

**TETRASİKLİNLERİN SULU ORTAMLARDA
BİMETALİKCu/Fe NANOPARTİKÜLÜ İLE
SORPSİYON VE PARÇALANMA MEKANİZMASI**

Yüksek Lisans Tezi

Kenan YALÇIN

Anabilim Dalı: Çevre Mühendisliği

Programı: Çevre Teknolojisi

MART -2015

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TETRASİKLİNLERİN SULU ORTAMLARDA BİMETALİK Cu/Fe
NANOPARTİKÜLÜ İLE SORPSİYON VE PARÇALANMA MEKANİZMASI

Yüksek Lisans Tezi
Kenan YALÇIN

(121112107)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 10 Ocak 2015
Tezin Savunulduğu Tarih: 16 Şubat 2015

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Sibel ASLAN
Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Arzu Y. DURSUN
Yrd. Doç. Dr Mehmet KALENDER

MART-2015

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Fırat üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Bilimleri Anabilim dalında Yüksek lisans Tezi olarak hazırlanmıştır. Çalışma TÜBİTAK tarafından 111Y092 No'lu proje kapsamında desteklenmiştir.

Tez çalışmamın tüm aşamalarında desteğini esirgemeyen tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Sibel ASLAN'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca, her zorlukta yanımda olan ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ağabeylerim Murat YALÇIN ve Nurettin YALÇIN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Kenan YALÇIN
ELAZIĞ, 2015

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
TABLolar LİSTESİ	IX
KISALTMALAR.....	X
SEMBOLLER LİSTESİ.....	XI
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Nanoteknoloji.....	4
2.1.1. Nanoteknolojinin Tarihi	6
2.1.2. Nanomateryallerin Sınıflandırılması	7
2.1.3. Nanoteknolojinin Uygulama Alanları	8
2.1.4. Nanoteknolojinin Çevresel Uygulamaları	9
2.1.4.1. Çevre ve enerji.....	9
2.1.4.2. Temiz teknoloji	9
2.1.4.3. Toprak ıslahı	10
2.1.4.4. Su arıtma	10
2.2. Nano Ölçekli Sıfır Değerlikli Demir (nZVI).....	13
2.2.1. nZVI’ın Özellikleri	13
2.2.2 nZVI’ın Sentezi.....	16
2.2.2.1. Fe ⁺² ’nin termal indirgenmesi.....	17
2.2.2.2. Elektroliz	17
2.2.2.3. Polifenolik bitki özleri.....	18
2.2.3. nZVI’ın Karakterizasyonu	18
2.2.3.1. Çekirdek-kabuk yapısı.....	19
2.2.3.2. nZVI’ın Boyutu.....	22
2.2.4. nZVI Maliyeti	24
2.3. Bimetalik Nanopartiküller	24

2.3.1. Bimetalik Yapı.....	24
2.3.2. Bimetalik Nanopartiküllerin Karakterizasyonu.....	28
2.3.3. Bimetalik Nanopartiküllerin Çevresel Uygulamaları	31
2.3.3.1. Ağır metal giderimi	32
2.3.3.2. Nitrat giderimi.....	35
2.3.3.3. Klorlu organik bileşiklerin giderimi.....	36
2.3.3.4. Kirlenmiş akiferlerin ıslahı.....	37
2.3.3.5. Hidrojen üretimi.....	38
2.4. Antibiyotikler.....	38
2.4.1. Antibiyotiklerin Sınıflandırılması.....	39
2.4.2. Antibiyotiklerin Çevredeki Varlığı	41
2.4.3. Antibiyotiklerin Çevredeki Etkileri	43
2.4.4. Antibiyotiklerin Giderim Yöntemleri	44
2.4.4.1. Klasik Arıtmalar.....	44
2.4.4.2. Oksidasyon prosesleri	44
2.4.4.3. Adsorpsiyon.....	45
2.4.4.4. Membran prosesleri.....	46
2.4.4.5. Fotoliz.....	46
2.4.4.6. Hidroliz ve Termoliz	47
3. MATERYAL VE METOT	48
3.1. Reaktifler	48
3.2. nZVI ve Nano Ölçekli Cu/Fe Bimetalik Partikülünün Hazırlanması	49
3.3. Tetrasiklin Giderim Çalışmaları	50
3.4. Analitik Yöntemler	51
3.5. Adsorbsiyon Kinetiği	52
3.6. Adsorpsiyon İzotermi.....	53
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	55
4.1. Cu/Fe Bimetalik Partikülünün Karakterizasyonu	55
4.2. Tetrasiklinlerin Giderimi Üzerine İşletim Parametrelerinin Etkisi.....	56
4.2.1. Çözelti pH'ının Etkisi.....	56
4.2.2. Nano Ölçekli Bimetalik Cu/Fe Dozajının Etkisi	59
4.2.4. Nano Ölçekli Cu/Fe Bimetalik Partikülü ile Kinetik Çalışma Sonuçları.....	62
4.2.5. Nano Ölçekli Cu/Fe Bimetalik Partikülü ile İzoterm Çalışma Sonuçları	65

4.3.	Tetrasiklinlerin Dönüşüm Ürünleri.....	68
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	69
	KAYNAKLAR.....	72
	ÖZGEÇMİŞ.....	79

ÖZET

Bu çalışmada tetrasiklinlerin sulu ortamlarda bimetallik Cu/Fe nanopartikülü ile sorpsiyon ve parçalanma mekanizması incelenmiştir

Sulu ortamdan tetrasiklin (TC), oksitetrasiklin (OTC), klortetrasiklin (CTC) antibiyotiklerin giderme verimi üzerine pH, bimetallik partikül dozajı ve sıcaklık gibi deneysel değişkenlerin etkisini değerlendirmek için yapılmıştır. Bunun yanı sıra maksimum tetrasiklin gideriminin sağlandığı optimum işletme şartlarında tetrasiklinlerin parçalanma ürünleri belirlenmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlar tetrasiklin (TC), oksitetrasiklin (OTC), klortetrasiklin (CTC) gideriminin büyük ölçüde pH'a bağlı olduğunu göstermiştir. Optimum koşullarda %90'ın üzerinde tetrasiklin giderimi elde edilmiştir.

Tetrasiklinlerin giderimi esas olarak bimetallik partikül yüzeyinde adsorpsiyonla gerçekleşmiştir. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri deney verilerine ve sonuçlarına uygulanmış ve sonuçlar Langmuir modeline uymuştur. Yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden modeller adsorpsiyon kinetiklerini açıklamak için kullanılmış ve adsorpsiyon kinetiklerinin yalancı ikinci derece kinetiğine uyduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Tetrasiklin, Adsorpsiyon, Bakır/Demir Bimetallik Partikülü.

SUMMARY

Sorption and Degradation Mechanism of Tetracyclines By Bimetallic Cu/Fe Nanoparticle in the Aqueous Solutions

In this study, sorption and degradation mechanism of tetracyclines by bimetallic Cu/Fe nanoparticle in aqueous media has been investigated.

Batch experiments were made to evaluate the effects of experimental variables such as pH, bimetallic particle dosage and temperature on removal efficiency of tetracycline (TC), oxytetracycline (OTC), chlortetracycline (CTC) antibiotics from aqueous media. Additionally, the degradation products of tetracyclines were determined under optimum operating conditions where maximum tetracycline removal was achieved. The results obtained from this study indicate that the removal TC, OTC, CTC depends on pH. The removal efficiency of tetracycline over 90% were achieved in optimum conditions.

The removal of tetracyclines mainly occurred due to adsorption on bimetallic particle surface. The Langmuir and Freundlich adsorption models were applied to experimental data and the results fitted to Langmuir model. The pseudo-first-order and the pseudo-second-order models were used to express of adsorption kinetics and it was found that the adsorption kinetics were followed the pseudo-second-order kinetic model.

Keywords: Tetracycline, Adsorption, Copper/Iron Bimetallic Particle.

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Nanometre boyutunu anlatan örnekler	4
Şekil 2.2. Hücre ya da virüsün büyüklük olarak atom ya da molekülle karşılaştırılması.....	7
Şekil 2.3. Nanoteknolojinin potansiyel uygulama alanları	8
Şekil 2.4. Nanopartiküller ile yeraltı suyu arıtma.....	12
Şekil 2.5. Mikro ve nano boyuttaki yüksüz demirin yüzey alanlarının karşılaştırılması....	14
Şekil 2.6. Klorlu bileşiklerin ve metallerin giderilmesi için çeşitli mekanizmaları gösteren nZVI'nin çekirdek-kabuk yapısı.....	15
Şekil 2.7. Sıfır değerlikli demirin TEM görüntüsü.....	17
Şekil 2.8. Sıfır değerlikli demir nanopartiküllerinin birikmiş boyut dağılımı	19
Şekil 2.9. Sıfır değerlikli demir nanopartiküllerinin çekirdek-kabuk modeli	20
Şekil 2.10. Fe ^{H2} 'nin TEM görüntüleri.	20
Şekil 2.12. (a) Nano tanecik zincirinin hologramı; (b) (a)'daki hologramdan elde edilmiş faz hatları haritası	22
Şekil 2.13. Fe nano taneciğinin FESEM görüntüsü.....	22
Şekil 2.14. Bimetalik nanopartiküllerin katalitik aktivitesinin eklenen A ve B metallerine bağılılığı eğrisi.....	25
Şekil 2.15. Elektronik etkinin (a ve b) ve sterik etkinin (c) şematik gösterimi.....	26
Şekil 2.16. Bimetalik nanopartiküllerin yaygın morfolojileri.....	27
Şekil 2.17. (a) EDS çizgi tarama kaplaması ile Ru/Pt nanopartiküllerin TEM görüntüsü. (b) EDS çizgi taramalar idealize edilmiş bir Ru/Pt nanoparçacık modelinin elementlerine ayrılmış durumu.....	29
Şekil 2.18. (a) UV-Vis, (b) Cu ve Pt/Cu alaşım nanopartiküller.....	31
Şekil 2.19. NO ₃ -N'unun bimetalik Cu/Fe nanopartikülüyle indirgenmesi.....	35
Şekil 2.20. Tıbbi ilaçların kaynakları ve çevresel etkileri	43
Şekil 3.1. TC, OTC, CTC'nin pH'a bağılılığı.....	48
Şekil 3.2. nZVI sentez çalışmasından görüntüler	49
Şekil 4.1. Cu/Fe bimetalik partikülünün SEM görüntüsü ve EDX grafiği	55
Şekil 4.2. TC (a), OTC (b) ve CTC (c) giderimi üzerine çözeltinin başlangıç pH'ının etkisi	57

Şekil 4.3. TC (a), OTC (b), CTC (c)'nin giderimi üzerine nano ölçekli Cu/Fe bimetalik partikül dozajının etkisi.....	60
Şekil 4.4. TC, OTC, CTC'nin adsorplanma kapasitesinin sıcaklıkla değişimi.....	61
Şekil 4.5. Farklı sıcaklıklarda TC (a), OTC (b), CTC (c)'nin birinci dereceden adsorplanma kinetikleri	63
Şekil 4.6. Farklı sıcaklıklarda TC (a), OTC (b), CTC (c)'nin ikinci dereceden adsorplanma kinetikleri	64
Şekil 4.7. Tetrasiklinlerin Langmuir adsorpsiyon izotermi	67
Şekil 4.8. Reaksiyon süresi boyunca TC (a), OTC (b), CTC (c)'nin dönüşüm ürünlerinin konsantrasyonu	69

TABLÖLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Nanomateryal türleri.....	8
Tablo 2.2. Demir partikülleriyle giderimi sağlanan yaygın kirleticiler.....	14
Tablo 2.3. Farklı araştırmacılar tarafından elde edilen fiziksel özelliklerin özeti.....	23
Tablo 2.4. Bimetalik nanopartiküllerle kirleticilerin giderimi.....	31
Tablo 2.5. Kimyasal yapılarına göre antibiyotiklerin temel sınıfları.....	40
Tablo 3.1. TC, OTC ve CTC'nin özellikleri.....	48
Tablo 4.1. Nano ölçekli Cu/Fe bimetalik partikülünün elementel içeriği	56
Tablo 4.2. Reaksiyonlar sonundaki son pH değerleri	58
Tablo 4.3. Farklı sıcaklıklarda yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik model hız sabitleri	62
Tablo 4.4. Langmuir ve Freundlich denklemleri uygulanarak elde edilen veriler.....	66

KISALTMALAR

CTC	: Klortetrasiklin
EDE	: Enerji dağıtıcı spektroskopisi
EPA	: Çevre Koruma Ajansı
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
LC/MS	: Sıvı kromatografisi kütle spektrometresi
MEMS	: Mikro elektromekanik sistem
mZVI	: Mikro ölçekli sıfır değerlikli demir
nZVI	: Nano ölçekli sıfır değerlikli demir
OTC	: Oksitetrasiklin
pH_{zpc}	: Adsorbent yüzeyinin elektriksel nötralitesi
SBR	: Ardışık kesikli reaktör
STEM	: Taramalı geçirimli elektron mikroskobu
TC	: Tetrasiklin
TCE	: Trikloroetilen
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
XPS	: X-ışını Emilimi
XRD	: X-ışını kırınımı
ZVI	: Sıfır değerlikli demir

SEMBOLLER LİSTESİ

C_e	: Dengedeki tetrasiklin konsantrasyonu (mg/L)
D	: Malzemenin boşluklu kısmı
k₁	: Birinci dereceden adsorpsiyon hızı sabiti (1/dk)
K_b	: Langmuir sabiti (L/mg)
K_F	: Adsorpsiyon kapasitesi
K_{sa}	: Yüzey alanı normalize hız sabiti
m	: Bimetalik partikülün kütlesi (g)
n	: Maksimum kırınım derecesi
nm	: Nanometre
pK_a	: İyonlaşma sabiti eksi logaritması
q	: Herhangi bir zamanda Cu/Fe bimetalik partikülünün gramı başına adsorbe edilen tetrasiklin miktarı (mg/g)
q_e	: Denge durumunda Cu/Fe bimetalik partikülünün gramı başına adsorbe edilen tetrasiklin miktarı (mg/g)
q_{den}	: Denge durumunda Cu/Fe bimetalik partikülünün gramı başına adsorbe edilen tetrasiklin miktarı (mg/g)
q_m	: Maksimum tek tabakalı adsorpsiyon (mg/g)
V	: Çözelti hacmi (L)
β	: Radyan olarak kırılma tepe noktası (FWHM) tam genişliğidir
θ	: Gelen ışınlar arasındaki açıdır ve saçılma düzlemidir
K	: Şekil faktörü (tipik olarak 0.95)
λ	: Malzemeye çarpan X-ışını dalga boyu.
τ	: Kristalit boyutu

1.GİRİŞ

Nüfusun artması ve teknolojinin gelişmesiyle birlikte çevre kirliliği çok önemli bir sorun haline gelmiştir. Bu kirlilik doğanın dengesini bozmakta ve canlı yaşamını tehdit etmektedir. Su, hava, toprak gibi sıralayabileceğimiz kirlilikler endüstriyel prosesler, enerji santralleri, evsel atıklar, tarım-hayvancılık ve zirai uygulamalar sonucunda oluşabilmektedir. Su kirliliği çevre kirliliğinin önemli bir boyutunu oluşturmaktadır. Canlıların hiç şüphesiz vazgeçilmez ihtiyacı ve yaşam kaynağı sudur. Bilim adamları insan sağlığını etkileyen en önemli sorunlardan biri olan çevre kirliliği özellikle su kirliliği ile mücadele edecek yöntemler geliştirmektedirler. Burada önemli olan maliyeti düşürecek etkili ve sürekli yöntemler bulmaktır.

Özellikle son yıllarda etkisini gösteren küresel ısınma nedeniyle dünyadaki su kaynakları ciddi ölçüde azalmakta ve bu durum insanlık için büyük tehlike arz etmektedir. Dolayısıyla suyun etkin kullanımı, arıtımı ve geri kazanımı acilen çözüme kavuşturulması gereken bir mesele haline gelmiştir. Bu nedenle kirli suların ve kirletilen suların (atıksuların) kullanılabilir hale gelmesi büyük derecede önem arz etmektedir.

İlaç endüstrisinin önemli özelliklerinden biri çok sayıda ve çeşitli hammaddeye karşılık oldukça düşük miktarda ürünün oluşmasıdır. Endüstride kullanılan prosesler ve kimyasallardan dolayı oluşan atıksular yoğun kirlilik içermekte ve toksik nitelikte olmaktadır. Bu nedenle arıtma tesislerinde sorun oluşturmalarının yanı sıra tesislerden çevreye yayılma olduğunda ekolojik dengeyi bozan sorunlar meydana gelmektedir (Dursun, 2011).

Farmasötik atıklar, kullanma süresi dolmuş veya artık kullanılmayan, ambalajı bozulmuş, dökülmüş ve kontamine olmuş ilaçlar, aşılar, serumlar ve diğer farmasötik ürünler ve bunların artıklarını ihtiva eden kullanılmış eldivenler, hortumlar, şişeler, kutular ve kan ya da diğer vücut sıvıları, sıvı ilaçlar ya da bunlarla kontamine olmuş madde ya da sulardır. Farmasötikler modern hayatın önemli ve vazgeçilmez unsurlarıdır.

Farmasötiklerin biyobozunurluklarının yüksek olması nedeniyle atıksulara ve oradan da içme sularına girme ihtimalleri yüksektir (Jiang veZhou, 2011). Farmasötiklerin bu yüksek biyobozunurlukları sonucu birçok içme suyu kirlenmiştir (Carballa vd., 2005). Sudaki çözünürlükleri, uçuculukları ve lipofillikleri gibi fiziko-kimyasal özelliklerine bağlı olarak farmasötikler atıksu arıtılması sırasında çeşitli arıtım işlemlerine tabi tutulabilir (Carballa vd., 2008). Ancak bu antibiyotiklerin yüksek kalıcılıkları nedeniyle klasik arıtma

sistemleriyle giderilme oranları çok düşüktür (Wick, 2010). Bu nedenle bu bileşiklerin etkili bir şekilde giderilmesi için alternatif arıtım teknolojilerin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır (Jeong vd., 2010). Son dönemde oksidasyon/indirgeme (Jeong vd., 2010), ozonlama (Li vd., 2008), koagülasyon, aktif karbon filtrasyonu (Choi vd., 2007), çok duvarlı karbon nanotüpler (Zhang vd., 2011) ve aktif karbon adsorpsiyonu (Rivera-Utrilla vd., 2013) gibi çok çeşitli giderim teknolojileri geliştirilmiştir. Antibiyotikler/antibakteriyel ilaçlar, ağrı kesiciler ve ateş düşürücü ilaçlar, antiepileptik ilaçlar, sitostatik ilaçlar, beta-blokerler, kandaki yağı düzenleyici ilaçlar ve sentetik steroidler çeşitli araştırmacılar tarafından sularda bulunan ilaçlardır. Yaygın kullanımları nedeniyle antibiyotiklerin çevrede bulunuşları ayrıntılı olarak ele alınmaktadır.

Antibiyotikler bakteri, mantar ya da protozoa gibi mikroorganizmaların büyümesini önlemek veya inhibe etmek için kullanılır. Bunlar mikrobik enfeksiyonların önlenmesi ya da tedavi edilmesi için insan ve veteriner tıbbında yaygın olarak kullanılan maddelerdir. β -laktamlar, kinolonlar, tetrasiklin, makrolidler, sülfonamidler ve diğerleri gibi çeşitli antibiyotik ve alt grupları vardır (Kümmerer, 2009). Tetrasiklinler (TC), oksitetrasiklinler (OTC), klorotetrasiklinler (CTC) gibi antibiyotikler yüksek kalitede, büyük oranda ve düşük fiyatla kullanılan antibiyotiklerdir (Lin vd., 2013). Bunlar bir hastalığı önlemek veya büyümeyi teşvik etmek üzere çiftlik hayvanlarına, insanlarda hastalıkları tedavi etmek için kullanılan antibiyotiklerdir (Halling vd., 1998). Bunların sulu çözeltilerdeki çözünürlükleri yüksek ve çevredeki yarılanma süreleri uzundur (Li vd., 2010). Bu antibiyotiklerin çevrede bulunuşları ekosistem için tehlikelidir (Liu vd., 2012).

Nanoteknolojideki gelişmelerin bir sonucu olarak kirli suların arıtımı için tasarlanmış nano malzemelerin potansiyel kullanımı büyük bir ilgi uyandırmıştır. Geleneksel makro ölçekte malzemeler ile karşılaştırıldığında, nano materyaller kütlenin fonksiyonu olarak yüzey alanında önemli gelişmeler arz etmektedir.

Sıfır değerlikli demir nanoparçacık teknolojisi tehlikeli ve zehirli atıkların arıtımı ve kirletilmiş alanların iyileştirilmesi için giderek daha popüler bir seçenek haline gelmektedir. Nano ölçekli demir partikülleri olağanüstü indirgeme kapasiteleri, nanometre seviyesindeki küçük partikül boyutları ve toksik maddelerdeki yüksek reaktivitelerinden dolayı yeraltı suları, endüstriyel sular, kirli sular ve diğer birçok uygulamalarda kullanılmaktadır. Tepkimeye yatkınlıkları klasik demir tozlarından çok daha fazladır

Bimetalik partiküller paladyum (Pd), platin (Pt), nikel (Ni), gümüş (Ag) veya bakır (Cu) gibi soy metalle ve geçiş metali olarak demir veya çinko gibi koroziv bir metalden

meydana gelir. Soy metal bir katalizördür ve indirgenme oranını artırıcı özelliktedir. Monometalik nZVI gibi bimetalik partiküller de ilk olarak mikro ölçekli demir ile kullanılmıştır.

Bimetalik demir nanopartikülleri ikinci bir metal tuzunun çözeltisine nZVI eklenerek basitçe hazırlanabilir. İkinci metal (Pd, Ni, Pt veya Ag) demir oksidasyonunu teşvik eder, elektron transferi ve hidrojenasyon için katalist olarak davranır. Birkaç çalışmada bimetalik demir nanopartiküllerin (Pd/Fe, Pt/Fe, Ni/Fe, Ag/Fe) önemli ölçüde daha yüksek ayırma hızları sağladığı, toksik ara ürünlerin oluşumunu önlediği veya azalttığı kanıtlanmıştır. Bimetalik partiküller su ve atıksulardan ağır metal, nitrat, klorlu bileşikler gibi kirleticilerin giderimi, kirlenmiş toprakların ıslahı ve hidrojen enerjisi gibi amaçlarla kullanılmaktadır.

Bu çalışmada farklı pH, sıcaklık ve partikül dozajlarında tetrasiklin antibiyotiklerinden olan tetrasiklin (TC), oksitetrasiklin (OTC), klortetrasiklin (CTC) antibiyotiklerinin nano ölçekli Cu/Fe bimetalik partikülüyle giderim mekanizması araştırılmıştır. Optimum deney koşullarında nano ölçekli Cu/Fe bimetalik partikülüyle reaksiyon kinetiği, reaksiyon izotermi, tetrasiklinlerin parçalanma hızı tetrasiklinlerin farklı dönüşüm ürünleri analiz edilerek tetrasiklinlerin giderim mekanizması belirlenmeye çalışılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1.Nanoteknoloji

“Nanoteknoloji” kavramı; nano ve teknoloji kelimelerinin birleşiminden oluşmaktadır. “Nanoteknoloji” tanımına geçmeden önce “nano” kelimesinin anlamını açıklamakta fayda görülmüştür. Nano ile tanımlanan ifadeler, herhangi bir ölçünün milyarda birini ($1 \text{ nm}=10^{-9} \text{ m}$) gösterir. Nano yapılar uzunluk olarak bakıldığında yaklaşık 10-100 atomluk sistemlere (10^{-9} metre) karşılık gelmektedirler. Nanoteknoloji, atomlarla oynayan bir teknolojidir (Özdoğan vd., 2006). 1 nanometre, hidrojen atomunun çapının sadece 10 katıdır. Nanoteknoloji kapsamına giren malzemeler için 100 ile 1 nanometre (nm) (1/10 milyon metre ile 1/1 milyar metre) arasındaki herhangi bir büyüklük (uzunluk, genişlik veya kalınlık) ifade edilmektedir. Şekil 2.1’de nanometre boyutunu anlatan örnek verilmiştir (Cireli vd., 2006).



