 2012. Rubber sheet strewn with TiO₂ particles: photocatalytic activity and recyclability. *Journal of Environmental Sciences*, 24 (3), 464-472.
- Standfford, U., Gray, K.A. and Kamat, P.V., 1996. Photocatalytic degradation of organic contaminants: halophenols and related model compound. *Review of Heterocyclic Chemistry*, 3 (1), 77-104.
- Stolz, A., 2001. Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes. *Applied microbiology and biotechnology*, 56 (1), 69-80.
- Stoytcheva, M., 2011. Pesticides - Formulations, Effects, Fate. 978, InTech.
- Su, X., Zhang, G., Xu, K., Wang, J., Song, C. and Wang, P., 2008. The Effect of MMT/Modified MMT on the Structure and Performance of the Superabsorbent Composite. *Polym. Bull.*, 60, 69-78.
- Su, X., Zhang, G., Xu, K., Wang, J., Song, C. and Wang, P., 2008. The effect of MMT/modified MMT on the structure and performance of the superabsorbent composite. *Polym. Bull.*, 60, 69-78.

- Sulak, M.T., Çalhan R. and Tulger G., (2012), "Pestisitlerin Taşınım Süreçleri ve Çevresel Etkileri", Birinci Tarım Sağlığı ve Güvenliği Sempozyumu. 51, Şanlıurfa, Türkiye, 6-7 Nisan.
- Sun, L., Lu, H. and Zhou, J., 2008. Degradation of H-acid by combined photocatalysis and ozonation processes, *Dyes and Pigments*, 76, 604-609.
- Suresh Babu, K. and Narayanan, V., 2013. Hydrothermal synthesis of hydrated zinc oxide nanoparticles and its characterization. *Chem. Sci. Trans.*, 2, 33-36.
- Tajeddine, L., Mountacer. H. and Sarraha, M., 2010. Effect of iron and humic acid on photodegradation of some pesticides adsorbed on clay surfaces. *Arab J. Chem.*, 3, 73-78.
- Talebian, N. and Nilforoushan, M. R., 2010. "Comparative study of the structural, optical and photocatalytic properties of semiconductor metal oxides toward degradation of methylene blue", *Thin Solid Films*, 518 (8), 2210-2215.
- Tanaka, K., Abe, K. and Hisanaga, T., 1996. Photocatalytic water treatment on immobilized TiO₂ combined with ozonation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, 101, 85-87.
- Tanaka, K., Padermpole, K. and Hisanaga T., 2000. "Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. *Water Research*, 34 (1), 327-337.
- Tanhaei, B., Ayati, A., Lahtinen, M. and Sillanp, M., 2015. Preparation and characterization of a novel chitosan/Al₂O₃/magnetite nanoparticles composite adsorbent for kinetic, thermodynamic and isotherm studies of Methyl Orange adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 259, 1-10.
- Teixeira, S. and Bernardin, A.M., 2009. Development of TiO₂ white glazes for ceramic tiles. *Dyes and Pigments*, 80 (3), 292-296.
- Temelli, M., 2005. Tutuklanmış scenedesmus quadricauda ile remazol brilliant blue ve orange 16 tekstil boyar maddelerin giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
- Ternes, T.A., 1998. Occurrence of drugs in german sewage treatment plants and rivers. *Water Research*, 32 (11), 3245-3260.
- Tolls, J., 2001. Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: a review. *Environmental Science and Technology*, 35 (17), 3397-3406.
- Topkaya, E., 2014. Boyar madde pestisit ve antibiyotik içeren suların fotokatalitik proseslerle arıtımında ZnO/TiO₂ kompozit plakaların kullanımı. Yüksek Lisans Tezi. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Utracki, L.A., 2004. Clay-containing polymeric nanocomposites. Volume 1. Rapra Technology Limited, 530.
- V. Daniels, "Discoloration of Paper Induced by Pigments Containing Zinc", *Restaurator* 11, 4, 236-43, DOI: 10.1515/rest.1990.11.4.236, (1990).
- Vaizoğullar, A. İ., 2013. Işığa duyarlı kompozit mikrokürecik sentezi karakterizasyonu ve fotokatalitik uygulamaları. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla.
- Vogelpohl, A., 2007. Applications of AOPs in wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 55, 207-211.
- Walling, C. and Goosen, A., 1973. Mechanism of the ferric ion catalysed decomposition of hydrogen peroxide: effects of organic substrate. *Journal of the American Chemical Society*, 95 (9), 2987-2991.
- Wiley, J., 1993. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th., New York.