Şekil 2.1. Nanometre boyutunu anlatan örnekler

Yukarıdaki örneklerden de görüldüğü üzere; nano parçacıklar virüslerden yüz defa daha küçüktürler, böylece insan gözü tarafından algılanamamaktadırlar. Aşırı derecede küçük boyutlara sahip bu yapılar için, çevremizdeki nesneler için geçerli olan fiziksel ve kimyasal yasalar geçerli değildir. Yani belli bir hacim kaplayan bir madde bir veya birden fazla boyutta (uzunluk, genişlik veya kalınlık) nano metre ebatlarında veya bundan daha küçük parçacıklara bölündüğünde, taneciklerin her biri kendi başına en başta belli bir

hacmi olan bu maddenin özelliklerinden çok farklı ve beklenmedik özelliklere sahip olmaktadır. Örneğin, nano ölçekteki malzemelerin iletim özellikleri (momentum, enerji ve kütle) sürekli olarak değil; ancak kesikli olarak tarif edilmektedir. Benzer olarak, optik, elektronik, manyetik ve kimyasal davranışlar klasik olmayan kuantum olarak tanımlanmaktadır. Nano büyüklükteki tozlarla takviyelendirilen kompozit malzemeler çok daha yüksek performans değerlerine ulaşmaktadırlar (Kut ve Güneşoğlu, 2005).

Nano ölçeğin çok önemli olmasının sebepleri aşağıda maddeler halinde verilmiştir :

- ✓ Madde içerisindeki elektronların dalgalanma özellikleri nanometre ölçeğindeki değişimlerden etkilenir.
- ✓ Kimyasal bileşimi değiştirmeksizin, nanometre uzunluk ölçeğinde maddenin; erime sıcaklığı, mıknatıslanma, şarj kapasitesi vb. temel özelliklerini değiştirmek mümkündür.
- ✓ Biyolojik sistemler, örneğin DNA nanometre ölçeğinde düzenlenebilirse veya yapay bileşenler DNA'ya yerleştirilebilirse, yeni tür yaratılabilir.
- ✓ Nano ölçekli bileşenler çok yüksek yüzey alanına sahiptirler, bu da onları; kompozit malzemeler, çekirdek reaktörleri, ilaç dağıtımı ve enerji depolamada kullanmak için ideal yapar.
- ✓ Nano ölçekte, yüzey gerilimi ve lokal elektromanyetik etkiler nano yapıları malzemeleri daha sert ve daha az kırılabilir yapıya daha önemli hale gelir.
- ✓ Çeşitli dış dalga olaylarının dalga boyu ölçeğindeki etkileşimi malzemelerin öz boyutları için kıyaslanabilir hale gelir (Xin, 2006).

Nanoteknoloji, maddenin atomik-moleküler boyutta mühendisliğinin yapılarak yepyeni özelliklerinin açığa çıkarılması; nanometre ölçeğindeki fiziksel, kimyasal ve biyolojik olayların anlaşılması, kontrolü ve üretimi amacıyla, fonksiyonel materyallerin, cihazların ve sistemlerin geliştirilmesidir. Bir başka ifade ile çeşitli araçların, malzemelerin ve yapıların moleküler düzeyde işlenmesi, oluşturulması ve manipüle edilmesi olarak tanımlanmaktadır. Bir başka tanımlamaya göre ise nanoteknoloji; nanometre ölçekli yapıların analizi, imalatı ve nano hassasiyette cihazların geliştirilmesi olarak özetlenebilir. Diğer bir tanımlamaya göre nanoteknoloji; en az bir boyutu nanometre ölçeğinde olan materyal ve aletlerin tasarımı, sentezi, karakterize edilmesi ve uygulamasıyla ilgili mühendislik ve bilim dalıdır (Kut ve Güneşoğlu, 2005).

Nanoteknoloji, her alanda, daha dayanıklı, daha hafif ve doğaya daha az zarar vererek üretim yapılmasını sağlayacak bir teknolojidir.

Nanoteknolojinin sağlayacağı imkânlar kısaca şöyle sıralanabilir:

- ✓ Her atomu tam istenilen yere yerleştirme imkânı
- ✓ Fizik ve kimya kurallarının mümkün kıldığı hemen hemen her şeyi atom seviyesinde üretebilme imkânı
- ✓ Üretim maliyetlerinin hammadde maliyetlerini geçmediği ekonomik üretim imkanı (Özdoğan vd., 2006).

Nanoteknoloji, içinde bulunduğumuz yüzyılda hayatın her alanında devrim niteliğinde değişikliklere sebep olacak önemli bir teknolojik alanıdır. Geçtiğimiz yüzyılda antibiyotik, plastik, televizyon, nükleer teknoloji ve bilgisayar teknolojisinin sebep olduğu köklü değişimlere benzer şekilde değişimler yaratacağı kabul edilmektedir.

Nanoteknolojinin amaçları aşağıda verilmiştir:

- ✓ Nanometre ölçekli yapıların analizi,
- ✓ Nanometre boyutunda yapıların fiziksel özelliklerinin anlaşılması,
- ✓ Nanometre ölçekli yapıların imalatı,
- ✓ Nano hassasiyetli cihazların geliştirilmesi,
- ✓ Uygun yöntemler bulunarak nanoskopik ve makroskopik dünya arasındaki bağın kurulması (Özdoğan vd., 2006)

2.1.1. Nanoteknolojinin Tarihi

80'ler – Uygun mikroskopların geliştirilmesi:

Araştırmacıların daha küçük boyutlarda çalışmaya başlamasıyla birlikte birçok problem de ortaya çıkmaya başlamıştır. Boyutlar küçüldükçe, yapılan çalışmaları izlemek zorlaşmıştır (URL-1, 2013).

90'lar – Fullerene ve Karbon Nanotüpler – Drexler:

1985 yılında Rice Üniversitesi'nde Richard Smalley öncülüğündeki araştırmacıların 60 karbon atomunun simetrik biçimde sıralanmasıyla elde edilen futbol topu şeklindeki “fullerene” moleküllerini keşfetmesinden sonra karbon atomları, 1990'lı yıllarda yapılan çalışmalara damga vurmuştur. Elde edilen fullerene molekülü, 1 nanometre büyüklüğünde ve çelikten daha güçlü, plastikten daha hafif, elektrik ve ısı geçirgen bir yapıya sahipti (URL-1, 2013).

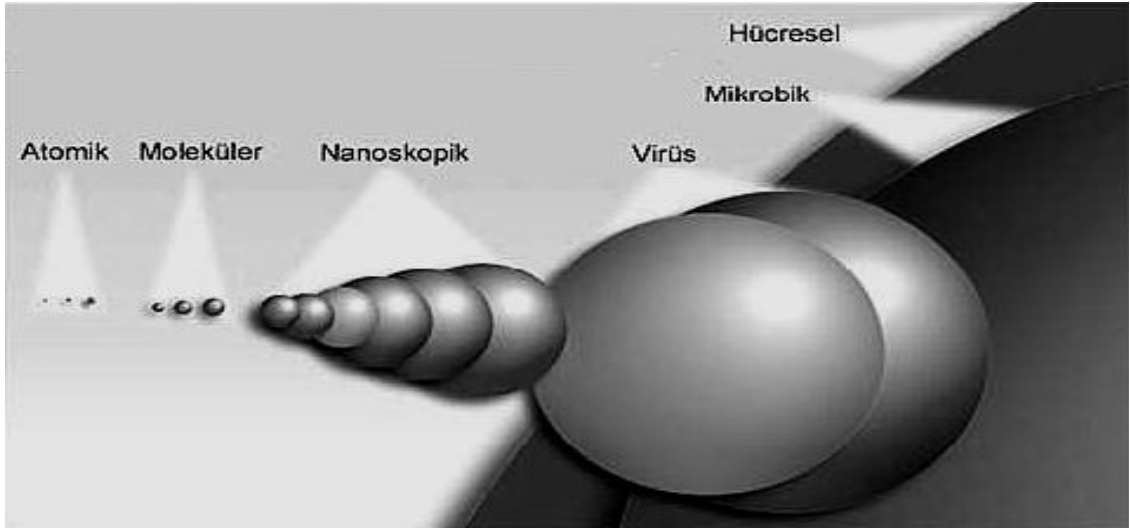
2000'ler –

1999 yılında ABD'de nanoteknoloji alanında yürütülen araştırma, geliştirme ve ticarileştirme faaliyetlerinin hızını artırma amacını taşıyan ilk resmi hükümet programı, “Ulusal Nanoteknoloji Adımı” başladı. 2001 yılında Avrupa Birliği, Çerçeve Programı'na nanoteknoloji çalışmalarını öncelikli alan olarak dâhil etti (URL-1, 2013).

2.1.2. Nanomateriyallerin Sınıflandırılması

Nanoteknolojide güncel olaylar düşünülünce, nano ifadesi temel bilimlerde önemli bir yere sahiptir. Katı hal fiziği 100 nm'den daha büyük boyutlarda atomlara ve moleküllere bağlı, tamamıyla sınırsız düzenin katıları ile ilgilenirken, kimya genellikle 100 nm'den daha az boyutları, maddenin alanı, atomlar ve moleküller ile çalışır.

Nanokristal yapıların boyutunu anlamak için dünyamızda bulunan diğer küçük varlıklarla kıyaslama yapılabilir. Şekil 2.2'de gösterildiği gibi bir hücre ya da virüs nano ölçekteki büyüklüklere göre belirgin bir şekilde büyüktür (Abdul, 2003).



Şekil 2.2. Hücre ya da virüsün büyüklük olarak atom ya da molekülle karşılaştırılması

Tablo 2.1'de nano materyallere ait boyutlar ve bu boyut aralıklarındaki örnek materyaller gösterilmektedir (Abdul, 2003).

Tablo 2.1. Nanomateryal türleri

Materyaller	Boyut (yaklaşık)	Örnekler
Nanokristaller veya kuantum noktalar	1–10 nm	Metaller, yarı iletkenler, manyetik materyaller
Nanopartiküller	1–100 nm	Metaller, seramik oksitler
Nanoteller	1–100 nm	Metaller, yarı iletkenler, oksitler, nitritler
Nanotüpler	1–100 nm	Karbon
Nano gözenekli katılar	0,5–10 nm (gözenek yarıçapı)	Zeolitler, alümina
İki boyutlu nanopartiküller	Birkaç nm ² -µm ²	Metaller, yarı iletkenler manyetik materyaller
İnce filmler	1–1000 nm (kalınlık)	Yarı iletkenler

2.1.3. Nanoteknolojinin Uygulama Alanları

Önemli araştırma kaynaklarına göre, nanoteknolojinin Şekil 2.3’de gösterilen beş büyük alanda potansiyel etkiler göstermesi beklenir. Sanayi gibi önemli sektörleri kapsayan bu alanlar, aynı zamanda, nanoteknolojinin uygulama alanları olarak kabul edilmektedir. Bunlar;

1. Çevre ve enerji
2. Malzeme ve imalat
3. Elektronik ve bilgisayar
4. Medikal ve tıp
5. Uzay, uçak ve ulaşım (Abdul, 2003).



Şekil 2.3. Nanoteknolojinin potansiyel uygulama alanları

2.1.4. Nanoteknolojinin Çevresel Uygulamaları

2.1.4.1. Çevre ve enerji

Nanoteknolojinin çevre ve enerji uygulamalarında önemli etkiler göstereceği öngörülmektedir. İstenmeyen yan ürünlerin üretimi en aza indirilmelidir. Bu istenmeyen yan ürünler atıksu kaynaklarına ve atıksu arıtma tesislerine girmeden izlenmeli ve önlenmelidir (Abdul, 2003).

2.1.4.2. Temiz teknoloji

Nanoteknoloji atom-atom yapısını içerir. Üretim işlemi sonucu üretilen dağıntık ürünler ve tehlikeli yan ürünler olmaksızın maddeler üretebilmek mümkün olacaktır. Bu işlemler sırasında birkaç yan ürün açığa çıkabilir ve bu yan ürünlerin nano cihazlar yardımıyla kolayca geri dönüşümleri yapılabilir. Moleküler düzeyde çalışabilmek için ucuz enerji ve ekipmanlar ile bu atıklar nanoteknoloji sayesinde zararsız formlara dönüştürülebilirler (Abdul, 2003).

Küresel ısınmanın azaltılması: Nanoteknoloji daha az atık üretimi, kimyasal kirlilik kaynaklarının azaltımı, çok daha düşük malzeme hacmi ile bol tüketim malları üretme potansiyeline sahiptir. Böylece kirlilik kaynakları ortadan kaldırılabilir. Nanoteknoloji temelli cihazlar/sistemler aşırı CO₂'i gidererek küresel ısınmanın durdurulmasına yardımcı olabilir ve ekosistemi dengeye getirmede yardımcı olabilir (Abdul, 2003).

Çevre dostu ve verimli enerji: Bir bütün olarak dünyaya bakıldığında, farklı amaçlar için enerji kullanımı güneşten alınan enerji miktarının sadece küçük bir bölümünü temsil etmektedir. Bu endişeler çevre dostu yakıtlara doğru yönelmemize yol açar (Abdul, 2003).

Çevre dostu kaplamalar: Nanopartiküllerin en büyük avantajı son derece yüksek partikül yüzey alanına sahip olmalarıdır. Nanopartiküllerin dağılımı ve kaplama uygulamaları, optik termal ve difüzyon engelleri içerir. Nano ölçekli dağılımları ve kaplamalar üzerinde önemli çalışmalar seramik, biyosensörler, renklendiriciler ve aşınmaya dayanıklı polimerler alanında devam etmektedir (Abdul, 2003).

Çevresel İzleme: Nanoteknoloji çevresel izleme uygulamaları için potansiyele sahiptir. Çevresel izleme için öngörülmekte olan cihazların bazıları aşağıdadır (Abdul, 2003):

- ✓ Biyosensörler,
- ✓ Mikro elektromekanik sistem (MEMS) sensörleri,
- ✓ Fiber-optik sensörler,
- ✓ Barkodlar ve akıllı yüzeyler.

2.1.4.3. Toprak ıslahı

Toksik maddeleri gidermek için moleküler makine kullanıldığında canlı organizmaların çevresi temizlenir. Bu nano makineler yapılarak, kirlenmiş sahalar temizlenebilir. Toksik maddeler enerji kaynağı olarak güneş enerjisi kullanılarak kirlenmiş topraktan giderilebilir (Abdul, 2003).

2.1.4.4. Su arıtma

15 yıldır nanoteknoloji geliştirilmiş ilaç üretiminden kirletilmiş suyun arıtımına kadar bir dizi yeni teknolojilerin gelişmesine yol açmıştır. Nano malzemeler boyutları nedeniyle ayırt edici kimyasal, katalitik, elektronik, manyetik, mekanik ve optik özelliklere sahip olduğu gösterilmiştir (Crane ve Scott, 2012).

Parçacık boyutu azaldıkça, yüzeyde bulunan atomların adsorplanma oranı artar ve bu da etkili stabilizasyon elde etmek için diğer atomlar, moleküller ve komplekslerle adsorplanma, etkileşim ve reaksiyona girme eğilimini arttırır. Bunlara ek olarak onların çok küçük boyutları nanopartiküllerin sulu süspansiyonlara dahil olmasına ve bir kolloid gibi davranmasına imkan verir. Bu gibi eşsiz özellikler geniş bir uygulama aralığı için yarar olarak gösterilmiştir (Crane ve Scott, 2012).

Nanoteknoloji sadece bir yönlü olarak kirli suların arıtımı için tasarlanmış nano malzemelerin potansiyel kullanımında büyük bir ilgiye yol açmıştır. Geleneksel makro ölçekte malzemeler ile karşılaştırıldığında, nano kütle bir fonksiyonu olarak, yüzey alanında önemli gelişmeler arz etmektedir. Aynı amaca ulaşmak için malzemenin küçük bir kütlesi kullanılarak hem hammadde hem de enerji teorik olarak önemli maliyet

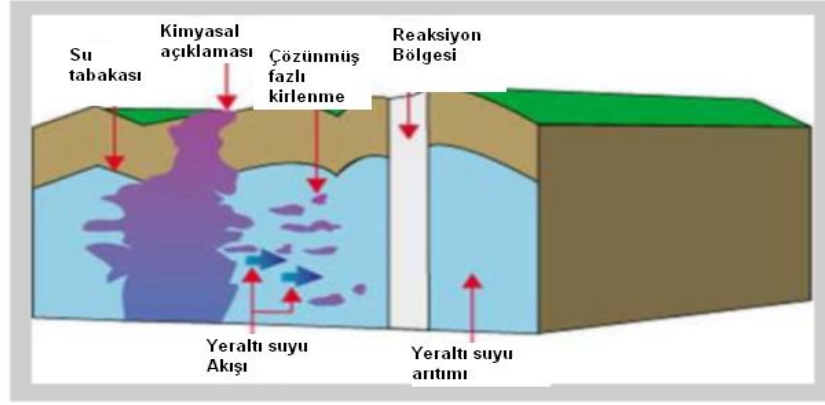
tasarrufu ile muhafaza edilebilir. Ayrıca bunların kolloidal boyutu yeraltı suyu sistemlerinin hemen hemen her yerinde ve derinliğinde kirleticilerin hızlı giderimini sağlayabilir (Crane ve Scott, 2012).

Gelecekteki su ihtiyaçlarını karşılamak, su arıtma ve tuzsuzlaştırma, savunma ve çevre güvenliği çalışma alanlarının bazılarıdır. Nanoteknoloji suyun tuzsuzlaştırılması için cihaz geliştirme, deniz suyu tuzsuzlaştırma ve nanotüplerin kullanımı için kullanılabilir. Karbon nanotüpler ters osmoza göre en az 10 kat daha az enerji ve damıtmada en az 100 kat daha az enerji kullanarak ters osmoz veya damıtma işlemleriyle rekabet edebilecek noktaya gelmiştir (Bruns, 2000; Abdul, 2003). Yeraltı suyu ve başka su kaynakları geleneksel olarak şu anda granül veya "mikro ölçekli" demir (>50000 nm) içeren organik veya inorganik çevresel kirleticileri indirgemek için demir arıtım duvarlarıyla giderilebilir. Nanoteknoloji altında aynı işlem bu mikro ölçekli demirden daha reaktif ve etkili olduğundan arıtılabilen nano ölçekli demir kullanılabilir (Abdul, 2003).

Örneğin, çevre mühendislerinden oluşan bir ekip, ABD’de Lehigh Üniversitesi, Pennsylvania’da çalışmalara öncülük eden, içme suyu sağlamak ve kirli yeraltı su yataklarını arıtmak için nanopartiküller kullanarak yeni bir teknoloji test etmişlerdir.

Çevre ıslahı için bu teknolojinin potansiyeli çok büyüktür ve gerçekten küresel etkileri bulunmaktadır. Şekil 2.4’de gösterildiği gibi süreç %99.9 oranında demir ve en az % 0.1 paladyum olan bir bileşimle doldurulmakta olan bir kompozisyonla yeraltı sularına enjekte edilen nanopartikülleri içerir. Nanopartiküller kuru temizleme ve endüstriyel işlemlerde kullanılan kanserojen çözücüler ile kirlenmiş su veya toprağa uygulandığında, büyük nispi yüzey alanı ve yüksek bir tepkime oranı sağlamıştır (Abdul, 2003).

Yukarıdaki yaklaşımın geleneksel temizleme yöntemlerine göre daha etkili olduğu söylenmektedir. Bir ABD merkezli şirket, New Jersey üretim tesisinde, bu tekniğin etkinliğini gösterdi. Şirket birkaç yıl bir toksik olan trikloroetilenin (TCE) araştırmasını yapmıştır. Şirket birkaç izleme kuyusuna çalışmak üzere nanopartikülleri koymuştur. Nanopartiküller enjekte edildikten sonra kuyulardan alınan 12 saatlik numuneler sonucunda TCE’nin yüzde 96’ya kadar zararsız etilen ve etana düşürülmüş olduğunu göstermiştir. Bundan önce en etkili yöntemle sadece %25 oranında azalma sağlanabilmiştir (Abdul, 2003).



Şekil 2.4. Nanopartiküller ile yeraltı suyu arıtma

Kavramsal olarak kirli yeraltı suyu ıslahı için tasarlanmış nano parçacık kullanımı için gerekli olan temel özellikler şunlardır: (i) kirletici maddelerin temizlenmesi için yüksek reaktivite (ii) gözenekli ortam içinde yeterli hareketlilik (iii) yeterli reaktif ömrü (iv) düşük toksisite. Bu özellikler işletme sürücüleridir; aynı zamanda malzemenin diğer mevcut diğer teknolojiler ile rekabeti için uygun maliyetle üretilebilir olması ve dağıtılması gerekir. Birçok tasarlanmış nanopartikül yukarıda belirtilen yükümlülüklerini yerine getirememektedir. Örneğin, gümüş nanopartiküller koloidal süspansiyonlar gibi stabiliteleri ve sulu kirletici ile reaksiyona girmeleriyle tanınırlar. Ancak yeraltı suyu ıslahı için kilogram miktarlarında malzeme masrafları çevre toksisitesi açısından sorunlara neden olması nedeniyle kullanımı engeller. Ucuz maliyeti, çevresel uyumluluğu ve yüksek reaktivitesi nedeniyle su arıtımı için yaygın olarak çalışılan nano malzeme metalik demirdir (Crane ve Scott, 2012).

Moleküler düzeyde su arıtma ve atık arıtma için filtrasyon membranlarının tasarımı en küçük kirleri giderebilecekleri anlamına gelir. Bu da nanoteknolojinin daha etkili diğer yeşil teknolojilere dönüşme potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir. Islah ve atıksu arıtma altında nanoteknoloji uygulamaları aşağıdakileri içerebilir:

- ✓ Verimli ve hızlı biyokimyasal algılama,
- ✓ Kirleticilerin ve çevrede belirli patojenlerin yerinde giderimi,
- ✓ Mineralizasyon süreçleri,
- ✓ Sudan kirleticilerin uzaklaştırılması (300 nm altında),
- ✓ Çevrenin geniş alanlarında sürekli ölçüm,
- ✓ Kaynağında nanoparçacık kirletici emisyon azaltılması
- ✓ Endüstriyel, biyolojik ve radyoaktif atıksu da dâhil olmak üzere atıksu akışları için çeşitli giderim yöntemleri geliştirmek (Crane ve Scott, 2012).

2.2. Nano Ölçekli Sıfır Değerlikli Demir (nZVI)

2.2.1. nZVI'nin Özellikleri

Demir dünyada en çok bulunan elementlerin 4.südür, yerkabuğunun %5'ini oluşturur ve bazı bakteriler dışında tüm organizmaların yaşamı için vazgeçilmezdir (Mıdık, 2011). Yüksüz metaller arasında en yaygın olarak yüksüz demir kullanımı tercih edilir; çünkü ucuzdur, kolay erişilebilirdir (Gillham ve O'Hannesin, 1994). ZVI, 10 yıldan fazla süredir çok sayıda çalışmanın ayrıntılı konusu olmuştur:

- ✓ çeşitli kirleticiler oranlarının azaltılmasında,
- ✓ klorlu solvent içeren kirli yer altı sularının klorlarının giderilmesinde,
- ✓ nitratın atmosferik azota indirgenmesinde,
- ✓ aromatik azo boyar maddelerin arıtılmasında,
- ✓ pentaklorofenol ve haloasetik asitler gibi diğer organiklerin giderilmesinde etkilidir (Mıdık, 2011).

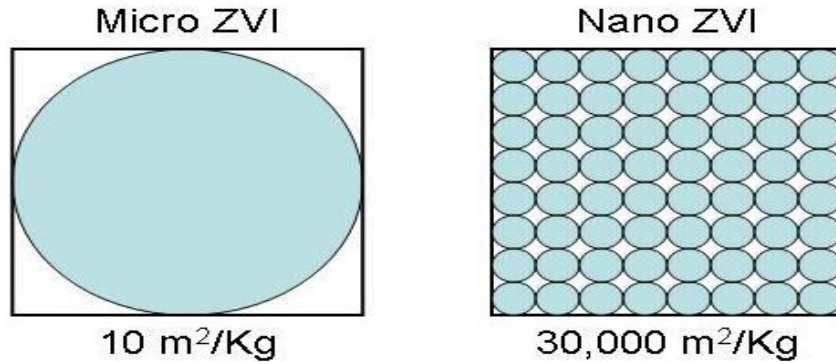
Sıfır değerlikli demirde çekirdek esasen sıfır değerlikli veya metalik demirden oluşurken, karışık değerlikli oksit [Fe (II), Fe (III)] kabuğu metalik demir oksidasyonu sonucu oluşur. Demir tipik olarak demir (II), demir (III) oksitleri olarak çevrede bulunur ve bu nedenle ZVI üretilmiş bir materyaldir. Demir partikülleriyle giderimi sağlanan yaygın kirleticiler Tablo 2.2'de verilmiştir. Bugüne kadar ZVI uygulamaları öncelikle ZVI'nin elektron verici özelliklerine odaklanmıştır. Çevre koşullarında ZVI suda oldukça reaktif olup, çok yönlü bir giderim malzemesidir ve mükemmel bir elektron verici olarak kullanılabilir (Li vd., 2006).