- Wiley, J., 1971. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 15, 79-509, New York.
- Willmott, N., Guthrie, J. and Nelson, G., 1998. The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. Journal of the Society of Dyers and Colorists, 114, 38-41.
- Yalılı Kılıç, M. and Kestioğlu, K., 2008. Endüstriyel atıksuların arıtımında ileri oksidasyon proseslerinin uygulanabilirliğinin araştırılması. Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 13, Sayı 1.
- Ye, J., Li, X., Hong, J., Chen, J. and Fan, Q., 2015. Photocatalytic degradation of phenol over ZnO nanosheets immobilized on montmorillonite. Materials Science in Semiconductor Processing, 39, 17-22.
- Yekta, B.E, Alizadeh, P. and Rezazadeh, L. 2006. Floor tile glass-ceramic glaze for improvement of glaze surface properties. Journal of the European Ceramic Society, 26, 16, 3809-12, DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.12.016,
- Yeung, K. L., Yau, S. T., Maria, A. J., Coronado, J. M., Soria, J. and Yue, P. L., 2003. The influence of surface properties on the photocatalytic activity of nanostructured TiO₂. Journal of Catalysis, 219, 107-116.
- Yıldız, E., 1999. çapraz akış mikrofiltasyon sistemli jet loop reaktörlerde biyolojik arıtım. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Yu, Y. H. and Hu, S. T., 1994. Preoxidation of chlorofenolic wastewaters for their subsequent biological treatment. Water Science and Technology, 29, 313-320.
- Zanetti, M., Lomakin, S. and Camino, G., 2000. Polymer Layered silicate nanocomposites. Macromolecular Materials Engineering, 279, 1-9.
- Zhai, X., Chen, Z., Zhao, S., Wang, H. and Yang, L., 2010. Enhanced ozonation of dichloroacetic acid in aqueous solution using nanometer ZnO powders . J. Environ. Sci., 22, 1527-1533.
- Zhai, X., Chen, Z., Zhao, S., Wang, H., Yang, L., 2010. Enhanced ozonation of dichloroacetic acid in aqueous solution using nanometer ZnO powders. Journal of Environmental Sciences, 22, 1527-1533.
- Zhang, Y., Dou, X., Liu, J., Yang, M., Zhang, L. and Kamagata Y., 2007. Decolorization of reactive brilliant red X-3B heterogeneous photo-fenton reaction using an Fe-Ce bimetal catalyst. Catalysis Today, 126: 387-393.
- Zhang, Y., Dou, X., Liu, J., Yang, M., Zhang, L. and Kamagata, Y., 2007. Decolorization of reactive brilliant red X-3B heterogeneous photo-fenton reaction using an Fe-Ce bimetal catalyst. Catalysis Today, 126, 387-393.
- Zhaohui, L. and Linda, G., 2007. Adsorption of dodecyl trimethylammonium and hexadecyl trimethylammonium onto kaolinite Competitive adsorption and chain length effect. Applied Clay Science, 35, 250-257.
- Zhengwen, H., Gaohong, H., Yuanfa, L., Chunxu, D., Xuemei, W. and Wei, Z., 2013.
- Zhou, H., and Smith, D.W., 2002. Advanced technologies in water and wastewater treatment. Journal of Environmental Engineering and Science. 1, 247-264.
- Zhou, Y., Fusheng, L. and Shitao, Y., 2015. Preparation and photo-catalytic activities of FeOOH/ZnO/MMT composite. Applied Surface Science, 355, 861-867.
- Zhu, J.X., He, H., Zhu, L., Wen, X., Deng, F., 2005. Characterization of organic phases in the interlayer of montmorillonite using FTIR and ¹³C NMR. Journal Colloid Interface Science, 286, 239-244.

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Elazığ’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Elazığ’da tamamladı. 2001 yılında girdiği Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünden 2005 yılında mezun oldu. 2006 yılında Atatürk Üniversitesi, Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Kimya eğitimi anabilim dalında başladığı yüksek lisans eğitimini 2008 yılında tamamladı. 2008-2011 yılları arasında Milli Eğitim Bakanlığı bünyesinde ilk ve orta dereceli okullarda Kimya öğretmeni ve Fen bilgisi öğretmeni olarak çalıştı. 2011 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya anabilim dalı Fizikokimya bilim dalında doktora eğitimine başladı. Halen Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümünde bilimsel çalışmalarına devam etmektedir. Uluslar arası SCI (Science Citation Index) alanında yayınlanmış 9 tane bilimsel makale, uluslararası ve ulusal kongrelerde bir çok sözlü sunum ve poster sunumları bulunmaktadır.

Yayın Listesi: (SCI & SSCI & Arts and Humanities)

1. Kıranşan, M., Khataee A.R., Karaca, S. and Sheydaei, M. (2015) “Artificial neural network modeling of photocatalytic removal of a disperse dye using synthesized of ZnO nanoparticles on montmorillonite”. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 140, 465-473.
2. Kıranşan, M., Khataee A.R., Karaca, S. and Sheydaei, M. (2015) “Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles on Montmorillonite for Photocatalytic Degradation of Basic Yellow 28: Effect of Parameters and Neural Network Modeling”. Current Nanoscience, 11 (3), 343-353.
3. Kıranşan, M., Darvishi, R., Hassani, A., Khataee, A. R. and Karaca, S. (2014) “Preparation of cetyltrimethylammonium bromide intercalated montmorillonite nanomaterial for adsorption of a textile dye”. Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers, 45 (5), 2565-2577.