Mikro ve nano boyuttaki yüksüz demirin yüzey alanlarının karşılaştırılması Şekil 2.5'de gösterilmiştir (Mıdık, 2011). Bunun yanı sıra, geniş özgül yüzey alanına sahip olmaları nedeniyle nano tanecikler, makro boyuttaki yüzeyler gibi düşünülebilir. Bu da onların hacim özelliklerini etkiler. 3 nm civarındaki bazı nano taneciklerin, atom ya da iyonlarının yaklaşık %50'si yüzeylerindedir. Bu sayede, yüzey özellikleri, hacim özelliklerini etkileyebilir ve yakın stokiometrik tepkimeler oluşabilir. Çoğunlukla malzemelerin yüzeylerinde bozulmalar meydana gelir. Bu nedenle, yüzey yapısının optimizasyonu, nano taneciğin tüm davranışını etkin bir şekilde geliştirebilir. Demir esaslı nano malzemeler, çevresel uygulamalarda, kirlenmiş toprak ve yeraltı suyunun temizlenmesinde dikkat çekecek derecede etkindir (Zhang, 2003).

Tablo 2.2. Demir partikülleriyle giderimi sağlanan yaygın kirleticiler

Klorlu metanlar	Organik boyalar	Diğer organik kirleticiler
Karbon tetraklorür	Orange II	N nitrosodimetilamin
Kloroform	Chrysoidine	TNT
Diklorometan	Tropaeolin O	Ağır metal iyonları
Klorometan	Acid Orange	Civa
Klorlu benzenler	Acid Red	Nikel
Hekzaklorobenzen	Klorlu etenler	Gümüş
Pentaklorobenzen	Tetrakloroeten	Kadmiyum
Tetraklorobenzenler	Trikloroeten	Krom
Triklorobenzenler	cis-Dikloroeten	Kurşun
Diklorobenzenler	trans-Dikloroeten	İnorganik anyonlar
Klorobenzen	1,1- Dikloroeten	Dikromat
Pestisitler	Vinil klorür	Arsenik
DDT	Diğer poliklorlu hidrokarbonlar	Perklorat
Lindan	PCB'ler	Nitrat
Trihalometanlar	Dioksinler	
Bromoform	Pentaklorofenol	
Dibromoklorometan		
Diklorobromometan		

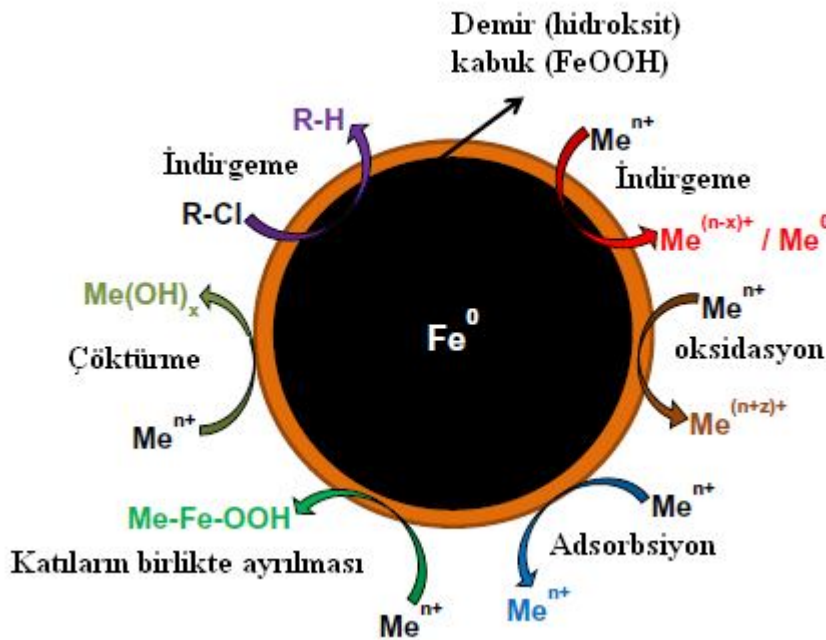
Küçük boyutları nedeniyle, tepkimeye yatkınlıkları geleneksel demir tozlarından çok daha fazladır. Ayrıca sulu çamur içinde askıda tutulabilir ve kirlenmiş bölgeye doğrudan, kolayca pompalanabilirler. Saf demirin bilinen hiçbir zehirli özelliği yoktur; zaten dünyada en bol bulunan metallere biridir. Saf demir havaya maruz kaldığında, tuğla kırmızısı renge sahip olan demir okside yükseltgenir. Metalik demir, organik kirliliklerin (trikloroetan (TCA), trikloroeten (TCE), tetrakloroeten (PCE) veya karbon tetraklorür, vs.) varlığında yükseltgenirse, bu organik bileşenler, daha az zehirli olan basit karbon bileşiklerine parçalanırlar. Dahası, demir yükseltgenirken, kurşun, nikel ve civa gibi ağır metalleri indirger; toprakta sabit kalan ve çözünmeyen bir yapıya dönüştürür (Mıdık, 2011).



Şekil 2.5. Mikro ve nano boyuttaki yüksüz demirin yüzey alanlarının karşılaştırılması

nZVI parçacıklarının tipik çapı en az 100 nm'dir. Sulu çözeltilerde tüm nZVI parçacıkları bir dış demir (hidroksit) katman oluşturmak için su ve oksijen ile reaksiyona girer. Sonuç olarak, nZVI parçacıkları bir çekirdek-kabuk yapısına sahiptir (Şekil 2.6). İnce oksit tabakası metal elektron transferini sağlar. Dış (hidroksit) tabaka metaller de dahil olmak üzere çeşitli kirleticiler için etkili bir adsorbent olarak hareket edebilir. nZVI elektrokimyasal yöntem, gaz fazında indirgeme yöntemi ve sıvı faz indirgeme yöntemi de dahil olmak üzere çeşitli yöntemler ile sentezlenebilir. Bunlar arasında gaz faz ve sıvı faz indirgeme arıtım amacıyla kullanılan nZVI sentezi için en yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir. Bu yöntemler ile sentezlenen nZVI parçacıkları hava veya su ile reaksiyona girmeleri nedeniyle bu çekirdek-kabuk yapısı hızla geliştirilmiştir ancak parçacık boyutu, yüzey alanı, kristallik derecesi, kalınlığı ve oksidin kabuk kompozisyonu değişebilir (O'Carroll vd., 2013).

Sodyum bor hidrür kullanarak (Fe^{HB}) sentezlenen nZVI bir $\alpha\text{-Fe}$ çekirdek ve demirden (hidroksitler) oluşan bir dış kabuk ile amorf bir yapıya sahip olan partiküller ile sonuçlanır.



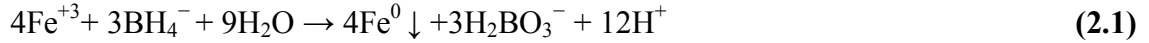
Şekil 2.6. Klorlu bileşiklerin ve metallerin giderilmesi için çeşitli mekanizmaları gösteren nZVI'nin çekirdek-kabuk yapısı.

2.2.2 nZVI'nin Sentezi

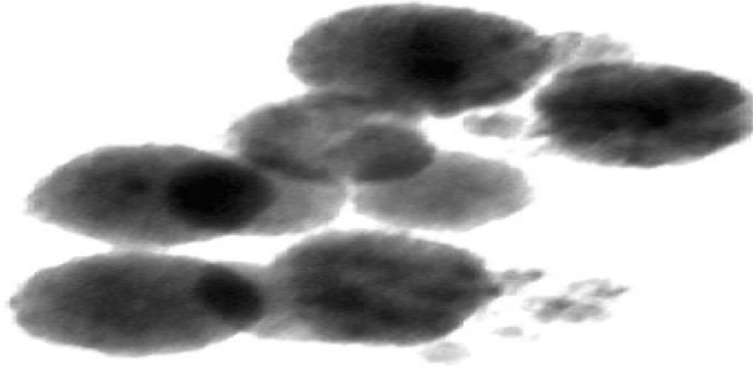
Nano malzemelerin büyük ölçekli ve düşük maliyetli üretimi için sağlam yöntemlerin geliştirilmesi nanoteknolojinin büyümesi için gereklidir. Çevre uygulamalarında genellikle arıtma işlemlerinde kirlenmiş su ve toprağın arıtılması için değişik miktarlarda kullanımları gereklidir. Birçok endüstriyel uygulamalardan farklı olarak çevre teknolojilerinde nispeten düşük piyasa değerleri göstermelidirler. Bu nedenle bu teknolojilerin uygulanabilmesi için nano malzemelerin maliyetleri önemlidir. Bu bazı çevresel nanoteknoloji uygulamalarının yavaş ilerlemesinin temel nedeni olabilir (Li vd., 2006).

Yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya yaklaşımı: nano parçacık sentezi açısından iki genel stratejidir. Öğütme işleme de dâhil olmak üzere mekanik veya kimyasal aşamalar ile nanopartiküllerin üretimi büyük boyutlu malzemelerden meydana gelir.

Her iki yaklaşım başarıyla nZVI nanopartiküllerin hazırlanmasında uygulanmıştır. Birçok araştırma grupları tarafından nZVI üretimi aşağıdan yukarıya yaklaşımıyla sodyum bor hidrit ile demir (III) veya demir (II) tuzlarının indirgenmesi işlemi kullanılmıştır.



Bu yöntemin en büyük avantajı sadece iki reaktif ihtiyacının olması ve herhangi bir özel ekipman/araca ihtiyaç duyulmaması, ayrıca kimya laboratuvarında yapılabilmesidir. Yüksek kaliteli demir nanopartiküllerini üretmek için bu yaklaşımda tipik olarak yavaş yavaş 0.045 M demir klorür çözeltisi içine 0.25 M sodyum borohidrid 1:1 lik hacim oranında eklenmesi ile elde edilir. Bununla birlikte borhidrür indirgeme yaklaşımı ile ilgili önemli sağlık ve güvenlik konuları vardır. Kimyasal reaksiyonların bir yan ürünü olarak hidrojen gazı üretileceğinden sentezin bir çeker ocak içinde yürütülmesi gerekmektedir. Ayrıca patlamaya dayanıklı karıştırıcı kıvılcım olasılığını en aza indirmek için kullanılır. Simsiyah nanoparçacık agrega vakumlu filtrasyon ile toplanabilir. Seçilen nZVI görüntüleri Şekil 2.7'de verilmiştir (Li vd., 2006).



Şekil 2.7. Sıfır değerlikli demirin TEM görüntüsü (NaBH_4 ile FeCl_3 indirgenmesiyle sentezlenen nanopartiküller)

2.2.2.1. Fe^{+2} 'nin termal indirgenmesi

Fe^{+2} 'nin termal indirgenmesi son zamanlarda ucuz ve fonksiyonel nZVI üretimi için potansiyel bir yöntem olarak araştırılmıştır. Cevherden demir ve çelik üretimine benzeyen yöntem, sulu fazdaki Fe^{+2} 'nin veya demir oksit nanopartiküllerinin indirgenmesini sürdürmek için karbon esaslı metaryallerin (karbon siyahı, karbon nanopartikülleri, boş karbon, ultra-ince grafit tozu, vb.) termal bozunması sırasında üretilen termal enerjisi ve gaz indirgeyici ajanların (H_2 , CO_2 , CO , vb.) kullanılmasıyla ilişkilidir. Yüksek yüzey alanı olan karbon son derece ucuz ve hazır bir malzemedir (örneğin, karbon karası fosil yakıt endüstrisinin atık bir ürünüdür) her iki yöntem de, çeşitli fiziko-kimyasal nZVI formlarının üretimi için ucuz yöntemleri temsil eder. Buna ek olarak kendi oksitleri için tercihen Fe^0 'ın oluşumu için gerekli olan yüksek sıcaklıklara rağmen ($> 500\text{ }^\circ\text{C}$) tepkime endotermiktir, yan ürünleri sadece gazlardır ve bu nedenle derecelendirilebilir bir işlemi temsil eder (Crane ve Scott, 2012).

2.2.2.2. Elektroliz

İyonik çözeltiden metallerin ayrılması için iyi kurulmuş endüstriyel bir yöntem olarak elektroliz son zamanlarda nZVI sentezi için araştırılmıştır. Sadece gerekli olan Fe^{+2} tuz çözeltisi, bir iletken tabaka, nanopartiküllerin dağıtılması için elektronik kaplama ve bir doğru akımdır. Bu yöntem nZVI üretimi için son derece basit, ucuz ve hızlı bir yöntemdir. Tek sorun, katotta yeni oluşan metal nanopartiküllerin dağılımı için uygun yöntemleri belirlemektir. Bunlar son derece umut verici yöntemleri temsil eder (Crane ve Scott, 2012).

2.2.2.3. Polifenolik bitki özleri

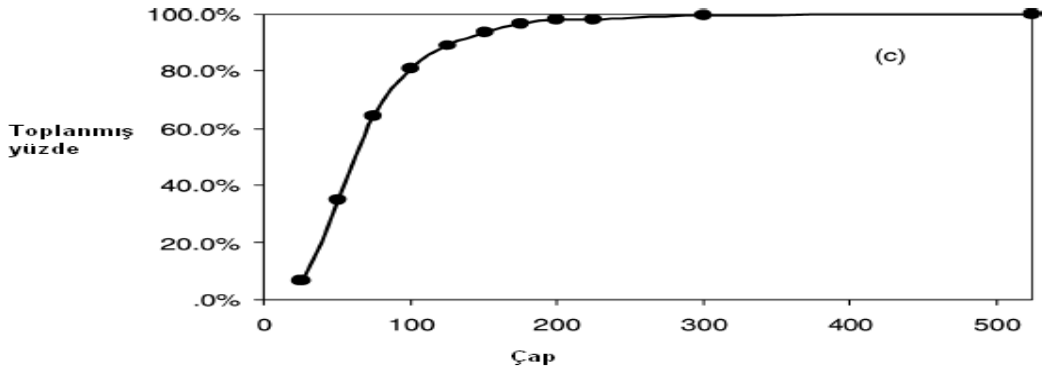
Belki de nZVI sentezi için şimdiye kadar geliştirilen çevre ile en uyumlu proses Fe^{+2} 'nin indirgenmesi için polifenolik bitki özlerinin kullanımıdır. Bu yöntem aynı zamanda yerinde nZVI sentezi için potansiyel sağlayan ve tesis dışında üretimi, depolama ve taşıma için olan ihtiyacı ortadan kaldırarak oda sıcaklığında da mümkün olduğunu göstermiştir. Öncelikle yerinde toprak katalizörünün ve yerinde kimyasal oksidasyonun performansını artırmak için geliştirilen işlem indirgen bir kimyasal olarak su arıtımı için kullanılabilen nZVI'nin sentezlenmesi için hala uygulanabilmiş değildir (Crane ve Scott, 2012).

2.2.3. nZVI'nin Karakterizasyonu

Şimdiye kadar ZVI nanopartiküllerinin yüzey karakterizasyonu üzerine sınırlı sayıda çalışma yayınlanmıştır. Bunların yüzey özelliklerini ayrıntılı bir şekilde bilmek reaksiyon mekanizmalarını, kinetik ve ara ürün profillerini anlamak için çok önemlidir. Aynı zamanda nanopartiküllerin taşınmaları, dağılımları ve çevredeki akıbetleri de bu yüzey özelliklerine bağlıdır. Farklı yöntemlerle üretilen ZVI nanopartiküller çok farklı özellikler gösterebilir. Ancak bir tipik demir nanoparçacığı tanımlamak için genellikle bu yöntemler pratik değildir. Temelde demir nanopartiküllerin reaktif türleri ve yüzey özellikleri çevre koşulları ile hızlıca değişebilir (Li vd., 2006).

Nanopartiküller çoğunlukla küresel ve zincir benzeri agregat şeklinde bulunur. TEM'de görüntülenen 400'ün üzerindeki nanopartiküllerin boyut dağılımı araştırması nanopartiküllerin %80'inin 100 nm'den daha küçük çaplara sahip olduğunu göstermektedir. Bunun yanında %50'si ise 60 nm'den daha küçüktür (Şekil 2.8).

Çekirdek-kabuk modeline göre karışık değerlikli demir oksidin kabuğu nötr pH koşulları altında büyük ölçüde çözünmezdir ve hızlı oksidasyona karşı ZVI çekirdeğini koruyabilir. Gerçek oksit tabakası amorf yapı nedeniyle karmaşıktır. Oksit kabuğun bileşimi imalat işlemlerine ve aynı zamanda çevre koşullarına bağlıdır (Li vd., 2006).

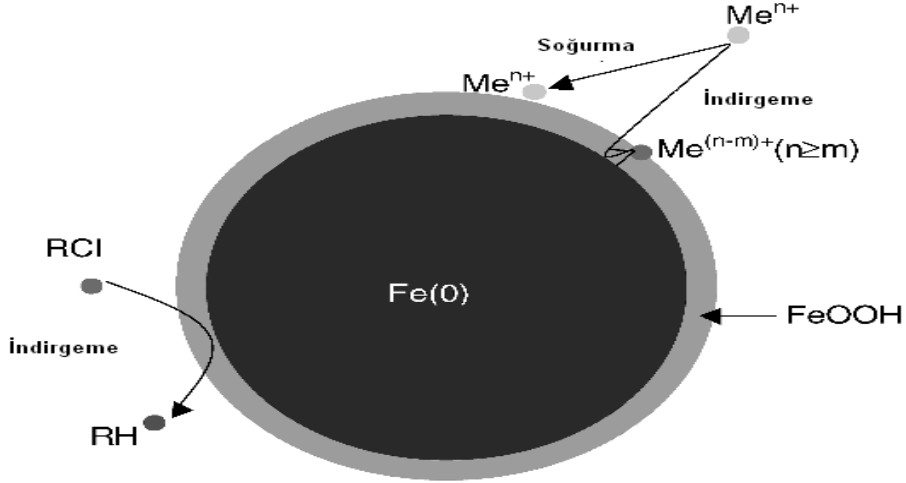


Şekil 2.8. Sıfır değerlikli demir nanopartiküllerinin birikmiş boyut dağılımı

2.2.3.1. Çekirdek-kabuk yapısı

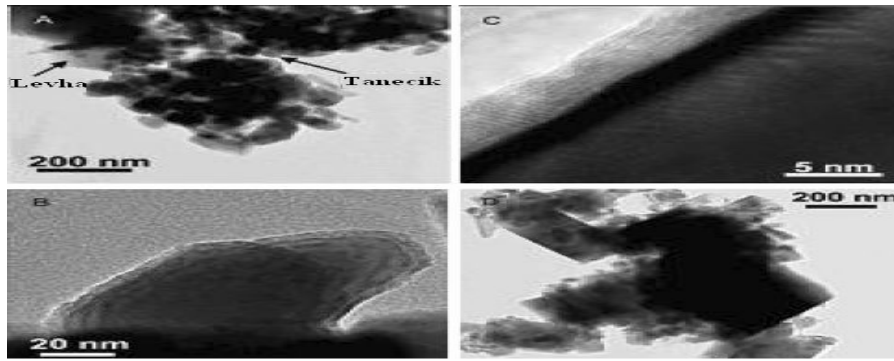
Çekirdek tamamen yüksüz demirden oluşur ve çevresel kirleticilerle mücadelede güçlü indirgeme potansiyeline sahiptir. Yüksüz demirin oksidasyonundan çoğunlukla demir oksitler/hidroksitler oluşur. Çekirdek kimyasal kompleks oluşumları için ortam sağlar (Li vd., 2006).

Demir nano taneciğin kabuk yapısı, çevresel uygulamalarda önemli rol oynamaktadır. Çekirdek-kabuk yapısındaki nano taneciklerin, tepkimeye girmesini sağlayan etkenin Fe^0 çekirdeğin yükseltgenmesi olduğu kabul edilir. Aşırı ince boyutu ve yüksek özgül yüzey alanı nedeniyle, sıfır-değerli demir nano tanecikleri havada kolayca paslanırlar. Paslanma büyük ölçüde tanecik büyüklüğüne bağlı olduğundan, aşırı ince tanecik kullanan pek çok araştırmacı, demir nano tanecikleri paslanmaktan korumak için tanecikleri, oksitten oluşan pasif bir tabaka veya sabit bir soy metal kabukla kaplamaktadır. Sıfır değerlikli demir nanopartiküllerinin çekirdek kabuk yapısı Şekil 2.9'da gösterilmiştir. Geleneksel olarak elde edilen demir nano taneciklerin (Fe^{H2}) yüzeyinde de Fe^0 'ın suyla kontrollü teması sonucu oluşmuş bir oksit tabakası vardır. Demir oksit kullanan diğer araştırmacılar, tanecik özelliklerini geliştirmek için sabit soy metal, metal oksit, organik malzeme veya polimer kullanmışlardır (Li vd., 2006). Fe^{H2} ve Fe^{BH} (borhidrit indirgeme ile elde edilir) çevresel uygulamalarda yaygın olarak kullanılan iki tip demir nano taneciktir. Nurmi vd. (2005) bu taneciklerin yapısını incelemiştir. Fe^{H2} 'nin X-ışını kırınım verileri göstermiştir ki $\alpha-Fe^0$ ve Fe_3O_4 olmak üzere iki faz söz konusudur; metalin okside oranı ise %70'e %30'dur. Fe^{BH} 'daki Fe^0 'ın ortalama boyutu 1,5 nm'den küçüktür. Ayrıca Fe^{BH} 'ın başlangıçtaki Fe^0 içeriği çok daha fazladır (Gürbüz, 2007).

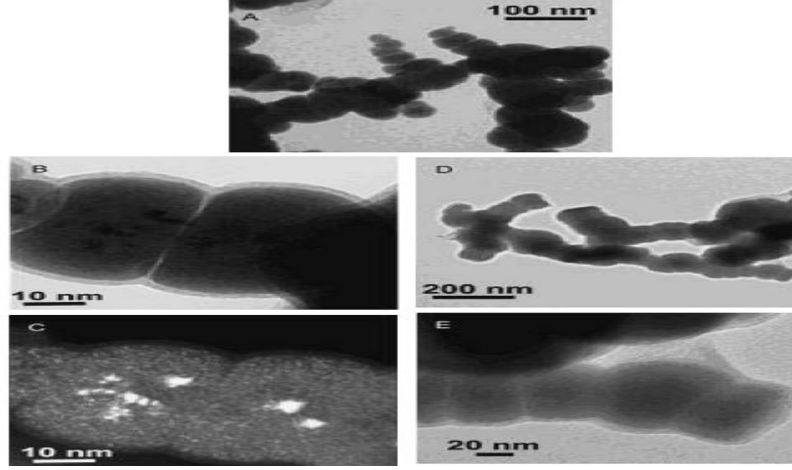


Şekil 2.9. Sıfır değerlikli demir nanopartiküllerinin çekirdek-kabuk modeli

Şekil 2.10 ve 2.11’de Fe^{H2} ve Fe^{BH} ’ın TEM görüntüleri bulunmaktadır. TEM verisinden de görüldüğü gibi Fe^{H2} , levhaların ve küçük düzensiz taneciklerin kümelerinden oluşmuştur. Bu küçük tanecikler Fe^0 çekirdeğe ve çoklu oksit kabuğa sahiptir. Fe^{BH} ’ın TEM görüntüsü de benzer özellik göstermektedir (Şekil 2.11). Bu partiküller tamamen küresel yapıdaki 20-100 nm çapındaki tanecikleri oluşturmuştur. Çekirdekler ya çok küçük zerrelerden oluşmuştur ya da biçimsizdir (amorf); kabuklar ise açıkça görüldüğü gibi biçimsizdir (Gürbüz, 2007).