4. Hassani, A., Kıranşan, M., Darvishi, R., Khataee, A.R. and Karaca, S. (2015) "Optimization of the adsorption of a textile dye onto nanoclay by using central composite design". Turkish Journal of Chemistry, 39 (4) 734-749.
5. Karaca, S., Gürses, A., Açışlı, Ö., Hassani, A., Kıranşan, M. and Yıkılmaz, K. (2013) "Modeling of adsorption isotherms and kinetics of remazol red from aqueous solution by modified clay". Desalination And Water Treatment, 51 (13) 2726-2739.
6. Gürses, A., Hassani, A., Kıranşan, M., Açışlı, Ö. and Karaca, S. (2014) "Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution Using by Untreated Lignite as Potential Low-cost Adsorbent: Kinetic, Thermodynamic and Equilibrium Approach". Journal of Water Process Engineering, 2, 10-21.
7. Khataee A.R., Kıranşan, M., Karaca, S. and Arefi-Oskoui S. (2015) "Photocatalytic-ozonation of a disperse dye in the presence of synthesized of zinc oxide nanoparticles on montmorillonite". Turkish Journal of Chemistry, DOI: 10.3906/kim-1507-77
8. Hassani, A., Kıranşan, M., Karaca, S., Khataee, A.R. and Karaca, C. (2016) "Ultrasonic assisted adsorption of two textile dyes by using modified nanoclay: Central Composite Design Optimization, ". Korean Journal of Chemical Engineering, 33 (1) 178-188.
9. Hassani, A., Khataee, A.R., Karaca, S., Karaca, M. and Kıranşan, M. (2015) Chemically modified nanoclay for adsorption of two cationic textile dyes from aqueous solution: A comparative study by using central composite design approach, submitted for publication". Journal of Environmental Chemical Engineering, 3, 2738–2749.

Konferans Sunumları

1. Karaca, S., Gürses, A., Bayrakçeken, H., Kıranşan, M., Yıkılmaz, K. (2013) "Thermal properties of poly(ethylene-oxide)/montmorillonite nanocomposites prepared using by sol-gel method". (NanoTR9- 9 th Nanoscience and Nanotechnology Conference- (24-28 June/2013) ERZURUM/TURKEY)
2. Karaca, S., Gürses, A., Kıranşan, M., Yıkılmaz, K., Hassani, A., Açışlı, Ö. (2013) "Preparation and characterization of poly(ethylene-oxide)/clay-silica nanocomposites".

(NanoTR9-9 th Nanoscience and Nanotechnology Conference- (24-28 June/2013) ERZURUM/TURKEY)

3. Karaca, S., Gürses, A., Kıranşan, M., Yıkılmaz, K., Hassani, A. (2013) “Prediction of the forming mechanism of poly(ethylene-oxide)/montmorillonite nanocomposites from nitrogen adsorption isotherms”. (NanoTR9-9 th Nanoscience and Nanotechnology Conference- (24-28 June/2013) ERZURUM/TURKEY)

4. Hassani, A., Khataee, A.R., Karaca, S., Kıranşan, M. (2014) “Central composite design optimization of textile dye adsorption onto nanoclay”. ECOSS-30 European Conference on Surface Science. (31 August- 5 September/2014-ANTALYA/TURKEY)

5. Khataee, A.R., Hassani, A., Karaca, S., Shirzad-Siboni, M., Kıranşan, M. (2014) “Synthesis of cetyltrimethylammonium bromide modified montmorillonite nanomaterial for adsorption of an herbicide from contaminated water”. ECOSS-30 European Conference on Surface Science. (31 August- 5September/2014-ANTALYA/TURKEY)

6. Karaca, S., Gürses, A., Hassani, A., Kıranşan, M., Açışlı, Ö. (2012) “Farklı Deneysel Şartlarda Metilen Mavisinin Piroliz Edilmiş Linyit Üzerine Adsorpsiyonunun Kinetik ve Termodinamiğinin İncelenmesi”. (26. Ulusal Kimya Kongresi- (1-6 Ekim 2012) MUĞLA/TÜRKİYE)

7. Karaca, S., Gürses, A., Açışlı, Ö., Hassani, A., Kıranşan, M., Yıkılmaz, K. (2012) “Remazol Red RB’nin Sulu Çözeltilerden Modifiye Kil Üzerine Adsorpsiyonunun Kinetiği ve Adsorpsiyon İzotermlerinin Modellemesi”. (26. Ulusal Kimya Kongresi- (1-6 Ekim 2012) MUĞLA/TÜRKİYE)