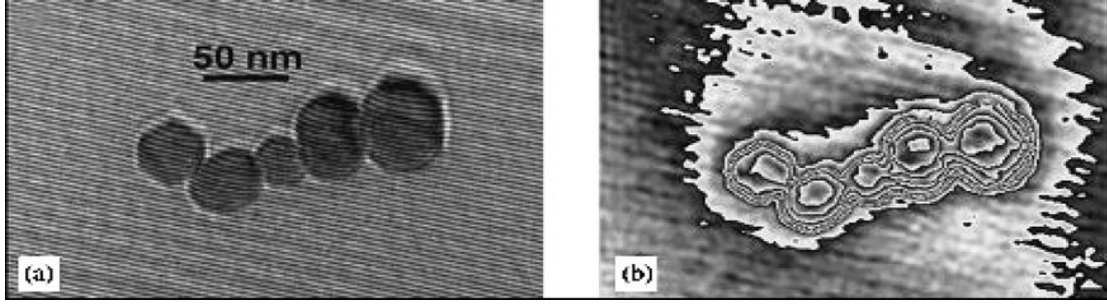


Şekil 2.10. Fe^{H2} ’nin TEM görüntüleri. (a) Elde edilen numunenin düşük çözünürlükteki görüntüsü. (b) Düzensiz şekildeki metal taneciğin yüksek çözünürlükteki görüntüsü. (c) Metal taneciğin etrafındaki oksit kabuğun yüksek çözünürlükteki görüntüsü. (d) Kurutulan numunenin düşük çözünürlükte görüntüsü

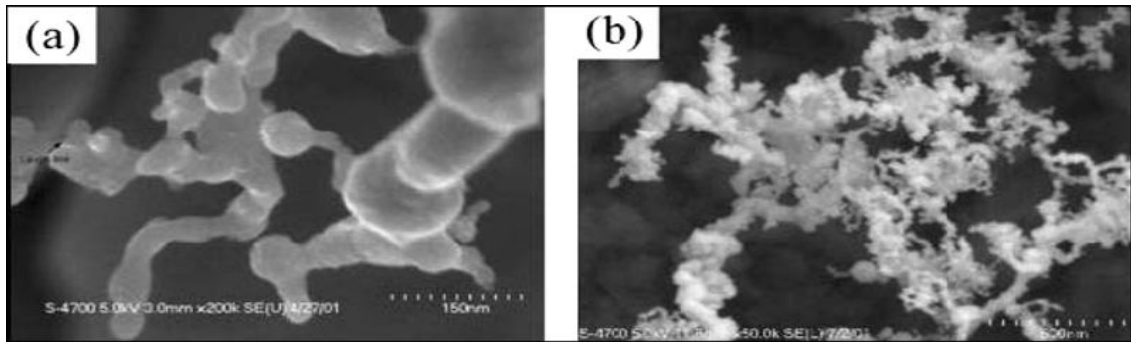


Şekil 2.11. Fe^{BH} 'ın TEM görüntüleri. (a) Elde edilen numunenin düşük çözünürlükteki görüntüsü. (b) Metal taneciğin yüksek çözünürlükteki görüntüsü. (c) Metal taneciğin koyu zemindeki görüntüsü (d) Aniden kurutulan numunenin düşük çözünürlükte görüntüsü (e) Aniden kurutulan numunenin yüksek çözünürlükteki görüntüsü.

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) verileri göstermiştir ki; Fe^{H_2} 'nin yüzeyinin büyük bir kısmı Fe ve O'dan oluşmuştur; az miktarda S, Na veya Ca gibi başka elementleri de içerir (Nurmi vd., 2005). Tersine, Fe^{BH} yüzeyi daha az S ve daha çok B içerir. XPS verilerinden görüldüğü gibi Fe^{BH} yüzeyindeki B, çoğunlukla borat ve az miktarda borittir. İçerdiği bor miktarı tanecik özelliklerini ve reaktivliği etkileyebilmektedir. Tablo 2.3. farklı araştırmacılar tarafından elde edilen fiziksel özelliklerin özeti vermektedir. Signoretti vd. (2003)'nin elde ettiği demir taneciklerinin elektron holografisi de benzer sonuçlar göstermiştir. Tanecik çekirdek-kabuk yapısına sahiptir; çeşitli tanecikler (numunede beş tane var) kümelenerek zincir yapısındaki bölünemeyen taneciği oluşturur (Şekil 2.12 ve 2.13). Diğer kaynaklar hazırlanan nano taneciklerin zincir veya yumak yapısında kümelenildiğini göstermiştir (Li vd., 2006). Çevre koşullarından dolayı nano taneciklerin kümelenmesi kaçınılmazdır. Kümelenmenin sonuçlarından biri özgül yüzey alanındaki büyük değişimdir. Kümelenmiş taneciklerin özgül yüzey alanı, dağılmış taneciklerin ölçülen özgül yüzey alanından oldukça farklıdır. Bu etken, tanecik yüzeyindeki reaktif yüzey alanının ve reaktif bölgelerin belirlenmesinde özellikle önemlidir. Ayrıca nano-demir taneciklerin kümelenmesi, onların toprak gibi gözenekli ortamlardaki akışını engellemektedir. Bunun sonucu olarak da aktarımlarında kirlenen yüzey miktarı azalır (Gürbüz, 2007).



Şekil 2.12. (a) Nano tanecik zincirinin hologramı; (b) (a)'daki hologramdan elde edilmiş faz hatları haritası



Şekil 2.13. Fe nano taneciğinin FESEM görüntüsü: (a) bölünemeyen nano tanecikler, (b) kümelenen tanecikler

2.2.3.2. nZVI'ın Boyutu

nZVI reaksiyon için en yüksek yüzey alanını sağlayarak kirlenici maddelerin giderimi için en iyi performansı sağlayabilmektedir. 20 nm'den küçük boyut aralığında parçacıkların çevresel uygulamalarda yararlı olabilmeleri için çok reaktif olmaları ve kısa zaman ölçeğinde yüksek reaktivite sağlamaları gerekir. nZVI'ın iyi performans gösterebilmesi için bu malzemenin reaktivite ve uzun ömrü arasında sıkı bir bağlantı mevcuttur. Yeterli boyuttaki partiküllerin yerinde reaktivite sağlayabilmesi için depolama, taşıma ve yeraltı dağılımı sırasında reaktif olarak azalmasının önüne geçilmelidir (Crane ve Scott, 2012).

3 nm kalınlığında bir yüzey oksit tabakasına sahiptir toplam 25 nm çapında bir küresel nZVI parçacığının hacimce %56 oksit kalınlığı vardır. Sonuç olarak (<10 nm) nano boyutunda Fe^0 sadece toplam nanopartikül hacminin küçük bir kısmını temsil edebilir (Crane ve Scott, 2012).

Tablo 2.3. Farklı araştırmacılar tarafından elde edilen fiziksel özelliklerin özeti

Örnek	TEM Tanecik Boyutu	Kabuk Kalınlığı	TEM Yapısı	Özellik
Fe ^{H2}	38	~3.4	Düzensiz Fe ⁰ çekirdek + oksit kabuk ^a	Gaz fazda indirgeme; elde edildiği gibi
Fe ^{H2}	44	>3.4	Düzensiz Fe ⁰ çekirdek + oksitkabuk ^a	Gaz fazda indirgeme; ani kurutma
Fe ^{BH}	59	~2.3	Küçük kristalitler < 1.5 mm Biçimsiz (amorf) kaplamalı 20-100 nm küresel kümeler 20-100 nm taneciklerden oluşan zincirler	Borohidrit indirgeme; elde edildiği gibi
Fe ^{BH}	67	~3.2	Yukarıdaki gibi.	Borohidrit indirgeme; ani kurutma
Fe/Au	7	1	Fe çekirdek + altın kabuk	Ters misel(reverse micelle)
Au/Fe/Au	8	1 Fe. 2 Au	Fe tabaka + Au kaplama	Ters misel
Fe ₂ O ₃	20 - 40	-	Fe ₂ O ₃ çekirdek + ince polistiren kabuk	Ters misel
Fe ₃ O ₄	2 - 6	1-2	Fe ₃ O ₄ çekirdek + iyonik olmayan yüzey aktif madde tabakası	Kontrollü kimyasal çöktürme
Fe/Co	12 - 18	3-4	Fe + Co metalik çekirdek ve oksit tabakası	Kimyasal buhar yoğunlaşması
Fe	11 - 5	2.7	Fe çekirdek + oksit kabuk ^a	Ters misel
Fe/Gd	20	~5	Fe/Gd+B ₂ O ₃ /H ₃ BO ₃ kabuk	Ark boşaltma
Fe	10 - 30	-	Fe çekirdek + oksit kabuk ^a	% 85 Fe ^o
Fe	200	10 - 20	Fe çekirdek + karbon tabaka	1-3 dakika tavlama 300 – 800 °C
Fe	13 ± 2	2-4	Fe çekirdek + oksit kabuk ^a	inert gaz yoğunlaşması
Fe	30 - 50	-	Fe çekirdek + oksit kabuk ^a	Hazırlandığı gibi
Fe	7 - 21	2 - 3	α-Fe çekirdek - oksit kabuk ^a	İnert gaz yoğunlaşması

2.2.4. nZVI Maliyeti

Demir k t le halinde ucuz olmasına rağmen reaktif nanopartiküller çok daha pahalıdır; çünkü bunları yapmak için malzeme ve süreçler gereklidir. Buna ek olarak alan ıslahı istenmeyen mali bir yüktür. 2004 yılında mikro ve granüler Fe^0 'ın fiyatı kg başına 1  'den az iken nZVI için ise fiyatı kg başına 15-100   arasında değişmektedir. Türüne ve miktarına bağlı olarak nZVI'nin bugünkü maliyeti kg başına 50-150   aralığındadır. Yerinde kimyasal oksidasyon gibi mevcut su arıtma yöntemlerinde kullanılabilmesi için nZVI'nin fiyatının azaltılması gereklidir. Sonuç olarak son yıllarda reaktivite ve işlevselliği korunurken nZVI'nin ucuz şekilde üretimi için yöntemler geliştirilmesi konusunda çok araştırma yapılmıştır. nZVI'nin fiyatı nano ölçekli demir üretiminde kullanılan hammaddenin fiyatının d  mesi nedeniyle son birkaç yıl içinde azalmıştır (Crane ve Scott, 2012). Demir fiyatı önemli ölçüde hammadde maliyeti, üretim maliyeti, lisans ücretleri ve diğer ekonomik faktörler ( rneğin arz ve talep gibi) dâhil olmak üzere bir dizi faktöre bağlı olarak değişir. Çok sayıda nZVI satıcılarından elde edilen güncel fiyat teklifleri miktarına bağlı olarak kilo başına 20\$'dan 77\$'a kadar değişmektedir (Gavaskar vd., 2005).

2.3. Bimetalik Nanopartiküller

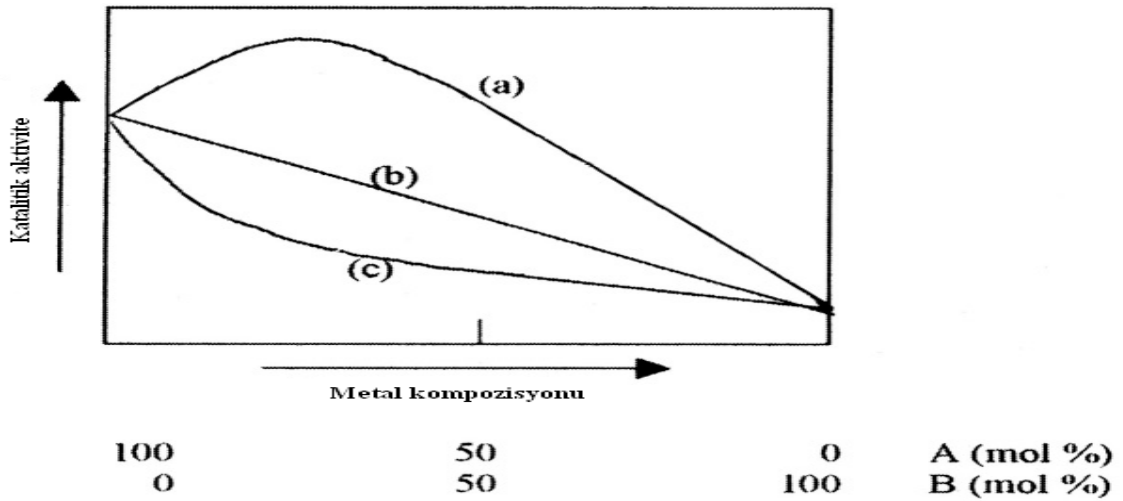
2.3.1. Bimetalik Yapı

Monometalik nanopartiküller günümüzde endüstriyel proseslerde en yaygın olarak kullanılan metal katalizörler Pt, Pd vb. metalleri içerir. Bu tür parçacıklarda sadece bir metal mevcuttur. Metal oksit tabakası giderim etkinliğini destekler. Ayrıca metal tabaka daha fazla yüzey alanı ve aktivite performansında artış sağlar. Metal nanopartiküller zararlı kimyasalların dönüşüm kapasitelerini artırırlar. Bu işlemlerde yaygın olarak kullanılan metaller Pt, Pd, Ag ve Au'dur. Bir metal nanopartikül okside olur veya bozulursa katalitik aktivite ve partikülün etkinliği önemli ölçüde azalır (MacLennan, 2012).

Bimetalik yapı ise genellikle bir metalin başka bir metale eklenmesiyle meydana gelen ve eklenen metalin aktiviteyi artırmasıyla açıklanabilir (Toshima, 2004). Bu nanopartiküllerin yüzeylerine eklenen metaller yüksek oksidasyon ve indirgeme sağlarlar. Yukarıda belirtildiği üzere bimetalik nanopartiküller bir parçacık içine iki metal ilavesiyle

oluşur. Bimetalik nanopartiküller genellikle ya katalizörün maliyetini azaltmak amacıyla ya da monometalli partikülün özelliklerini geliştirmek için kullanılır. Bimetalik nanopartiküller bir soy metal ve bir geçiş metalinden oluşmaktadır. Bimetalik nanopartiküllerde yaygın olarak Au ve Pt soy metal olarak Fe, Co, Ni, Cu gibi metaller ise geçiş metali olarak kullanılmaktadırlar. Au ve Pd veya Au ve Pt alaşımları genellikle çok aktif bimetalik nanopartikül yapmak için kullanılır. Bimetalik nanopartiküllerin verimliliklerinin metaller arasındaki elektriksel etkileşimden kaynaklandığı düşünülmektedir. Geçiş metali üzerine eklenen soy metalin geçiş metalinin elektriksel yoğunluğunu artırması, partikülün daha etkili bir katalizör olmasını sağlar. Elektronik özelliklerin değişmesiyle, metal atomları arasındaki atomların mesafeleri değişecektir. Bu özellik bimetalik nanopartikülleri monometalik nanopartiküllerden daha etkili katalizör haline getiren özelliklerdendir (MacLennan, 2012).

Metal elementlerin birleşim oranlarına bağlı olarak bimetalik nanopartiküllerin katalitik aktivitesi değişim gösterir. Şekil 2.14 A ve B metallerinin karıştırıldığı ve aktivitenin arttığı durumu göstermektedir. (a) eğrisi A ve B metallerinin etkileşimi sonucu aktivite yükselişini, (b) eğrisi A ve B'nin arasında herhangi bir etkileşimin olmadığını gösterir. (c) eğrisi ise A ve B metallerinden herhangi birinin diğeriyle etkileşimi sonucunda aktivitedeki düşüşü gösterir.

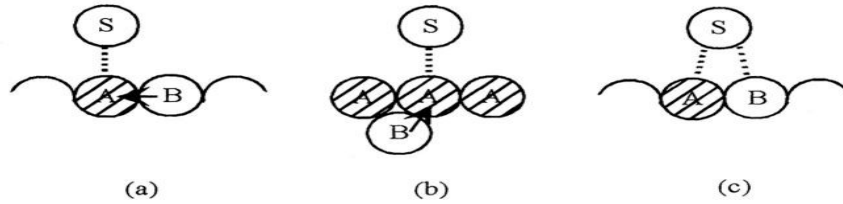


Şekil 2.14. Bimetalik nanopartiküllerin katalitik aktivitesinin eklenen A ve B metallerine bağlılığı eğrisi.

Katkı maddesinin katalitik aktivite üzerine etkileri iki çeşittir. Birincisi elektronik etki olup diğersterik (örneğin $a+b \geq c$ gibi bir reaksiyonda tepkimenin ilk anlarında ortamdaki a ve b'nin miktarları fazlayken a'nın b'yi bulup c'yi ortaya çıkarma ihtimali yüksektir. Fakat

zaman ilerledikçe ortamdaki c'nin kapladığı hacimden dolayı a ile b'nin karşılaşma ihtimali azalacaktır. C malzemesi burada sterik etken veya sterik engeldir etkisidir. A metalinin çalıştığı yeri ve katalitik aktivitesini göz önüne alalım. A metalinin üzerinde B katkı metalinin bir etkisi varsa B metali A metalinin elektronik yoğunluğunu ve yapısını etkileyebilir. Böyle durumlarda B ve A metalleri birbirlerine çok yakındır. Bu iki metalin bitişik olma zorunluluğu yoktur. Ancak birbirlerine yakın olmaları daha iyidir çünkü birbirlerine yakinken alt tabakaya tutunmaları daha kolaydır. Bu iki etki Şekil 2.15'de gösterilmektedir (Toshima, 2004).

A ve B metalinden oluşan bir bimetalik parçacık gibi çeşitli bimetalik yapılar oluşabilir. En yaygın oluşum alaşım şeklinde meydana gelendir (Toshima, 2004).



Şekil 2.15. Elektronik etkinin (a ve b) ve sterik etkinin (c) şematik gösterimi

Termodinamik olarak kararlı yapılar esasen tercih edilmelidir. Kinetik olarak kontrollü ve termodinamik bir yapı üretilebilir. Termodinamik olarak kararlı yapılar söz konusu olsa bile istikrarı etkileyen birçok faktör vardır (Toshima, 2003).

Bimetalik nanopartiküllerin yaygın olarak üç morfolojisi mevcuttur. Bunlar rastgele alaşım, küme küme ve çekirdek-kabuktur (Şekil 2.16). Rastgele alaşımda bimetalik nanopartiküllerde iki metal nanopartikül boyunca rastgele dağılmış durumdadır. Metaller nanopartikül boyunca küme halinde ise küme küme bimetalik nanopartikül denir. Eğer birinci metal çekirdeğinin üzerinde yeni bir tabaka halinde ise buna çekirdek-kabuk bimetalik nanopartikül denir (MacLennan, 2012).



Şekil 2.16. Bimetalik nanopartiküllerin yaygın morfolojileri

Birçok klorlu organik solventlerin ve klorlu aromatik bileşiklerin hızlı ve tam klorsuzlaştırılması bimetalik nano-ölçekli parçacıklar kullanılarak sağlanmıştır. Klorlu yan ürünlerin üretimi özellikle katalizörün varlığı nedeniyle azalır (O'Carroll vd, 2013).

Bimetalik nanopartiküller farklı şekillerde sentezlenebilir. Wang ve Zhang (1997) bir soy metal (Pd, Pt, Ni, Ag veya Cu) içeren etanol çözeltisi içine yeni nZVI parçacıklarını batırarak onların partiküllerini hazırlamışlardır. Sentez metodları ne olursa olsun demir yüzeyindeki metal tortuları ve soy metaller demiri indirger (O'Carroll vd, 2013)

Paladyum, arıtım amacıyla nZVI ile en yaygın olarak kullanılan indirgeyici dehalojenasyon (hidrojen verici) katalizördür. Soy metal ilavesi reaksiyon aktivasyon enerjisini düşürür ve bileşikler arasında daha fazla etkileşimli reaksiyonlara neden olur.



Sonuç olarak bimetalik nanopartiküller tipik olarak nZVI ile çok yavaş reaksiyon oranlarına sahip bileşiklerin (aromatik ve poliklorlu bifeniller (PCB) vb.) klorsuzlaştırılmasını katalizlemek için kullanılabilirler (O'Carroll vd., 2013).

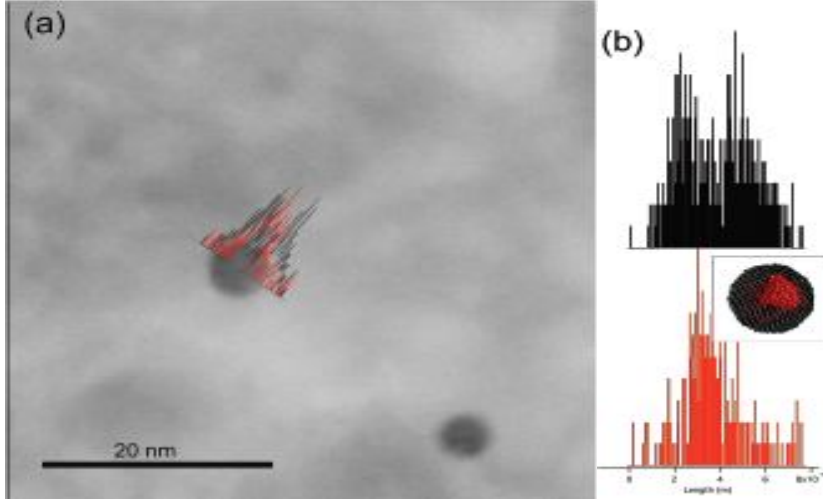
Pd (FePd) ve Ni(FeNi) ile geliştirilmiş nZVI parçacıklarının reaksiyon hızları monometalik nZVI ile karşılaştırıldığında çok daha yüksek olduğu bildirilmiştir (Tee vd., 2005). TCE bozunması işleminde FeNi parçacıklarının reaksiyon hızının (k_{sa}) monometalik nZVI'nin reaksiyon hızından yaklaşık iki kat daha yüksek olduğu bildirilmiştir. Benzer bir çalışmada TCE bozunması işleminde FePd nanopartiküllerinin reaksiyon hızının FeNi parçacıklarının reaksiyon hızından dokuz kat daha yüksek olduğunu bildirmiştir. Barnes

vd. (2010) Pd'nin reaksiyon boyunca değişmeden kaldığını ve hiç okside olmadığını gözlemlemişlerdir (O'Carroll vd., 2013).

Bimetalik nanopartiküller ile TCE indirgenmesi sonucu oluşan son ürünler genellikle etan ve etendir. Bimetalik nanopartiküllerin reaksiyonu artırmalarının nedeni birçok araştırmacı tarafından araştırılmıştır. Araştırmacıların yaptığı çalışmalarda soy metal (bu durumda AlPd olarak) katalizörlerin, ara bileşikleri (örneğin, VC) herhangi bir iz madde bırakmadan metal yüzeyinde tutarak giderdikleri tespit edilmiştir. Elliott ve Zhang (2001) demir yüzeyinde demirin anot ve soy metalin bir katot olarak görev yaptığı galvanik hücre oluşturulmasını önermişlerdir. Lien ve Zhang (2004) atomik hidrojenin soy metal yüzeyi üzerinde oluşturulmuş olan ve klor ihtiva eden bileşikler için indirgeyici madde olarak işlev yaptığını bildirmişlerdir. Tee vd. (2005) soy metal ilavesinin soy metal üzerinde atomik hidrojenin varlığı nedeniyle hidrojenasyonun gelişimini sağladığını bildirmişlerdir. Bu durum bimetalik olmayan nZVI'nin kullanıldığı durumla karşılaştırıldığında son ürün olarak etanın yüksek konsantrasyonlarının oluşumunun görülmesiyle açıklanabilir. Bugüne kadar bimetalik nanopartiküller ile ilgili tüm çalışmalar Fe^{BH} parçacıklarının kullanımları gözönüne alındığında artan reaksiyon oranlarının temel nedeninin hidrojen üretiminin yanı sıra hidrojenasyonu desteklemeleri olduğunu göstermiştir (O'Carroll vd., 2013).

2.3.2. Bimetalik Nanopartiküllerin Karakterizasyonu

Nanopartiküllerin dengeli yapıları nedeniyle yüzey enerjileri yüksektir ve bu sayede metalik fazlarında madde tutuculuk özellikleri artar. Katalik aktiviteleri ve denge yapıları, kimyaları ve yapıları hakkında gerekli bilgileri sağlayabilir. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) nanopartiküllerin morfolojileri ile ilgili bilgi elde etmek için en sık kullanılan araçtır. TEM görüntüleri Şekil 2.17'de gösterildiği üzere tane boyut analizlerinde ve istatistiksel dağılımlarını belirlemede kullanılır. Nanopartiküllerin basit görüntülenmesinin ötesinde TEM nano malzeme kristal yapısını aydınlatmak için de kullanılabilir. Gözlenen yapılar nanopartiküllerin kristalinitesi ve faz durumu hakkında bilgi verir (Dylla, 2009).



Şekil 2.17. (a) EDS çizgi tarama kaplaması ile Ru/Pt nanopartiküllerin TEM görüntüsü. (b) EDS çizgi taramalar idealize edilmiş bir Ru/Pt nanoparçacık modelinin elementlerine ayrılmış durumu

Taramalı geçirimli elektron mikroskobu - enerji dağıtıcı spektroskopisi (STEM-EDS) nanopartiküllerin analitik ve yapısal olarak nitelenmesi için kullanılabilir. STEM-EDS'nin karmaşık bimetallik nano parçacık sistemlerini tanımlamak ve karakterize etmek için güçlü bir teknik olduğu kanıtlanmıştır.

Toz X-ışını kırınımı (XRD) nano bilimde yaygın olarak kullanılan karakterizasyon aracıdır. X-ışınları ile kırınım Bragg Yasası ile açıklanabilir:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.3)$$

n : Maksimum kırınım derecesi,

λ : Malzemeye çarpan X-ışını dalga boyu.

D : Malzemenin boşluklu kısmı

θ : Gelen ışınlar arasındaki açıdır ve saçılma düzlemidir.

Belirli bir metalin boşluk aralığı bir nanopartikülün elemental kimliğine dayalı olarak çoğu zaman kırılma durumuna bağlı olarak belirlenebilir. Bundan başka bir bimetallik alaşım fazının boşluk aralığı M_1 (geçiş metali) ve M_2 (soy metal) oranı ile doğrusal olarak değişmektedir. Bu doğrusal ilişki tepe kırılma durumuna göre alaşım fazlarının tayini için bilgi sağlar.

Nanopartikülün kristalit boyutuna ilişkin bilgi bazı durumlarda kantitatif Scherrer denklemi ile tespit edilebilir:

$$\tau = K \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.4)$$

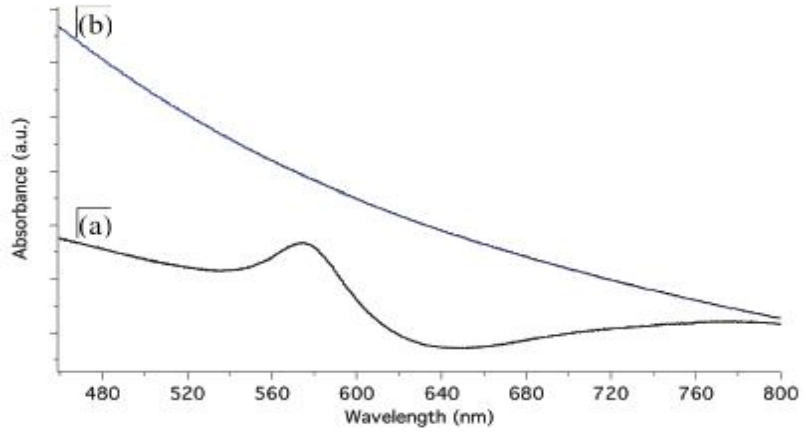
- τ : Kristalit boyutu
 K : Şekil faktörü (tipik olarak 0.95),
 β : Radyan olarak kırılma tepe noktası (FWHM) tam genişliği.

Şekil 2.18’de τ ile β ters ilişkiyi göstermektedir. Şekil 2.18 (b) çok küçük nanopartiküllerin çoğunlukla kötü kristal yapıda bir örneğidir. Özet olarak XRD rastgele alaşım (dayanıklı solüsyon) halinde alaşımları ayırt etmek için kullanılabilir. Alaşımdaki metallerin farklı kristalografik yapıları farklı kırınım desenlerine neden olur (Dylla, 2009).

Nanopartiküllerin kimyasal ve yapısal özelliklerini anlamak için kullanılan diğer analizler X-ışını tabanlı analitik araçlar olarak XPS ve EXAFS’dır. XPS X-ışını emilimi ve püskürtülen elektron algılama aracı olarak elementel analiz için kullanır. Çünkü dağınık elektronlar ortalama olarak 1-10 nm aralığındadır, bu nedenle üst katmanda yalnızca elektron algılanır. Çeşitli M1: M2 oranlarında bimetalik nanoparçacıkların kimyasal durumunu belirlemek için XPS kullanılarak kapsamlı çalışmalar yapılmıştır. XPS çalışmalarında elektrokimyasal katalitik aktivite eğilimleri, metallerin bağlanma enerjileri gözlemlenmiştir (Dylla, 2009).

Genişletilmiş X-ışını soğurma ince yapı (EXAFS) analizi birbirleriyle yakın etkileşimde olan atomlardan dışarı salınan fotoelektron desenlerin tespit edilmesinde kullanılır. Oluşan girişim deseni nanopartikülün içindeki atomun koordinasyon ortamı hakkında bilgi verir. EXAFS küçük bimetalik nanopartiküllerin atomlarının karmaşık bağlanma ortamını anlamada yararlıdır.

UV-Vis absorbans spektrometresi soy metal içeren nanopartiküllerin elektronik yapısını karakterize etmek için kullanılan bir araçtır. Şekil 2.19 UV-Vis spektrumları ile Cu ve Pt/Cu alaşımlı nanopartikülleri gösterir. Cu nanopartiküllerin SPR emilmesi nedeniyle Şekil 2.19a 565 nm bandındadır. Cu nanopartiküllerin absorpsiyon spektrumu Pt/Cu alaşımlı nanopartiküller için (Şekil. 2.19b) görünür bölgede sadece giderek artan absorbansı gösterir. Bu sonuç Cu gibi soy metallerin SPR bantlarının nanopartikülün elektron yapılarına çok hassas bir şekilde bağlı olduklarını gösterir (Dylla, 2009).



Şekil 2.18. (a) UV-Vis, (b) Cu ve Pt/Cu alaşım nanopartiküller.

2.3.3. Bimetalik Nanopartiküllerin Çevresel Uygulamaları

Bimetalik nanopartiküller su ve atıksu arıtımında ağır metal (arsenik, krom, kurşun, kadmiyum, vs.), klorlu bileşikler, nitrat giderimi için kullanılmaktadır. Bimetalik nanopartiküllerle farklı kirleticilerin giderilmesi amacıyla yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçların bir özeti Tablo 2.4’de verilmiştir (Mansoori vd., 2008).

Tablo 2.4. Bimetalik nanopartiküllerle kirleticilerin giderimi

Nanopartikül Tipi	Kirletici	Başlangıç konsantrasyonu	Nanopartikül dozu	Temas süresi(dk)	Giderme verimi (%)
Pd/Fe	Trikloroeten	20 mg/L	2 g/100 ml	15	100
Pd/Fe	Trikloroeten	20 mg/L	5.0 g/L	90	100
Ni/Fe	Trikloroeten	24 mg/L	0.1 g/40 ml	120	>90
Ni/Fe	Karbon tetraklorür	130 μ M	2.5 g/L	20	>99
Cu/Fe	Nitrat	40 mg/L	%0.44’lük bimetalik partikülün 0.5 g’ı/65 mL	60	65

2.3.3.1. Ağır metal giderimi

Nano metallerin ağır metaller de dâhil olmak üzere çeşitli kirleticiler maddelerin giderilmesi için kullanımları önerilmiştir. Ortamdaki ağır metallerin dönüşümü, çözünürlüğü, hareketliliği ve sonuç olarak toksisitesi redoks reaksiyonları ve adsorpsiyon / desorpsiyon olayları tarafından yönetilir. Metal kirleticilerin giderilmesi için su arıtma stratejileri genellikle metal kirleticilerin kullanılabilirliği ve toksisitesini kontrol etmek için bu mekanizmaların izlenmesini içerir. Çözünürlük, hareketlilik ve çevresel tehdit altında bulunan metal toksisitesi onların oksidasyonuna bağlıdır. Örneğin krom yüksek oksidasyon (Cr^{+6}) durumunda çok zehirlidir, oysa Cr^{+3} reaktif olmayan gerekli bir nütrienttir; fakat büyük dozlarda toksik olabilir. Ayrıca Cr^{+6} topraklarda yüksek çözünür ve hareketliliğe sahiptir oysa Cr^{+3} nispeten çözünmez oksit ve hidroksit bileşiklerini oluşturur. Redoks reaksiyonlarında Cr'un hareketliliğe ve toksisitesine bağımlılığı göz önüne alındığında Fe^0 'ın Cr'u indirgemesi gibi Cr^{+6} 'yı da indirgemesi nedeniyle bugiderim teknolojilerine büyük ilgi duyulmuştur (iv d., 2008).

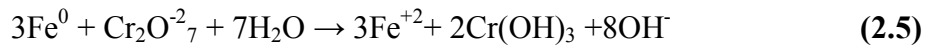
nZVI ile ağır metal kirliliği gideriminde özel giderim mekanizmaları metal kirleticilerin standart redoks potansiyeline (E^0) bağlıdır. Fe^0 'da (örneğin, Cd ve Zn'nin) aralarında olduğu benzer veya daha fazla negatif bir E^0 'a sahip olan metaller demir (hidroksit) kabuk adsorpsiyonu tarafından ağır metalleri giderebilir. Fe^0 (örneğin, Cr, As, Cu, U, ve Se)'dan çok daha pozitif E^0 'a sahip metaller tercihen indirgenme ve çökeltme ile giderilir. Fe^0 'dan (örneğin, Pb ve Ni) biraz daha pozitif E^0 'a sahip metaller hem indirgenme hem de adsorpsiyonla giderilebilir. Demir oksit ile oksidasyon, eş çökeltme ve diğer olası reaksiyon mekanizmalarıyla giderim, metal kirleticilerin türleşmesine, başlangıç konsantrasyonuna, pH ve mevcut jeokimyasal koşullara bağlı bulunmaktadır. Çözelti içerisindeki oksitlenmiş formlar mevcut ise katalitik özellikler sergileyen metallerin bir grubu (örn. Pd, Pt, Ni, Cu) kirleticilerin reaksiyon oranını arttıran bimetalik nanopartiküller (Fe^0/M^0) oluşturmak için nZVI tarafından azaltılabilir. Metal-nZVI etkileşimleri çeşitli metaller için kategorize edilebilir (Li vd., 2008):

1. İndirgenme - Cr, As, Cu, U, Pb, Ni, Se, Co, Pd, Pt, Hg, Ag.
2. Adsorpsiyon - Cr, As, U, Pb, Ni, Se, Co, Cd, Zn, Ba.
3. Oksidasyon / yeniden oksidasyon - As, U, Se, Pb.
4. Çökeltme - Cu, Pb, Cd, Co, Zn.

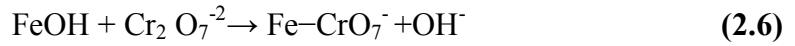
Birden fazla mekanizma ile nZVI tarafından reaksiyona girebilen bazı metaller burada ayrıntılı olarak gözden geçirilmiştir.

Krom (Cr) endüstriyel atık tesislerinde yaygın bir kirletici türüdür ve üç değerlikli (Cr^{+3}) ve altı değerlikli (Cr^{+6}) durumları mevcut olabilir. Kanserojen, çözünebilir ve hareketli Cr^{+6} nZVI ve hareketsizleşmiş $\text{Cr}(\text{OH})_3$ gibi çökelekler tarafından daha az toksik Cr^{+3} indirgenebilir. Cr^{+6} nZVI'nin kabuğu (hidroksit) üzerinde doğrudan adsorbe olacaktır. Bu gidermemekanizmaları XPS, XANES ve EXAFS analizleriyle doğrulanmıştır. Cr ve nZVI arasında reaksiyonlar aşağıdaki denklemlerle ifade edilir (Li vd., 2008).

(A) Cr^{+6} 'ın Cr^{+3} 'e indirgenmesi:



(B) Cr^{+6} adsorpsiyonu:



İndirgeme reaksiyonunun bu kendine kendine inhibisyonu indirgeme tarafından Cr^{+6} giderme oranını artırmak için bimetalik nanopartiküller (örneğin, Cu^0/Fe^0 ve Pd^0/Fe^0) kullanılarak aşılabilir. Bu kısa vadeli çalışmalar indirgeyici çökeltme ve ortak çökeltme ile nZVI tarafından Cr^{+6} 'nın etkili giderimini gösteriyor olsa da, hakim jeokimyasal şartların bu giderme mekanizmalarını etkilediği Cr^{+6} ile kirletilmiş yer altı suyunun ıslahı için nZVI'nin ayrıntılı verimliliğini inceleyen ilave araştırmalara ihtiyaç vardır (O'Carroll vd., 2013).

Arsenik dünya çapında yeraltı sularında arsenat (As^{+5}) ve arsenit (As^{+3}) olarak mevcuttur. Arsenik kanserojendir. As^{+3} , As^{+5} 'den daha toksiktir ve genellikle daha hareketlidir. As^{+5} XPS analizi ile yapılan çalışmalarda As^0 veya As^{+3} den birine nZVI ile azaltılabildiği görülmüştür. Kalan tüm As^{+5} demir nanopartiküllerin dış tabakasında demir oksit üzerinde absorbe edilir. Bu şekilde oluşan As^{+3} demir nanoparçacık yüzeyinde adsorbe edilir (Ramos vd., 2009).

Uranyum (U) birçok nükleer atık tesisinde en yaygın olarak bulunan radyonüklid kirleticidir. Özellikle yüksek oranda çözünebilir ve hareketli U^{+6} şeklinde kirlenmiş yeraltı suyunda bulunabilen uranyum çeşitli indirgenler tarafından çözünmez U^{+4} 'e dönüştürülerek bertaraf edilebilir. ZVI tarafından U^{+6} 'nın U^{+4} 'e indirgenmesi termodinamik açıdan uygundur. XPS ve XRD analizleri ile yapılan çalışmalarda U^{+6} , $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (U^{+6})'nın çökeltmesi ile UO_2 (U^{+4})'nın indirgeyici çökeltmesi yoluyla nZVI tarafından giderilebilir. U^{+4} , Fe^{+3} 'ün Fe^{+2} 'ye eş zamanlı indirgenmesiyle U^{+6} olarak

yavaşça tekrar okside olabilir ve tekrar çözünebilir. Yeniden oksitlenmiş U^{VI} demir (hidroksitler) yüzeyleri üzerine sorpsiyon ile uzaklaştırılabilir. Bu Fe^0 oksidasyonu sırasında demir (hidroksitler) oluşumunun özellikle U^{+4} 'ün tekrar oksidasyonundan sonra U giderilmesinde önemli bir rol oynadığını göstermektedir (O'Carroll vd., 2013).

Selenyum madencilik, tarımsal petrokimyasal ve endüstriyel işlemlerden ayrıca minerallerin havayla aşınmasıyla da doğal olarak çevreye girebilir. Selenyumum toksisitesi ve çözünürlüğü redoks koşullarına bağlıdır. Oksitleyici şartlar altında çözünür selenat (SeO_4^{-2} veya Se^{+6}) ve selenit (SeO_3^{-2} veya Se^{+4}) oluşumu tercih edilir ve indirgeme koşulları altında çözünmez temel Se (Se^0) ve selenid (Se^{-2}) oluşumu tercih edilir (Scheinost vd., 2008).

Elektrokaplama endüstrisindeki yaygın kirleticilerden olan nikel (Ni^{+2}) ve kurşun (Pb^{+2}) adsorpsiyonla nZVI tarafından ve Ni^0 ve Pb^0 'a indirgenerek giderilebilir. nZVI ile reaksiyona sokulursa Pb^{+2} XRD analizleri sonucunda oksitlenmiş PbO_2 ve $Pb(OH)_2$ olarak çökeler. Ayrıntılı XPS analizleri Ni^{+2} 'nin başlangıçta fiziksel adsorpsiyonla nZVI yüzeyine bağlandığını gösterir (Li vd., 2008).

Cu^{+2} , Hg^{+2} ve Ag^{+2} metalleri de dâhil olmak üzere çevresel öneme sahip diğer metaller kendi element biçimlerine kimyasal indirgenme yoluyla giderilirler. Cu^{+2} , nZVI tarafından Cu_2O 'nin oluşumuyla sonuçlanan Cu^+ 'ya indirgenebilir. Ancak oksitlenmiş nZVI yüzeyinde bu metallerin sorpsiyonu öncelikle indirgen meyllidir. Zn ve Co, $Zn(OH)_2$ ve $Co(OH)_2$ olarak oksitlenmiş nZVI yüzeyinde çökme ile giderilebilirler.

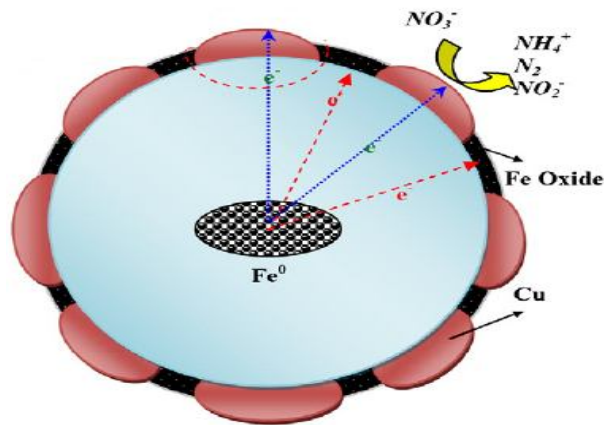
Fe^0 'dan daha pozitif E^0 'a sahip metal katalizörler (örneğin Pd, Pt, Ni ve Cu) bimetalik demir nanopartiküller (Fe^0/Pd^0 , Fe^0/Pt^0 , Fe^0/Ni^0 ve Fe^0/Cu^0) oluşturmak üzere nZVI tarafından indirgenebilir. nZVI yüzeyinde biriken metal katalizörün küçük bir miktarı önemli ölçüde kirleticiler dönüşüm oranlarını artırır. Karışık atık tesislerinde ortak kirleticiler olarak mevcut olan bu metal katalizörler iyileştirme sürecinin geliştirilmesi, yerinde bimetalik demir nanopartikülleri oluşturmak için kullanılabilirler. Örneğin Cr^{+6} giderilmesi önemli ölçüde bimetalikler (örneğin, Fe^0/Cu^0 , Fe^0/Pd^0 , Fe^0/Ni^0) kullanılarak geliştirilmiştir. Bimetalik demir nanopartiküller nZVI yüzeyinde oksit oluşumunu önleyerek metal giderme reaksiyonlarının kendi kendine inhibisyonunun aşılmasında çok önemli bir rol oynamaktadır (O'Carroll vd., 2013).

Metallerin birçoğu adsorpsiyon yoluyla giderilebilirler. Giderimin artırılması için adsorpsiyon oranlarının ve nZVI'nin sorpsiyon kapasitesinin artırılması önemlidir (O'Carroll vd., 2013).

2.3.3.2. Nitrat giderimi

Hosseini vd. (2011)'nin yapmış oldukları çalışmada bimetallik Fe/Cu parçacıkları ile dolu kum sütununda yüksek konsantrasyonlarda $\text{NO}_3\text{-N}$ 'nin giderim verimi incelenmiştir. Bu çalışmada bimetallik parçacıklar tarafından gerçekleştirilen indirgeme oranı tek başına Fe^0 'kinden daha hızlıdır. Bu reaktiviteden sorumlu mekanizma katalitik hidrojenasyon ve elektrokimyasal etki ile ilgilidir. Buna ek olarak, toksik ürünlerin oluşumunun azaltılması, birikimlerinin önlenmesi ve bozunmaları için daha yüksek bir stabilite göstermeleri gibi bimetallik nano parçacıkların avantajları vardır.

nZVI için yüzey kaplama metalleri arasında Cu üstünlüğe sahiptir ve yumuşak bir hidrojenasyon katalizörü olarak bilinir. Katalizörle teması geciktiren bir demir hidroksit tabaka oluşumu nedeniyle bimetallik nano parçacıklar sisteminde kullanılan katalizörün etkinliği zaman içinde azalır. Liou vd. (2005) $\text{NO}_3\text{-N}$ 'unun indirgenmesiyle ilgili nano ölçekli demirin yüzeyi Pd, Pt ve Cu olmak üzere üç metalle ayrı ayrı kaplanarak test etmişlerdir. Sonuçlarına göre nanoparçacıkların reaktiviteleri $\text{Cu} > \text{Pd} > \text{Pt}$ olarak sıralanmıştır. Bu nedenle nZVI'nin Cu metali ile kaplanması sulu çözeltiler içinde nitrat indirgeme oranını artırır ve gözenekli ortama enjekte edildiğinde nZVI'nin kümelenmesini (agregasyonu) azaltır. Şekil 2.20'de bimetallik Cu/Fe nanoparçacığı ile nitrat giderimi gösterilmiştir (Hosseini vd., 2011).



Şekil 2.19. $\text{NO}_3\text{-N}$ 'unun bimetallik Cu/Fe nanopartikülüyle indirgenmesi

2.3.3.3. Klorlu organik bileşiklerin giderimi

Zhang vd. (2007) tarafından yapılan çalışmada bimetalik nano-ölçekli partiküller (Pd/Fe, Pd/Zn, Pt/Fe, Ni/Fe) klorlu organik kirletici maddelerin giderimi için laboratuvarda sentezlenmiştir. Çeşitli organik çözücüler, klorlu ve klorlanmış aromatik bileşiklerin hızlı ve eksiksiz klorusuzlaştırılması bimetalik nano-ölçekli parçacıklar kullanılarak elde edilmiştir. Çalışmalarda klorlu yan ürün üretimi katalizör varlığı nedeniyle azalmıştır.

Araştırmacılar su içinde Ni/Fe nano-ölçekli parçacıkları kullanarak p-klorofenolün katalitik indirgeyici klorusuzlaştırmasını araştırmışlardır. Araştırmada nano ölçekli bimetalik Ni/Fe parçacıklar sulu bir çözelti içinde Ni^{+2} ve Fe^{+2} 'in sodyum borhidrit (NaBH_4) ile redüksiyonu sonucu sentezlenmiştir. Ni/Fe'nin klorusuzlaştırma etkinliği p-klorofenol kullanılarak araştırılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı, pH, Fe üzerinde Ni yükleme yüzdesi de dâhil olmak üzere klorusuzlaştırma verimliliğini etkileyen faktörler incelenmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki; Ni/Fe bimetalik nano-ölçekli parçacıkların ortam sıcaklığında ve basıncında p-CP'nin katalitik klorusuzlaştırılması için oldukça etkili olduğu bulunmuştur. Fenol ve klorür iyonu gibi nihai ürünler ve başka klorlu ara ürünler bulunmuştur. Deneysel sonuçlar asidik koşulların nötr koşullara göre daha olumlu olduğunu göstermiştir. Çünkü düşük pH'da daha fazla Ni/Fe yüzeyi klorlu moleküllerle reaksiyon için uygundur (Zhang vd., 2007).

Nano ölçekli Fe ve nano ölçekli bimetalik Pd/Fe parçacıkları kullanılarak heksaklorobenzenin klorusuzlaştırılması araştırılmıştır. Bu iki nanoparçacık tanelerinin ortalama parçacık büyüklüğü 90 nm civarındadır. 24 saat sonra, 25 °C'de nano ölçekli Fe ve Pd/Fe bimetalik nano-ölçekli parçacıklar tarafından HCB azaltılması etkinliği sırasıyla yaklaşık %60 ve %70 olmuştur. Bimetalik Pd/Fe nano parçacıklar tarafından HCB indirgenmesi Fe nano parçacıklarına göre daha hızlı olmuştur. Nano ölçekli demir ile HCB indirgenmesi klorlu ara maddeler ve ürünleri pentaklorobenzen (PCB), iki adet tetraklorobenzen (TeCB) izomerleri ve bir triklorobenzen (TCB) içermiştir. Nano ölçekli bimetalik metal klorlu ara ürünleri ve PCB, üç tane TeCB izomerleri, iki TCB izomerleri ve bir diklorobenzen içeriyordu. pH değeri, reaksiyonlar sırasında hidrojen iyonlarının tüketimi nedeniyle zamanla artmıştır (Shih vd., 2009).

2.3.3.4. Kirlenmiş akiferlerin ıslahı

Nano ölçekli sıfır değerlikli demir (nZVI) teknolojisi kirlenmiş akiferlerin yerinde ıslahı için incelenmiştir. Küçük boyutu sayesinde, bu parçacıklar etkili bir şekilde kirlenmiş bölgelere ve kaynaklara doğrudan arıtım için yeraltına enjekte edilebilir. Ayrıca, son derece yüksek bir spesifik yüzey alanı (SSA) daha yaygın olarak kullanılan milimetrik demir ile karşılaştırıldığında çok daha yüksek bir yüzey etkileşimi içerirler. Ancak, nZVI gözenekli ortam uygulamaları için kritik sorunlar oluşturmuştur: kısa taşınma mesafeleri, özellikle yüksek konsantrasyonlarda gözenek tıkanması ve gözeneklilik ve geçirgenlikteki önemli kayıp yaşanması gözlenmiştir. Bu katı faz yüzeyindeki nZVI partiküllerinin agregasyon eğilimi filtrasyon ve aglomerasyona bağlanmıştır. Araştırmalar demir nanopartiküllerinin yeraltı koşullarında enjeksiyon noktasından sadece birkaç santimetre kadar taşındığını göstermektedir. Bu kritik sorunun üstesinden gelmek için polimerik yüzey düzenleyiciler ya da anyonik yüzey yükü kullanılarak nZVI'nin kararlılığı için süspansiyon hazırlanarak ya da doğrudan soy metallerin ilavesiyle sentez sırasında partikül yüzey değiştirilerek yürütülmüştür. İkinci yaklaşımda, parçacıkların yüzeyindeki heterojen bileşimin varlığı koloidal stabilite açısından birçok durumda daha iyi performans sağlamıştır. Ayrıca bimetalik nZVI milimetrik demir ile karşılaştırıldığında klorlu organik bileşikler dahil olmak üzere halojenli hidrokarbonlar, ağır metaller, radyoaktifler ve inorganik anyonlar gibi kirleticilerin gideriminde çok daha yüksek bozulma oranları göstermiştir ve bimetalik nZVI birçok durumda değiştirilmemiş yani soy metal eklenmemiş nZVI partiküllerine kıyasla daha iyi bir performans sergilemiştir. Yüksek reaksiyon potansiyeli Fe^0 indirgenmesi kapasitesini ve nötr pH aralığında bile daha yüksek kirletici giderme verimini artırabilir (Hosseini ve Tosco, 2013).

Kirlenmiş akiferlerin ıslahında nano ölçekli Cu/Fe bimetalik nanopartikülleri kullanılmıştır. Cu'nun kaplama olarak mevcudiyeti toksik yan ürünleri oluşumlarının azaltılması veya birikimlerinin önlenmesiyle birlikte uzun tepkime süreleri sağlar. Bu reaktivite, etkin olan mekanizmanın katalitik hidrojenasyon ve elektrokimyasal etkisi ile ilgilidir (Hosseini ve Tosco, 2013).

2.3.3.5. Hidrojen üretimi

Yaygın bir çevresel iyileştirme ve zehirli atık gideriminde kullanılan nano ölçekli sıfır değerlikli demirin (nZVI) hidrojen üretimi için potansiyeli incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda mikro ölçekli ZVI ile karşılaştırıldığında, nZVI'nın yaklaşık 2 kat daha yüksek oranda hidrojen üretebilme verimliliği sağladığı görülmüştür. Laboratuvar deneyleri demirin hidrojen üretim oranlarını 15.2'den 58.3 mg'a artırdığını göstermiştir. nZVI üzerine Pd, Ni, Cu ya da Ag gibi metaller eklendiğinde hidrojen üretim hızının 2-39 kat arttığı gözlemlenmiştir (Cha vd., 2011).

2.4. Antibiyotikler

Modern yaşamın getirdiklerinden ve vazgeçilmezlerinden olan genellikle tedavi maksatlı kullandığımız ilaçların yaşantımızda önemli bir yeri vardır. İlaçlar çeşitli kullanımlar sonucu (insanların, hayvanların tedavisinde kullanılan ilaçlar, zirai mücadelede kullanılan tarım ilaçları gibi) çevreye bırakılmakta ve değişik taşınım prosesleri ile insanlara tekrardan ulaşmaktadırlar. Etkilerinin ne olduğu konusunda çalışmalar yeni yeni yapılmaktadır. İlk olarak 1970'li yıllarda dünyanın ilgisini çekmiştir. 1990'larda ise bulunuşları, yayılışları, etkileri konusunda daha çok çalışmalar yapılmıştır. Bu yıllardan itibaren endokrin sistemini bozucu ilaçlar (EDC) ve lipid azaltıcı ilaçlar gündeme gelmiştir. İlaçlar, membranları geçebilecek kadar lipofiliktirler ve etkiye noktalarına ulaşabilmeleri için özellikle ağızdan alınanların, enzimlere karşı dayanıklı olmaları ve midenin asidik pH değerinde hidrolize olmamaları şarttır. Dayanıklı olmaları ve sıvı fazda hareketliliklerinin yüksek olması gereklidir. Bu özellikleri nedeniyle ilaç aktif maddeleri/dönüşüm ürünleri biyoakümüle olabilirler ve sucul veya karasal ekosistemlerde etkilere sebep olabilirler (Sönmez ve Işık, 2013).

Yaklaşık 3000 farklı farmasötikbileşik (analjezikler, antibiyotikler, antidepresanlar, antidiabetikler, kontraseptifler, büyüme düzenleyicileri, iktidarsızlık ilaçları, ağrı kesiciler, sakinleştiriciler vb.) farklı kimyasal yapılarıyla insan ve veterinerlik tıbbında kullanılmaktadır. Farmasötik bileşenlersuda kalıntı olarak bulunur. Bunlar çevrenin doğal dengesini değiştirebilen tehlikeli kimyasal maddelerdir. Son zamanlarda antibiyotikler, hastane kanalizasyon sisteminde, su ve atıksu içinde, nehirlerde, atıksu arıtma tesislerinde

ölçülmüştür. İlaç endüstrisinin büyümesiyle çevreye giren farmasötik bileşen sayısı gittikçe artmaktadır (Ghauch vd., 2009).

Farmasötik bileşikler, yani ilaçların varlığı ekosistemde yaklaşık 30 yıldır bilinmektedir. En çok insan ve veteriner amaçlı kullanımları sonucu antibiyotik kalıntılara rastlanmıştır. Antropojenik kaynaklar aracılığıyla çevreye giren bu bileşikler sucul ve karasal organizmalar için potansiyel risk teşkil edebilir. Antibiyotiklerin fazla kullanımları sonucunda yakın gelecekte tedavi amacıyla kullanıldıkları hastalıklarda hastalık yapıcı bakterilerin bu antibiyotiklere karşı direncini artırması beklenmektedir. Sulu fazlarda bu antibiyotiklerin belirlenmesi için analitik metotlar, oluşumları ve çevreye girişleri hakkında çok sayıda çalışma mevcuttur (Homem ve Santos, 2011).

Su içerisindeki ilaç kalıntıları üzerinde yapılan çalışmaların büyük çoğunluğu, bu ürünlerin analizi, meydana gelişi, atıksu içerisindeki gelişimi ve atıksu arıtma tesislerinde giderilebilme verimlilikleriyle ilgilidir. Bazı pestisitler ve ilaç kalıntıları çoğunlukla yüzey sularında ve bazen de yeraltı sularında kalıcı olarak birikmektedirler. İçme suları için yapılan çalışmalar daha az sayıdadır, ancak risk oranı daha yüksektir. Bugüne kadar çeşitli Avrupa ülkelerinde yapılan çalışmalarda atıksularda, arıtma tesisi çıkış sularında, yüzeysel sularda ve yeraltı sularında ve hatta içme sularında 100'ün üzerinde ilaç kalıntısının var olduğu belirlenmiştir (Sönmez ve Işık, 2013).

2.4.1. Antibiyotiklerin Sınıflandırılması

Klasik olarak antibiyotikler kimyasal bileşikler olarak tanımlanmaktadır. Bununla birlikte "Antibiyotik" terimi, antibakteriyel, antivirüs, antifungal ve antitümör bileşiklerin genişletilmiş halidir. Bu maddelerin birçoğu mikrobik kökenli olduğu gibi yarı sentetik veya tamamen sentetik olabilirler. Antibiyotikler; spektrum, etki mekanizması veya kimyasal yapısı gibi farklı kriterlere göre çeşitli sınıflara ayrılabilir. Tablo 2.5'de kimyasal yapılarına göre antibiyotiklerin temel sınıfları sunulmuştur (Homem ve Santos, 2011).

Tablo 2.5.Kimyasal yapılarına göre antibiyotiklerin temel sınıfları

Sınıf	Çekirdekyapısı
Aminoglikozitler	İlacın heksoz çekirdeğine bir glikozidin bağlanmasıyla 2 veya daha fazla amino şeker oluşur.
Antrasiklinler β-Laktamlar	Bunlar glikosillenmiş tetrasiklinlerdir.
Karbapenemler	Bunlar, yapısal olarak, penisiline çok benzerdir fakat yapının sülfür atomu bir karbon atomu ile ikame edilmiştir.
Sefalosporinler	2 kenar zinciri bağlanmış sefam çekirdeğinesahiptirler. Bir karbomat grubu esterleştirir, diğeri çekirdeğe bağlanır.
Monobaktamlar	Bu bileşikler içinde beta-laktam halkası yalnızdır ve başka bir halkayla birleşmiş değildir.
Penisilinler	Bir thiazolidin halkası bir beta-laktam halkasına bağlı şekilde oluşmaktadır.
Glikopeptidler	Bunlar bir amino asidin yan zincirlerine kovalent bağla bağlı bir karbonhidrat kısımlarından oluşurlar.
İmidazoler	Bunlar bitişik olmayan konumlarda 2 azot atomu ile birlikte 5'li doymamış halka yapılı heterosiklik bileşiklerdir.
Linkozamidler	Bunlar karbonhidrat tipi yapılara sahip antibiyotiklerin küçük bir ailesidir.
Makrolidler	Bunlar hidroksil gruplara glikozidik olarak bağlı 1 veya daha fazla sakarit ile ikame edilmiş monosiklik laktondur. Lakton halkaları genellikle 12,14 veya 16 halkalıdır.
Polieterler	Birden çok tetrahidrofuran ile karakterize edilir ve tetrahidropiran halkalar alifatik köprü, spiro bağlantıları ya da doğrudan C-C bağları ile bağlanabilir. Özellikleri içinde bir serbest karboksil fonksiyonu, çok düşük değerli alkil grupları ve çeşitli fonksiyonel oksijen gruplar yer alır.
Polipeptidler	Bunlar α-amino asitlerin bağlanması ile oluşan polimerlerdir.
Kinolonlar	Bunların yapısı, bir karboksilik asit ve bir keton gruplu 2 bileşik halka içerir.
Kuinoksalintürevi	Bunların yapısı bir benzen halkası ve bir pirazine halkası türevi içerir.
Sülfanamidler	Bu antibiyotikler 4 bileşik halkayı içerenhalka iskeleti içerir.
Trimetoprim	Bu pirimidinfolikasit pteridinin analogudur.
Kloramfenikol	Bunlar dikloroasetik asit türevinin amino grubuna bağlanmasıyla ve aynı zamanda bir propanol grubuna bağlı bir nitrobenzen parçasını ihtiva eder.
Mitomisinler	Bunlar 3 farklı fonksiyonel gruptan oluşankimyasal yapıya sahiptir. Bunlar; - Aziridin, karbamat ve kinon - bir pyrroindol çekirdeğin etrafında düzenlenir.
Tetrasiklinler	Bu antibiyotikler 4 bileşik halkayı içeren halka iskeleti içerir.
Diğer antibiyotikler	

2.4.2. Antibiyotiklerin Çevredeki Varlığı

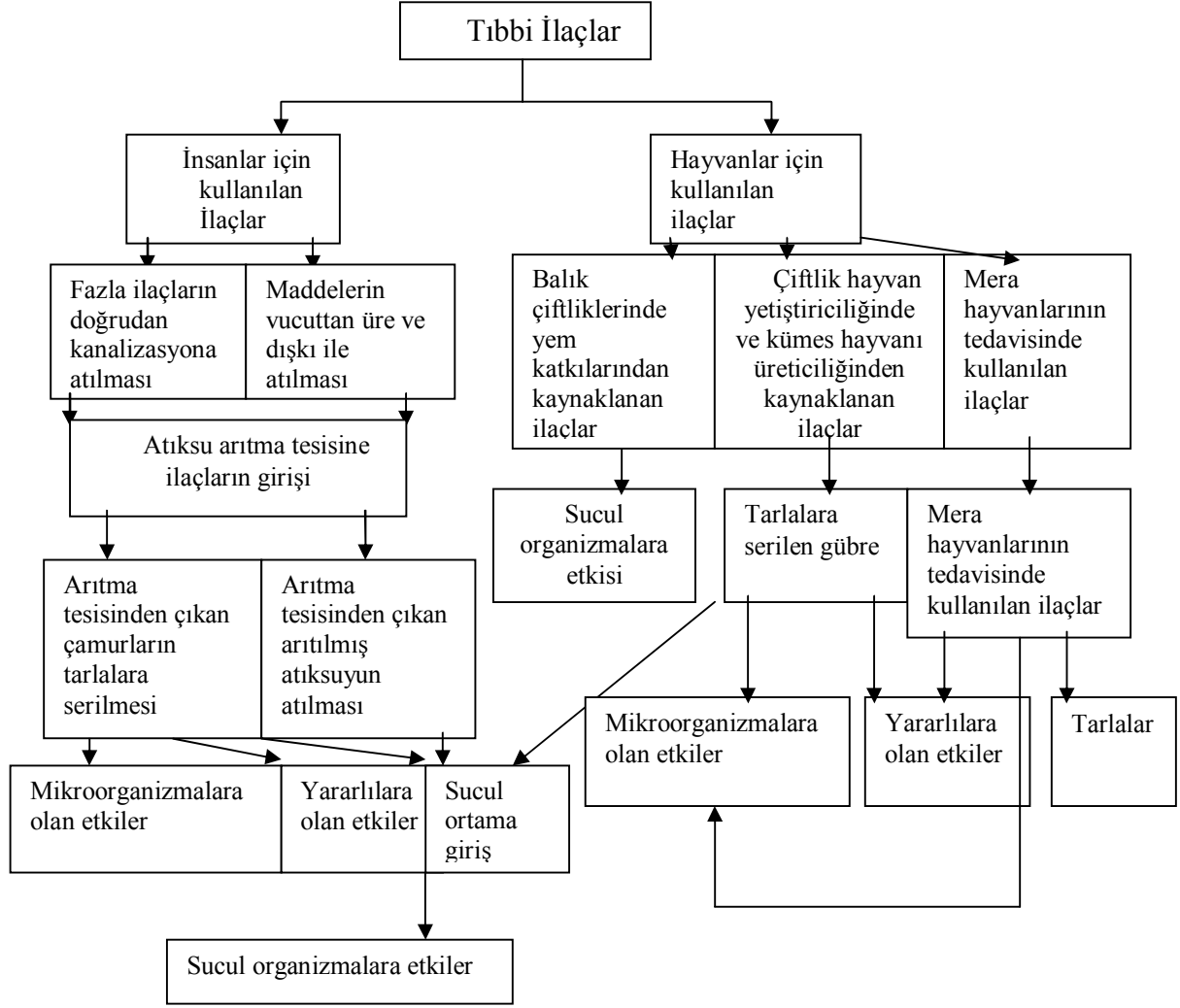
Son yıllarda çevrede antibiyotiklerin varlığı araştırılmaktadır. Sucul ekosistemlerde antibiyotik kalıntılarının oluşumu hakkında çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bunlar; yüzey suları, yeraltı suları, içme suyu, atıksuları ve hastane atıksularıyla ilgili çalışmalardır. Genellikle antibiyotikler şehir atıksularında ve hastane atıksularında yüksek konsantrasyonda, yeraltı sularında ve denizlerde düşük konsantrasyonlarda mevcuttur. Tarım alanlarına yakın nehirlerde ise gübreleme nedeniyle yüksek konsantrasyonlarda tespit edilmiştir. Bu konsantrasyonlar çevredeki kirlenme riskinin derecesini göstermede yardımcıdır. Toprak analizleri antibiyotik kalıntılarının ölçülebilir varlığını ortaya koymuştur (Homem ve Santos, 2011).

Antibiyotikler insan ve hayvanlar tarafından metabolize edilir. Metabolizmaya alındıktan sonra kullanılan antibiyotikler atılır ve atıksu arıtma tesislerine ulaşır. Metabolize edilmeyen bileşikler aktif bileşik olarak atılır. Araştırmalara göre Almanya'da tüketilen antibiyotik miktarının %70'i değişmeden atılır. Antibiyotikler atıksu arıtma tesislerinde kısmen bertaraf edilir ve atıksu arıtma tesisinden çıkarılan atık çamur içinde çevreye ulaşır. Kalan miktarlar yüzey sularına, yeraltı sularına ya da birikintilere ulaşabilir. Arıtma çamurunun gübre olarak kullanıldığı zamanlarda oluşabilecek yağmurla antibiyotik birikintileri topraktan yıkanarak akışa geçer. Ayrıca endüstri tesislerinden, balık çiftliklerinden, vb. merkezlerden çevresel sistemlere antibiyotik girişi olabilmektedir (Kümmerer, 2009).

Çevrede mevcut olan antibiyotik birikimi ve direnci düşük konsantrasyonlarda bile hem karasal hem de sucul ekosistemlerde zararlı etkiler oluşturabilir. Çevresel sistemler içine insan ve veterinerlik çalışmalarıyla sürekli giriş olması ve bu bileşiklerin kapsamlı ve gelişigüzel kullanımı antibiyotik birikimini açıklar. Çoğu antibiyotiğin yüksek polaritesi ve uçucu olmayan doğası bu sistemlerden çıkışını engeller. Her antibiyotiğin fizikokimyasal özellikleri antibiyotiğin çevre sistemlerinde dağılımını kısmen anlamamızı sağlayabilir. Bu faktörlere ek olarak kamu sağlığı için ciddi sorunlar oluşturmaktadırlar. Patolojileri ve mikrobiyal özelliklerinin, ekosistem dengesizliklerine ve dirençli mikroorganizmaların üretimine neden olduğu düşünülmektedir (Homem ve Santos, 2011).

Antibiyotikler/antibakteriyel ilaçlar, ağrı kesiciler ve ateş düşürücü ilaçlar, antiepileptik ilaçlar, sitostatik ilaçlar, beta - blokerler, kandaki yağı düzenleyici ilaçlar ve sentetik steroidler çeşitli araştırmacılar tarafından sularda bulunan ilaçlardır.

FEDESA'nın kullandığı verilerini esas alarak AB ve İsviçre'de 1999 yılında 13288 ton antibiyotik kullanıldığı belirlenmiştir. ABD'de 2000 yılında üretilen yaklaşık 16200 ton antibiyotığın %70'i çiftlik hayvanı yetiştiriciliğinde kullanılmıştır. Bu miktar insan tıbbında kullanılanın 8 katıdır (Kümmerer, 2003). Antibiyotiklerin %30-90'ı üre ile aktif maddeler olarak insan vücudundan atılırlar. Antibiyotiklerin bakterileri etkileme gücü arıtma tesislerindeki biyolojik proseslerle değişir. Polar antibiyotikler büyük olasılıkla giderilemezler, çünkü giderim için kullanılan aktif karbon adsorpsiyonu hidrofobik etkileşimlerle yürür. Bunun sonucu olarak alıcı sular ve diğer çevresel ortamlar kirlenebilir. Bu şekilde doğaya ulaşan antibiyotiklerin bir kısmı yarı ömürlerinin uzun olması nedeniyle uzun yıllar doğada bulunabilir. Örneğin klofibrin asidi 21 yıl dayanıklıdır. Kullanımı yasaklanmış olmasına rağmen İtalya'da göl ve nehirlerde klofibrin asidi saptanmıştır. Antibiyotiklerin kullanımındaki artış mikroflorada ilaçlara karşı direncin artışına yol açar. Bu direnç düşük antibiyotik konsantrasyonları ile artar. Antibiyotiklerin çevrede bulunuşu ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Antibiyotikler yüzeysel sularda, yeraltı sularında ve atıksularda genellikle µg/L seviyelerinde bulunmuştur (Vergili vd., 2003). Tıbbi ilaçların çevrede bulunuşları Şekil 2.21'de gösterilmiştir (Halling vd., 1998).



Şekil 2.20. Tıbbi ilaçların kaynakları ve çevresel etkileri.

2.4.3. Antibiyotiklerin Çevredeki Etkileri

Çevrede bulunan antibiyotikler yaygın, dirençli ve endokrin sistemini bozucu etki yapan maddeler olarak kabul edilen tehlikeli bileşiklerin başında gelmektedir. Ayrıca bu bileşiklerin çevreye artan miktarlarda bırakılması ve sinerjik etkilerinden dolayı arzu edilmeyen etkileri olabilmektedir. Antibiyotiklerin çevrede bahsedilen en yaygın etkileri dirençli patojen mikroorganizmaların artmasıdır. Mevcut enfeksiyonları kontrol etmek için kullanılan ilaçlara bakteriyal patojenlerin artan direnci çevrede patojenlerin bu maddelerin düşük dozlarına sürekli maruz kalması ile oluşmaktadır. Özellikle evsel atıksular klasik yöntemlerle arıtılmış olsalar dahi bırakıldığı yüzeysel sular bu maddeleri içerdiği için dirençli bakteri türlerinin kaynağı olduğu düşünülmektedir. Antibiyotiklerin atıksu içerisindeki mikrobiyal popülasyonu etkileme potansiyelinin olduğu ve organik madde

giderimi yapan bakterileri, nitrifikasyon ve denitrifikasyon bakterilerini de inhibe ederek arıtım verimini bozacağı yönünde de görüşler bulunmaktadır. Belli antibiyotikler doğrudan atıksuyun toksik bileşimi olabilirler. Ayrıca atıksu arıtma tesislerinden çıkan aktif çamur içindeki bakterileri de olumsuz etkiledikleri tespit edilmiştir (Kümmerer, 2009).

2.4.4. Antibiyotiklerin Giderim Yöntemleri

Birçok atıksu arıtma tesisi ve içme suyu arıtma tesisi antibiyotik gibi kirleticileri giderebilecek tasarımda planlanmamışlardır. Bu yüzden pratik ve ekonomik bir çözüm olarak çevreye deşarj edilen günlük antibiyotik miktarı azaltılmalıdır. Organik bileşiklerin giderilmesi için kullanılan kimyasal ve fiziksel metotlar geniş bir yelpazededir. Kimyasal ve biyolojik oksidasyon adsorpsiyon, sıvı ekstraksiyonu ve membran teknikleri kullanılabilir. Akışkan içindeki kirletici konsantrasyonu ve işlem maliyetine bağlı olarak farklı yöntemler seçilebilir (Homem ve Santos, 2011).

2.4.4.1. Klasik Arıtmalar

Son on yılda çevreden antibiyotiklerin giderilmesi için birçok klasik teknik denenmiştir. Bu tekniklerin en iyisi hala biyolojik sistemlerdir. Koagülasyon/flokülasyon/çöktürme ve filtrasyon gibi bazı fizikokimyasal yöntemlerin etkinliği araştırmıştır. Kullanılan giderim metotlarının yetersiz giderim verimlilikleri nedeniyle değişik alternatifler denenmektedir (Homem ve Santos, 2011).

2.4.4.2. Oksidasyon prosesleri

Klorlama: Düşük maliyeti nedeniyle klor gazı veya hipoklorit sık sık içme suyu arıtma tesisinde dezenfeksiyonda uygulanmaktadır. Biyolojik arıtma uygulanmadan önce suda bulunan farmasötiklerin giderilmesi için bu tekniğin uygulanması bileşiklerin kendi kendilerini kolaylıkla biyolojik olarak parçalayabilmesi için kullanılmıştır. Aşağıdaki reaksiyona uygun olarak su içinde klor gazı hidrolizi meydana gelir:



Bu tekniği kullanarak antibiyotik giderimini inceleyen birkaç araştırma mevcuttur. Navalon vd. (2008) klor dioksit üç β -laktam (amoksisilin, sefadroksil ve penisilin G) oksidasyonunu incelemişlerdir. Amoksisilin ve sefadroksilinin yüksek oranda reaktif oldukları görülmüştür. Araştırmacılar ayrıca süreç üzerinde ClO_2 'in doz ve pH etkisini incelemişlerdir. ClO_2 bu antibiyotiklerle stokiyometrik olarak reaksiyona sokulmuş ve pH'nın etkisinin doğrudan bileşiğin yapısı ile ilgili olduğu sonucuna varılmıştır. Penisilinin toplam bozunması 2 saat sürerken diğer bileşiklerin 1 dakika sürmüştür. Bozunma metabolitleri tespit edilmesine rağmen onların toksisitesi tartışılmamıştır (Homem ve Santos, 2011).

İleri oksidasyon prosesleri: İleri oksidasyon prosesleri organik maddelerin derişimi suiçerisinde ne olursa olsun, organik bileşiklerin büyük çoğunluğu için etkili olan çok kuvvetli bir oksidant olan hidroksil radikallerinin üretilip kullanılması esasına dayanmaktadır. Diğer oksidant maddelerin aksine OH^* radikali birçok organik bileşiği oksitleyerek daha az kompleks ve daha az zararlı ara ürüne dönüştürebilmektedir. Uygun temas süresi ve işletme şartlarında, ileri oksidasyon prosesleri tüm organik maddeleri oksidasyon işlemlerinin en kararlı son ürünü olan CO_2 'ye mineralize edebilir.

Biyolojik arıtım işlemlerinden önce veya sonra ileri oksidasyon yöntemlerinin uygulanması mineralizasyon ve biyolojik parçalanabilirliğin geliştirilmesi ile sularda ilaç kalıntılarının önemli oranda azalmasını sağlayabilir. İleri oksidasyon prosesleri düşük derişimlerde ilaç kalıntılarını içeren atıksularda bulunabilen ve ilaçlara karşı direnç kazanmış bakterilerin gideriminde de etkili olabilir. Günümüzde ileri oksidasyon proseslerinin diğer çeşitleri de yaygınlaşmaya başlamıştır. Örneğin; UV ışınları ile fotolitik oksidasyon prosesinin Avrupa ve Amerika başta olmak üzere 3000'den fazla uygulamasının olduğu bilinmektedir. Fenton, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3 ve UV uygulamaları gerçek tesislerde mevcuttur (Sönmez ve Işık, 2013).

2.4.4.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir çözeltilde çözülmüş halde bulunan maddelerin, uygun bir ara yüzey üzerinde toplanması işlemidir. Ara yüzey sıvı ile bir gaz, bir katı ya da bir diğer sıvı arasında olabilir. Atıksu arıtımı ile ilgili olarak adsorpsiyon; atıksularda çözülmüş olan bazı organik kirleticilerin, uygun bir katı yüzey üzerinde tutulması olarak tanımlanabilir (Metcalf ve Eddy, 1972; Naz, 2009).

Adsorbsiyon geçtiğimiz yıllar boyunca antibiyotik gideriminde çok sık kullanılan bir yöntem olmamıştır. Kim vd. (2010) tarafından yapılan çalışmada trimetopriminin adsorpsiyonunda %90'ın üzerinde giderim elde edilmiştir. Buradan anlaşılacağı üzere antibiyotik gideriminde adsorbsiyonun giderim veriminin yüksek olduğu anlaşılmıştır. Adsorbsiyon yüksek konsantrasyonlarda organik madde içeren atıksulara da, antibiyotik içeren sulara da uygulanabilir. Burada sadece sıvı fazdaki kirleticinin katı faza geçmesi sağlanır. Yalnızca kirleticinin fazı değişmiş olur. Elde edilen katı faz arıtmaya ihtiyaç duyacaktır (Naz, 2009).

2.4.4.4. Membran prosesleri

Membran prosesler giderim prosesi olarak kullanılmaktadırlar. Bu teknoloji kirletici maddelerin giderilmesi ya da parçalanmasını sağlamaya yetmez. Sadece kirleticinin yeni bir forma geçmesini sağlar.

Ters ozmoz membran işlemlerinden birini teşkil eder. Bu yöntem yarı geçirgen bir zarın varlığında iki farklı çözelti arasındaki yoğunluk farkı nedeniyle moleküllerin ve iyonların yer değiştirmesiyle açıklanabilir. Kirletici gideriminde kirletici maddeler membranın basınçlı tarafında kalır ve temiz su diğer tarafa geçer. Bu teknoloji çözünmüş tuzların yüksek seviyelerini azaltmak için etkilidir; ancak organik bileşiklerin giderilmesi için sınırlamaları vardır. Nanofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membran prosesleri ters osmoz gibidirler. Bu proseslerin ters ozmozdan farkı basınç farkıdır. Bu tekniklerle küçük molekülleri ortadan kaldırmak mümkündür. Tutulan moleküllerin büyüklüğü bu iki işlem arasındaki farkı temsil etmektedir (Homem ve Santos, 2011).

2.4.4.5. Fotoliz

Eğer bir madde ışığa duyarlıysa fotobozunma, eliminasyon prosesinde önemli olabilir. Genelde, ışık, nem ve sıcaklığa karşı antibiyotiklerin duyarlılığı hakkındaki veriler tıp ve ilaç literatüründe bulunabilir. İlaç kayıt prosedüründeki veriler bileşikler hakkında yol gösterebilir. Burada fotobozunma önemli bir rol oynayabilir. Fotobozunma esasen açık yüzey sularında yer alır. Fotokimyasal bozunma, arıtılmış çıkış suyunda veya ek giderim yolunda yüzeysel sularda önemli bir rol oynayabilir (Kümmerer, 2009). Prosesin etkinliği, ışık yoğunluğu ve frekansına bağlıdır. Bulanık sularda bileşikler mevcut olduğunda

fotoayırışma meydana gelmeyebilir. Bazı antibiyotikler (kinolon, tetrasiklin, sülfonamid, tilosin, nitrofuran antibiyotik vb gibi) ışığa duyarlıdır. Ancak, tüm bileşikler foto bozunmazlar (Turiel, 2005; Topal vd., 2013).

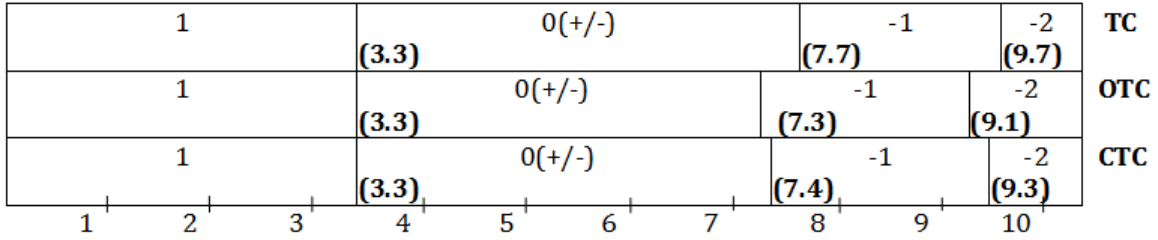
2.4.4.6. Hidroliz ve Termoliz

Ortamda organik maddelerin biyotik olmayan eliminasyonu için diğer önemli yol hidrolizdir (Halling-Sorensen, 2000; Kümmerer, 2009). Genelde, oksitetrasiklin için hidroliz oranı pH 7'den uzaklaştıkça ve sıcaklık arttıkça artar. Sülfonamidler ve kinolonlar hidrolize dayanıklıdır. Kanalizasyon çamuruyla laboratuarda biyolojik bozunma testi beta laktamların hızlı bir şekilde hidrolize olduğunu göstermiştir. Bu, antibiyotik aktivitesinin deaktivasyonuna ışık tutar. Sonraki basamak dekarboksilasyondur. Buradaki proseslerde, hidroliz ve dekarboksilasyonun derecesi, mikrobiyal aktivitenin payı ve onların kinetikleri için farklıdır (Kümmerer, 2009; Topal vd., 2013).

3. MATERİYAL VE METOT

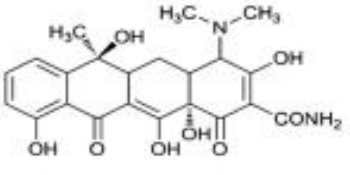
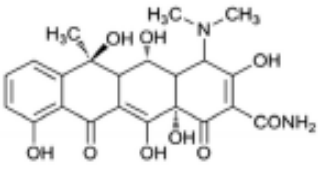
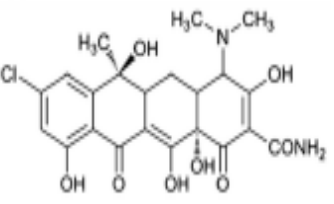
3.1. Reaktifler

Tetrasiklin, klortetrasiklin ve oksitetrasiklin çözeltileri Applichem ve Sigma şirketinden satın alınan hidroklorür tuzlarından hazırlanmıştır. Tetrasiklinlerin pH değerine bağlı değişimleri Şekil 3.1’de verilmiştir (Gu vd., 2007). TC, OTC ve CTC’nin özellikleri Tablo 3.1’de verilmiştir. Reaktiflerin hepsi analitik saflıktadır. Reaktif su Millipore Milli-Q Ultrasaf Gradient 3V arıtma sisteminden üretilmiştir. Deiyonize edilmiş su çözeltilerin hazırlanmasında kullanılmıştır. Çözeltiler kullanılıncaya kadar 4 °C’de saklanmıştır.



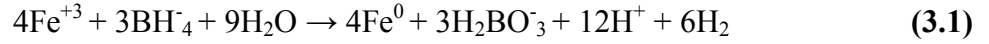
Şekil 3.1. TC, OTC, CTC’nin pH’a bağlılığı (Parantez içindeki değerler tetrasiklinlerin pKa değerlerini temsil eder)

Tablo 3.1. TC, OTC ve CTC’nin özellikleri

Tetrasiklinler	Moleküler formül	Moleküler ağırlık, g/mol	Kimyasal yapı
Tetrasiklin	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈	444.435	
Oksitetrasiklin	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₉	460.434	
Klortetrasiklin	C ₂₂ H ₂₃ ClN ₂ O ₈	478.880	

3.2. nZVI ve Nano Ölçekli Cu/Fe Bimetalik Partikülünün Hazırlanması

Deneylerde kullanılan nZVI parçacıkları Hwang vd. (2011) tarafından verilen yöntem kullanılarak hazırlanmıştır. nZVI dört açık boyunlu 500 ml'lik balon içinde sentezlenmiştir. Çözeltiler 250 rpm'de kuvvetli şekilde karıştırılmıştır. Bir peristaltik pompa ile nZVI'nin demir iyonlarının indirgenmesi için 250 ml borhidrid tatbik edilmiştir. Balon içinde demirin oksitlenmesini engellemek için azot gazı geçirilmiştir. Şekil 3.2'de nZVI sentez çalışmasından görüntüler verilmiştir. nZVI sentez koşulları şöyle olmuştur: indirgeyici veriliş hızı: 20 ml/dk, $[\text{Fe}^{+3}]$: 71.7 mM, ve $[\text{BH}^{-4}]$: 358,5 mM. İndirgeme reaksiyonu aşağıdaki gibi verilmektedir:



Elde edilen gri-siyah nZVI çözeltisi vakumla süzülerek toplanmıştır. Toplanan parçacıklar daha sonra etanol ile 3 kez yıkanmış ve bir anaerobik bölme içinde kurutulmuş ve saklanmıştır.



Şekil 3.2. nZVI sentez çalışmasından görüntüler

Bimetalik parçacık Fennelly ve Roberts (1998) tarafından verilen yönteme göre hazırlanmıştır. CuSO_4 'ın sulu çözeltisi (50 μM) 2 gr nano ölçekli sıfır değerlikli demire yavaş yavaş ilave edilmiş ve çözelti karıştırılmıştır. Nano ölçekli sıfır değerlikli demir üzerine ikinci metalin çökmesi sağlanmıştır. Daha sonra metal deiyonize su ve aseton ile

durulanmıştır. 60-65 °C sıcaklıkta kurutulmuş ve azot gazı altında saklanmıştır. Süzütünün bakır miktarı bakırın tümünün tamamen demir üzerine çökelmiş olup olmadığını doğrulamak için analiz edilmiştir. Süzüntüdeki bakır konsantrasyonunun ihmal edilebilir düzeyde olduğu bulunmuştur. Bimetalik parçacık bakır konsantrasyonu mol %'si olarak %0.035'dir.

3.3. Tetrasiklin Giderim Çalışmaları

Tetrasiklin giderim çalışmaları sentetik olarak hazırlanan tetrasiklin, oksitetrasiklin, klortetrasiklinin 100 ml'lik çözeltileri ile yapılmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında azot gazı geçirilmiş destile su kullanılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan tetrasiklin çözeltilerine istenilen dozajda bimetalik partikül eklenmiştir. Hazırlanan süspansiyonların konulduğu erlenlerin etrafı ışıktan dolayı meydana gelebilecek bozulmalara mani olmak amacıyla alüminyum folye ile kapatılmıştır. Süspansiyon belirlenen sıcaklıkta orbital karıştırıcıda (Gallenkamp) 150 rpm'de karıştırılmıştır. Belirli reaksiyon süreleri sonunda alınan numuneler 0.22 µm'lik membran filtreden süzöldükten sonra HPLC'de analizlenmiştir. Çalışmada pH, bimetalik partikül dozajı ve sıcaklığın etkisi kesikli sistemde incelenmiştir.

Tetrasiklinlerin giderilmesi üzerine pH'ın etkisini değerlendirmek için çözeltinin pH'ı 2 ile 9 arasına ayarlanmıştır. Bu aşamada deney koşulları şu şekildedir: Tetrasiklinlerin başlangıç konsantrasyonları: 60 mg/L, bimetalik partikül dozajı: 0.4 g/L, sıcaklık: 30 °C. Çözelti pH'ı seyreltilmiş HCl veya NaOH çözeltileri kullanılarak istenen değerlere ayarlanmıştır. Partikül dozajının incelendiği aşamada bimetalik parçacık dozajı 0.1 ve 1 g arasında değiştirilmiştir. pH değeri, önceki aşamada herbir tetrasiklin için en iyi verimin elde edildiği değere ayarlanmıştır. Giderim verimi üzerinde sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla 30, 45, ve 60 °C'de çalışma yürütülmüştür. pH ve bimetalik parçacık dozajı önceki aşamalarda belirlenen en uygun değerlere ayarlanmıştır.

Tetrasiklinlerin giderim verimi aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır:

$$\text{Giderim Verimi} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (3.2)$$

C_0 : Başlangıç tetrasiklin konsantrasyonu (mg/L)

C_t : Herhangi bir andaki tetrasiklin konsantrasyonu (mg/L)

Herhangi bir zamanda bimetallik parçacığın gramı başına adsorbe edilen tetrasiklin miktarı, (q_e) aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

$$q_e = V \cdot \frac{C_0 - C_e}{m} \quad (3.3)$$

Burada;

C_e : Dengedeki tetrasiklin konsantrasyonu (mg/L),

V : Çözelti hacmi (L),

m : Bimetallik partikülün kütlesi (g).

Tetrasiklin giderim çalışmaları sırasında her aşamada, bimetallik partikül eklenmeyen tetrasiklin çözeltileri kontrol olarak kullanılmış ve aynı işlemlere tabi tutulmuştur. Belirlenen reaksiyon süreleri sonunda çözeltideki tetrasiklin konsantrasyonu analiz edilmiştir.

Adsorpsiyon izoterm deneyleri tetrasiklinler için farklı başlangıç konsantrasyonlarında yapılmıştır. Cam beherleri 30, 45 ve 60 °C arasındaki sıcaklıkta orbital bir karıştırıcı içine yerleştirilmiştir. Kararlı denge süresinden sonra numuneler alınmış ve tetrasiklinlerin konsantrasyonları tespit edilmiştir. Tetrasiklin giderim çalışmaları sırasında bimetallik partikül eklenmeyen tetrasiklin çözeltileri kontrol olarak kullanılmış ve belirlenen reaksiyon süreleri sonunda tetrasiklinlerin analizi yapılmıştır.

3.4. Analitik Yöntemler

Nano ölçekli Cu/Fe bimetallik partikülün içeriği SEM (Jeol-JSM-7001F) ile belirlenmiştir. Ağır metal analizleri atomik absorpsiyon spektroskopisi (Perkin Elmer 400) ile yapılmıştır. TC analizi HPLC (Shimadzu) ile yapılmıştır: AllureBiPh 5 µm, 150x4.6 mm. Mobil faz amonyum dihidrojenfosfat/ asetonitril karışımı (20/80, v/v), akış hızı: 1.2 ml/dk ve numune hacmi: 100 µl. Tetrasiklinler bir diod dizisi detektörü ile 269 nm'de tespit edilmiştir. TC, OTC ve CTC alıkonma süreleri sırasıyla 3.90, 3.05 ve 7.07 dk. olmuştur. Kalibrasyon 20 ve 100 mg/L arasındaki beş standartla yapılmış ve r^2 değeri 0.998'den

büyük olmuştur. Çözeltilerin pH değeri, pH metre ile ölçülmüştür (Orion 3 STAR). pH_{ZPC} analizi Kumar ve Porkodi (2007) tarafından kullanılan yöntemle göre gerçekleştirilmiştir.

Tetrasiklinlerin dönüşüm ürünleri Venusil XBP C18 (3 µm, 100 Å, 2.1×50 mm) kolonlu LC-MS-MS (Shimadzu LC-20 AD) ile analizlenmiştir. Hedef bileşenleri ayırmak için iki mobil faz kullanılmıştır. Mobil faz A %0.1'lik formik asit (v/v) ve ultra saf sudan, Mobil faz B ise %0.1'lik formik asit (v/v) ve metanolden meydana gelmiştir. Akış hızı 0,2 ml/dak, enjeksiyon hacmi 100 µL, enjeksiyon süresi 15 dak ve kolon sıcaklığı 40 °C'dir.

3.5. Adsorbsiyon Kinetiği

Adsorbsiyon kinetikleri sorpsiyon verimini belirleyen önemli bir özelliktir (Shi vd., 2011). Yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden hız modelleri kinetik parametrelerin belirlenmesi ve adsorpsiyon mekanizmasını tanımlamak için kullanılır. Yalancı birinci dereceden kinetik modeli aynı zamanda Lagergren modeli olarak bilinir ve yaygın olarak sulu çözeltiden çözünmüş maddenin adsorpsiyonu için adsorpsiyon hız denklemi olarak kullanılır. Lagergren kinetik denklemi aşağıdaki eşitlikte verilmektedir.

$$d_q/d_t = k_2(q_{eq} - q) \quad (3.4)$$

Burada;

q_{eq} : Denge durumunda Cu/Fe bimetalik partikülünün gramı başına adsorbe edilen tetrasiklin miktarı (mg/g)

q : Herhangi bir zamanda Cu/Fe bimetalik partikülünün gramı başına adsorbe edilen tetrasiklin miktarı (mg/g)

k_1 : Birinci dereceden adsorpsiyon hızı sabitidir (1/dk)

Denklem (3.4) $t = 0$, $t = t$, $q = 0$, $q = q_t$ sınır şartları için entegre edilirse;

$$\log(q_{eq} - q) = \log(q_{eq}) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3.5)$$

denklemini elde edilir.

t 'ye karşı $\log(q_{eq}-q)$ grafiği $k_1/2.303$ eğimi ve $(\log q_{eq})$ 'nin keşimi ile doğrusal bir ilişki vermelidir.

Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli kimyasal adsorbsiyon sürecini içerir ve aynı zamanda katı faz adsorpsiyonuna dayalıdır. Aşağıdaki diferansiyel denklem ile ifade edilebilir:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_{eq} - q)^2 \quad (3.6)$$

k_2 yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabitidir. Denklem (3.6)'da $t = 0$ olduğunda $q = 0$ başlangıç koşulu için entegre edilirse;

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad (3.7)$$

denklemini elde edilir.

İkinci dereceden kinetik denkleminde Denklem (3.7)'de verildiği üzere t 'ye karşı t/q eğrisi liner olmalıdır ve buradan q_{eq} ve k_2 tespit edilebilir.

3.6. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi adsorplanan kirletici ve çözeltide kalan kirletici konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi araştırmak için kullanılır. Langmuir ve Freundlich izoterm denklemleri denge adsorpsiyon izotermelerini açıklamak için yaygın olarak kullanılır. Langmuir izoterm denkleminin lineerize edilmiş şekli aşağıdaki gibidir;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3.8)$$

Burada;

q_m : Maksimum tek tabakalı adsorpsiyon (mg/g),

C_e : Tetrasiklinlerin denge konsantrasyonu (mg/L),

q_e : Denge durumunda bimetalik partikülün birim ağırlığı başına yüzde olarak tutulmuş tetrasiklin miktarı (mg/g),

K_b : Langmuir sabiti (L/mg).

Langmuir Modeline göre adsorpsiyon moleküller arasında dönüşüm ve etkileşim olmaksızın homojen yüzey üzerinde tek tabaka adsorpsiyonu vasıtasıyla meydana gelir.

C_e 'ye karşı C_e/q_e grafiği çizildiğinde eğrinin eğiminden ve kesim noktasından C_e , q_m ve K_b belirlenir.

Heterojen bir yüzey üzerinde sorpsiyona dayanan Freundlich Modeli bağlanma bölgelerinin eşit veya bağımsız olmadıklarını ileri sürmektedir. Freundlich denkleminin lineerize edilmiş şekli şu şekildedir;

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (3.9)$$

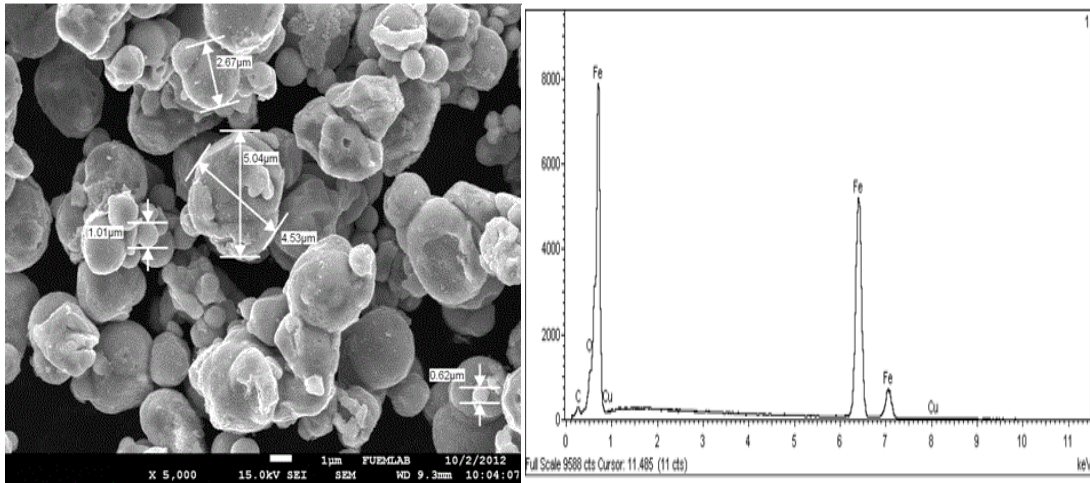
K_F adsorpsiyon kapasitesinin bir göstergesidir ve n ise adsorpsiyon şiddetinin bir göstergesidir.

K_F ve n sabitleri $\log C_e$ 'ye karşı çizilen $\log q_e$ grafiğinin eğimi ve kesim noktasıyla belirlenir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Cu/Fe Bimetalik Partikülünün Karakterizasyonu

Cu/Fe bimetalik partikülünün SEM görüntüsü ve EDX grafiği Şekil 4.1’de verilmiştir. Cu/Fe bimetalik partikül boyutları 0.62-5.04 μm (620-5040 nm) arasında değişmiştir. Cu/Fe bimetalik partikülünün yüzey alanı ise 25 m^2/g olmuştur. Cao vd.’nin (2011) 1,2,4-triklorobenzenden karboksimetil selüloz stabilize edilmiş Cu/Fe bimetalik nanopartiküllerini kullanarak klor giderimi için yaptıkları çalışmada Cu/Fe bimetalik partikül boyutu 6-20 arası nanometrelerde çalışılmıştır. Hosseini vd. (2011) yapmış oldukları çalışmada nano Cu/Fe bimetalik parçacıklarını sentezlemiş ve paketlenmiş kum kolonu boyunca $\text{NO}_3\text{-N}$ indirgemesi için kolon deneyleri yapmışlar, çalışmada bimetalik partikül boyutunu 70 ± 5 nm olarak bulmuşlardır.



Şekil 4.1. Cu/Fe bimetalik partikülünün SEM görüntüsü ve EDX grafiği

Cu/Fe bimetalik partikülünün elemental içeriği Tablo 4.1’de verilmiştir. SEM ile demir yüzeyinde kristalize bir yapı görülmediğinden herhangi bir kesitten alınan EDX sonucunda ikinci metal olarak Cu ağırlıkça %0.12 olarak belirlenmiştir. Karbon elementinin çıkması analizde numunenin konulduğu karbon banttıan kaynaklanmaktadır. Bimetallerin demir yüzeyine çökeldiğini doğrulamak amacıyla atomik absorpsiyon spektrofotometresinde bu metallerin konsantrasyonuna bakılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre reaksiyon sonunda çözelti ortamında kalan Cu konsantrasyonunun 0 olduğu görülmüştür.

Tablo 4.1. Nano ölçekli Cu/Fe bimetalik partikülünün elementel içeriği

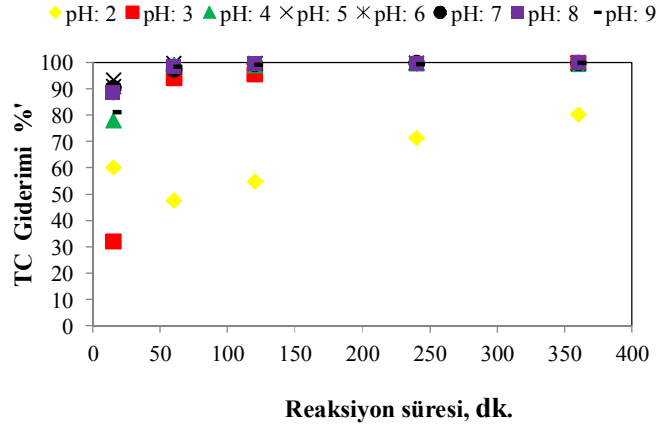
Elemet	Ağırlık %'si	Atomik %'si
C	2.83	11.02
O	3.67	10.72
Fe	93.38	78.17
Cu	0.12	0.09
Toplam	100.00	100.00

4.2. Tetrasiklinlerin Giderimi Üzerine İşletim Parametrelerinin Etkisi

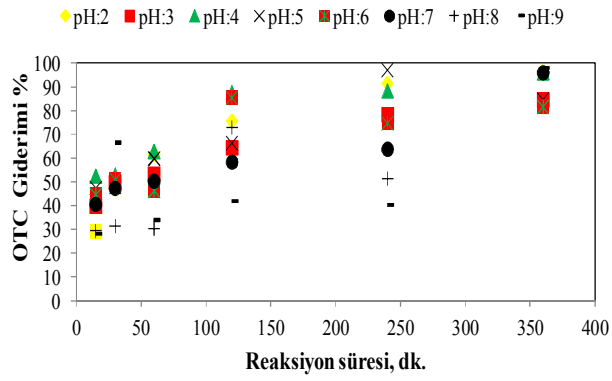
4.2.1. Çözelti pH'ının Etkisi

Çözeltinin pH değerinin Fe^0 ile kirletici giderimini etkileyen en önemli parametrelerden biri olduğu bilinmektedir. Nano ölçekli Cu/Fe bimetalik partikül tarafından tetrasiklinlerin giderilmesi üzerine pH'ın etkisi 2-9 arasında değişen başlangıç pH aralığında araştırılmıştır. Deneyler 30 °C'de 60 mg/L'lik başlangıç tetrasiklin konsantrasyonları ile yapılmıştır ve sonuçlar Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Başlangıç pH'ı arttıkça tetrasiklinlerin giderimi artmış ve en yüksek giderme verimleri genellikle pH= 6'da elde edilmiştir. Tetrasiklinler çözelti pH'ına bağlı olarak amino, karboksil, fenol, alkol ve ketonu kapsayan birkaç polar ve iyonlaşabilen fonksiyonel gruplara sahiptir (Sarmah vd., 2006). Tetrasiklinler üç pKa değerine sahiptir ve pKa değerleri sırasıyla TC için 3.3, 7.7, 9.7; OTC için 3.3, 7.3, 9.1 ve CTC için 3.3, 7.4, 9.3'tür (Quiang ve Adams, 2004). Bu nedenle bunlar sırasıyla, asidik, nötr veya orta derecede asidik, alkali koşullar altında katyonik, yüksüz iyonik veya anyonik türler olarak mevcut olabilirler. Cu/Fe bimetalik partikülün pH_{ZPC} değeri 7.0 olduğundan pH<7.0'de pozitif yüklü ve pH > 7.0'de ise negatif yüklü olur. Bu nedenle pH'ın 5'den daha yüksek olduğu değerlerde tetrasiklinlerin gideriminin daha fazla olmasının elektrostatik etkileşim nedeni olduğu düşünülmektedir. Benzer bir sonuç sulu oksit üzerinde tetrasiklin sorpsiyonunu araştıran Gu ve Karthikeyan (2007)'nin çalışmasında elde edilmiştir. Li vd. (2010) pH 7'de, kaolinit kullanarak yaklaşık %80 TC giderimi elde etmişlerdir.

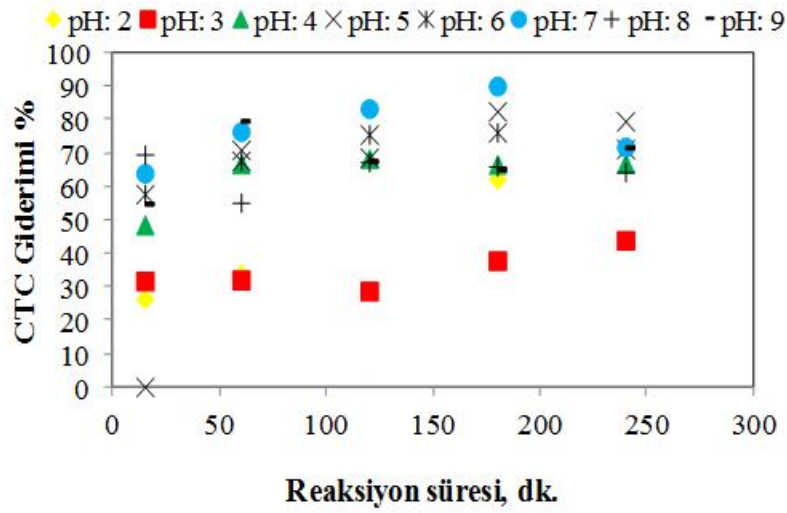
Reaksiyonlar sonundaki pH değerleri Tablo 4.2'de verilmiştir. Nihai pH değerlerinin başlangıç pH'sı 7'ye kadar arttığı ve daha sonra azaldığı gözlenmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.2. TC (a), OTC (b) ve CTC (c) giderimi üzerine çözetinin başlangıç pH'ının etkisi (Koşullar:

ZVI=0.4 g/L, $C_{0(TC'ler)}$ = 60 mg/L, T= 30 °C)

Tablo 4.2. Reaksiyonlar sonundaki son pH değerleri

Başlangıç pH	SonpH		
	TC	OTC	CTC
2	2.31	2.07	2.14
3	3.02	3.44	3.29
4	5.37	5.08	4.50
5	6.27	6.25	6.04
6	6.77	6.50	6.40
7	7.02	6.65	6.93
8	7.57	7.37	7.42
9	8.16	7.94	8.05

pH artışının sebebi şöyle açıklanabilir: O₂'nin yokluğunda Fe⁰ Fe⁺²ye oksitlenir ve H⁺ H₂'ye indirgenir (Denklem 4.1), H₂O'nun indirgenmesi ise OH⁻ üretir (Denklem 4.2).

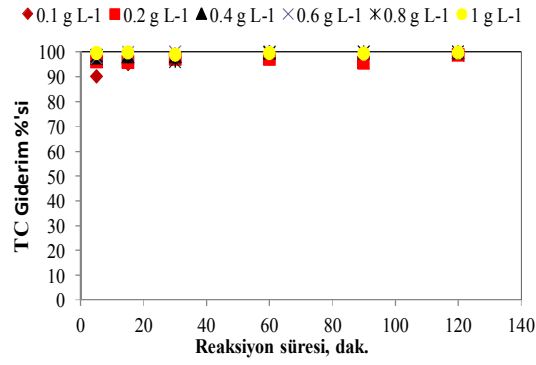


Oksitetrasiklinin ileri oksidasyon ile arıtımını araştıran Yalap ve Balcıoğlu (2008)'nin çalışmasında, sulu çözeltide bulunan bir tetrasiklin (TC) grubu antibiyotikğin fotokatalitik ve ozon oksidasyon prosesleri ile arıtımı incelenmiştir. 0.1 mM antibiyotik, ozon oksidasyonu ile birkaç dakikada tamamen giderilirken, aynı sonucun fotokatalitik oksidasyon prosesi ile elde edilmesi için 60 dakikalık bir süre gerekmiştir. Her iki oksidasyon prosesinde pH 7 değerinde daha yüksek antibiyotik oksidasyonu elde edilmiştir. Su bileşenlerinin antibiyotik arıtım verimine etkilerini incelemek amacıyla fotokatalitik ve ozon oksidasyon prosesleri Ca⁺², HCO₃⁻, NO₃⁻, PO₄⁻³, SO₄⁻², Cl⁻ iyonları, ve humik asidin varlığında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada seçilen katyon ve anyonların fotokatalitik ve ozon oksidasyon verimlerini düşürdükleri saptanmıştır. Porupcan vd. (1978) tetrasiklinin montmorillonit yüzeyine adsorpsiyonunu araştırmıştır. Tetrasiklin kolayca alkali yıkama ile adsorbe olmuştur ancak fiziksel adsorpsiyon nispeten zayıf olmuştur. Katyonların yüksek pH değerlerinde adsorpsiyona önemli ölçüde katkıda bulundukları görülmüştür. pH değerlerinin tetrasiklin türlerinin gideriminde etkili olduğu sonucu Rivera-Utrilla vd. (2013)'nin çalışmasında da belirtilmiştir.

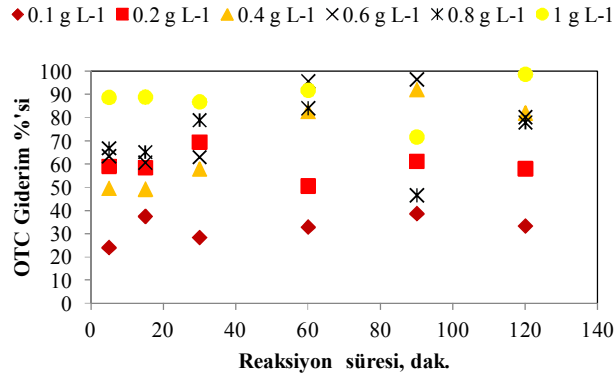
4.2.2. Nano Ölçekli Bimetalik Cu/Fe Dozajının Etkisi

Tetrasiklinlerin giderilmesi üzerine bimetalik partikül dozajının etkisi 2 saat 0.1 ile 1 g/L arasındaki farklı dozajlarda incelenmiştir. Bu aşamada tetrasiklin çözeltilerinin pH değeri, önceki aşamada elde edilen en uygun pH değerine ayarlanmıştır. Şekil 4.3 (a,b,c)'de görüldüğü gibi bimetalik partikül dozajları arttıkça tetrasiklinlerin giderim verimlerinin arttığı gözlenmiştir. Tetrasiklinlerin giderimindeki bu artış bimetalik partiküllerin aktif adsorpsiyon bölgelerinin artışına atfedilebilir. Tetrasiklinlerin giderimlerinin tüm dozajlarda birbirine yakın olduğu ve genelde tüm zaman aralıkları için giderimin %90'ın üzerinde olduğu görülmüştür. TC, OTC, CTC için optimum bimetalik partikül dozajı sırasıyla 0.2, 0.6 ve 0.6 g/L olarak bulunmuştur.

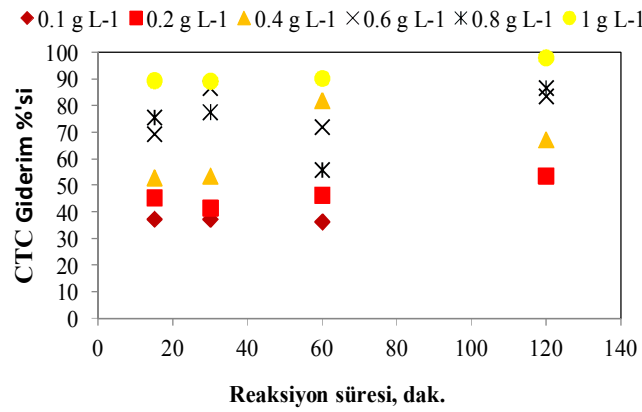
Pérez vd. (2012)'nin çalışmasında arıtma çamurundan elde edilen adsorbentlerin üzerine tetrasiklinin adsorpsiyonu araştırılmıştır. Çalışmada elde edilen sonuçlara göre adsorpsiyon veriminin partikül boyutuna ve miktarına bağlı olduğu belirlenmiştir.



(a)



(b)

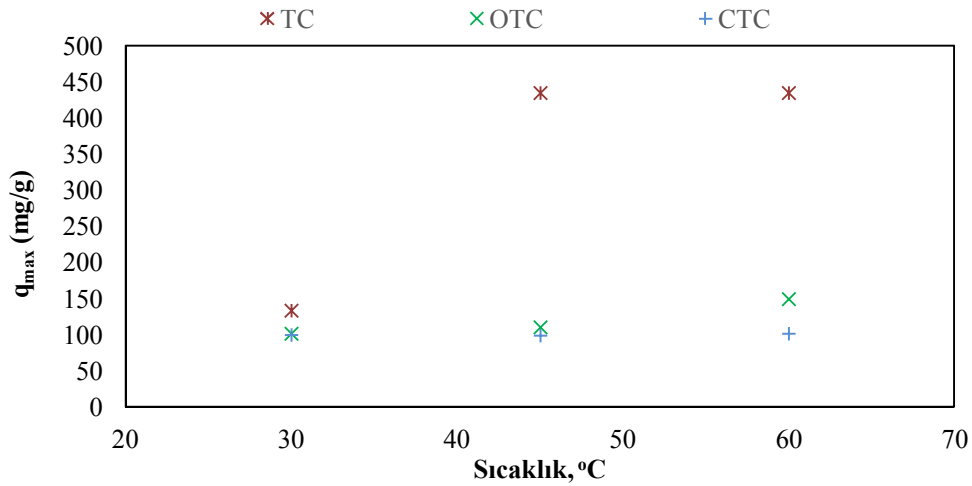


(c)

Şekil 4.3. TC (a), OTC (b), CTC (c) nın giderimi üzerine nano ölçekli Cu/Fe bimetalik partikül dozajının etkisi (Koşullar: pH = 6; $C_{0(TC'ler)}$ = 60 mg/L, T = 30 °C)

4.2.3. Sıcaklığın Etkisi

Tetrasiklinlerin giderimi üzerine sıcaklığın etkisi 60 mg/L başlangıç tetrasiklin konsantrasyonunda 30, 45 ve 60 °C sıcaklıklarda incelenmiştir. Şekil 4.4’de TC, OTC, CTC’nin giderilmesi üzerine q_{max} ’ın sıcaklıkla ilişkisi gösterilmiştir. Genel olarak tetrasiklin, oksitetrasiklin ve klortetrasiklin bileşikleri için sıcaklık arttıkça giderim veriminin arttığı gözlemlenmiştir. Sıcaklık artışı elektrostatik etkileşimi ve kimyasal bağlanmayı etkiler. Ortam sıcaklığının artması tetrasiklin partiküllerinin hareketliliğini artırır; böylece nano ölçekli Cu/Fe bimetalik partikülleriyle temas etmeleri ve partikül yüzeyine adsorplanmaları daha kolay olur. Sıcaklık artışı aynı zamanda bimetalik parçacıklarının hareketliliğini artırır. Benzer sonuçlar, polivinilprolidon ile modifiye edilmiş nano ölçekli sıfır değerlikli demir ile tetrasiklin giderimini inceleyen Chen vd. (2011)’nin çalışmasında da elde edilmiştir.



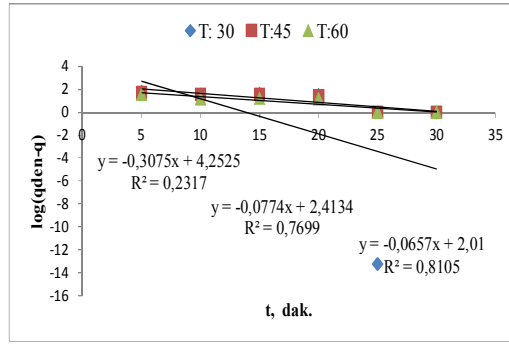
Şekil 4.4. TC, OTC, CTC’nin adsorplanma kapasitesinin sıcaklıkla değişimi (Koşullar: pH = 6; $C_{0(TC'ler)}$ = 60 mg/L, ZVI dozajı = 0.2 g/L (TC için); 0.6 g/L, (OTC ve CTC için))

4.2.4. Nano Ölçekli Cu/Fe Bimetalik Partikülü ile Kinetik Çalışma Sonuçları

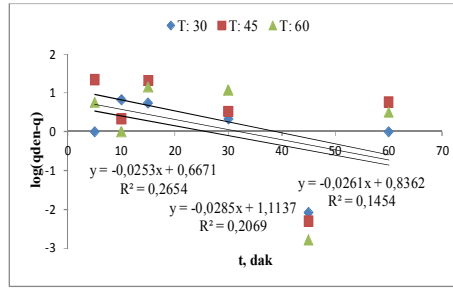
Yalancı birinci dereceden kinetik model ve yalancı ikinci dereceden kinetik model sabitleri Tablo 4.3'de özetlenmiştir. Yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden denklemlerin doğrusal grafikleri Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da verilmiştir. Deneysel çalışmada elde edilen sonuçların 0.98'den daha yüksek korelasyon katsayısı ile yalancı ikinci dereceden kinetik model ile uyumlu olduğu görülmüştür. Benzer sonuçlar çeşitli adsorbanslarla tetrasiklinlerin giderimini araştıran diğer araştırmacılar tarafından da elde edilmiştir (Shi vd., 2011). Tablo 4.3'de görüldüğü üzere hesaplanan q_{den} değerlerinin yalancı ikinci dereceden kinetik modelinin q_{den} değerlerine yakın olduğu, yalancı birinci dereceden denklemin q_{eq} değerlerine uzak olduğu görülmüştür.

Tablo 4.3. Farklı sıcaklıklarda yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik model hız sabitleri

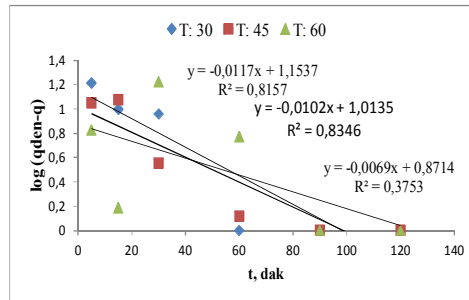
TC'ler	T(°C)	q_{den} deneysel (mg/g)	1. dereceden kinetik model			2. dereceden kinetik model		
			k_1 (1/dk)	q_{den} hesaplanan (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.dk)	q_{den} hesaplanan (mg/g)	R^2
TC	30	293.10	0.71	70.28	0.2317	0.001	312.5	0.9881
	45	299.21	0.18	11.17	0.7699	0.001	312.5	0.9916
	60	284.40	0.15	7.46	0.8105	0.002	303	0.9967
OTC	30	73.81	1.95	0.058	0.2654	0.004	85.47	0.9796
	45	88.35	3.05	0.066	0.2069	0.008	86.96	0.9921
	60	91.24	2.31	0.06	0.1454	0.011	89.29	0.9931
CTC	30	74.52	0.027	3.17	0.8157	0.004	82.64	0.9824
	45	68.16	0.023	2.76	0.8346	0.002	78.13	0.9867
	60	75.14	0.016	2.39	0.3753	0.003	78.13	0.9927



(a)

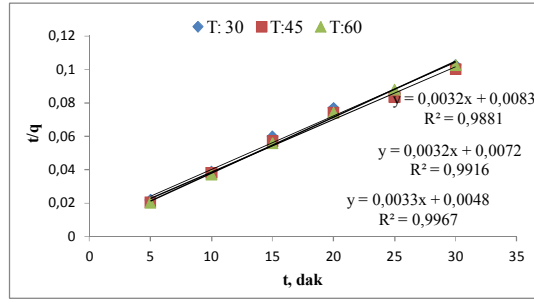


(b)

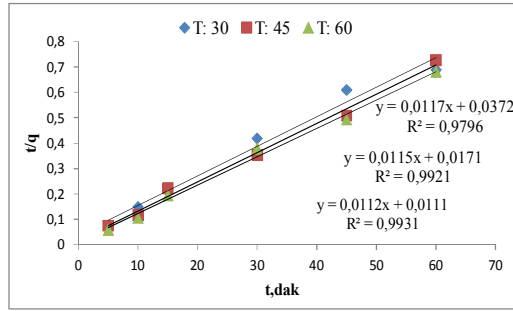


(c)

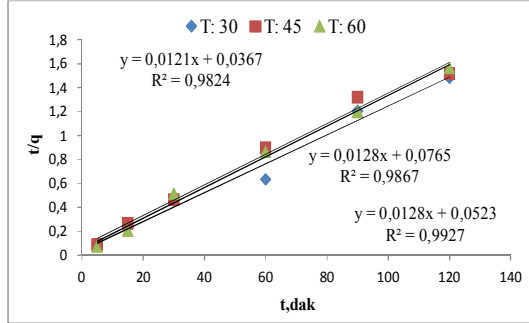
Şekil 4.5. Farklı sıcaklıklarda TC (a), OTC (b), CTC (c)'nin birinci dereceden adsorblanma kinetikleri (Koşullar: pH=6; $C_{0(TC'ler)}$ = 20-100 mg/L, ZVI dozajı = 0.2 g/L (TC için); 0.6 g/L (OTC ve CTC için))



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.6. Farklı sıcaklıklarda TC (a), OTC (b), CTC (c)'nin ikinci dereceden adsorblanma kinetikleri (Koşullar: $\text{pH} = 6$; $C_{0(\text{TC}^{\text{ler}})} = 20\text{-}100 \text{ mg/L}$, ZVI dozajı = 0.2 g/L (TC için); 0.6 g/L (OTC ve CTC için))

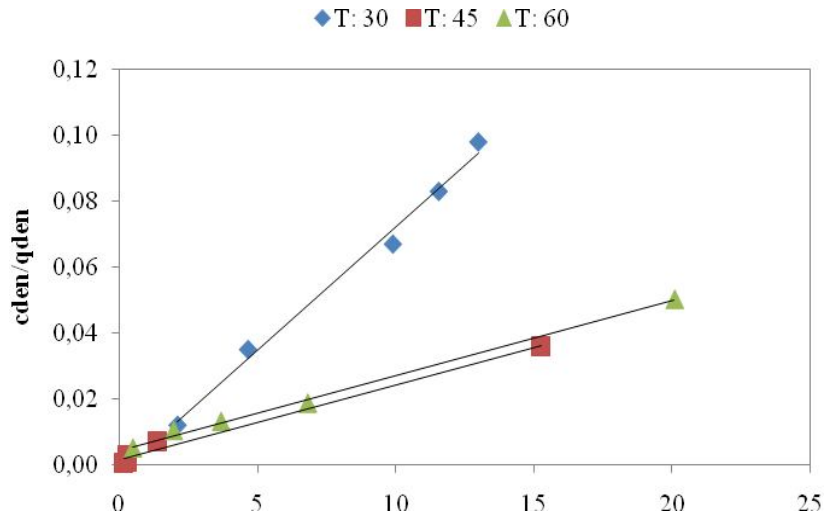
4.2.5. Nano Ölçekli Cu/Fe Bimetalik Partikülü ile İzoterm Çalışma Sonuçları

Tablo 4.4’de Langmuir ve Freundlich denklemleri uygulanarak elde edilen veriler sunulmuştur. Langmuir izoterm modeline göre Cu/Fe bimetalik partikülünün üzerine tetrasiklinlerin adsorpsiyonunun deneysel verileri şöyledir: 30, 45 ve 60 °C maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_m) sırasıyla TC için 133.33, 434.78, 435 mg/g, OTC için 101.01, 109.89, 149.25 mg/g ve CTC için 100, 99, 101.01 mg/g şeklinde olmuştur. TC, OTC, CTC için pH 6’da tutulmuştur. Başlangıç konsantrasyonu TC, OTC, CTC için de 60 mg/l olmuştur. Partikül dozajı TC için 0,2 g/l OTC ve CTC için ise 0,6 g/l olmuştur. Bu değerler grafenoksit ile yapılan TC adsorblanma değerinden (313.48 mg/g) daha küçüktür (Gao vd., 2012). OTC’nin daha yüksek q_m değeri grafen oksitadsorpsiyonu ile elde edilmiştir (212.314 mg/g) (Gao vd., 2012). Lin vd. (2013)’nin çalışmasında grafen oksit ile işlevselleştirilmiş manyetik partiküller ile TC, OTC ve CTC adsorpsiyonu için elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 39.1, 45.0 ve 42.6 mg/g olmuştur. Hanay vd. (2014)’nin çalışmasında mZVI ile TC ve OTC giderimi araştırılmış, maksimum adsorpsiyon kapasitesi 30, 45 ve 60 °C sıcaklıklarda TC için 23 mg/g, 22 mg/g, 23 mg/g, OTC için 32 mg/g, 26 mg/g, 34 mg/g olarak elde edilmiştir. Hanay ve Türk (2014)’ün çalışmasında nZVI ile TC ve OTC giderimi araştırılmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 30, 45 ve 60 °C sıcaklıklarda TC için 158 mg/g, 208 mg/g, 232 mg/g, OTC için 109.89 mg/g, 144.93 mg/g, 149.25 mg/g olarak elde edilmiştir.

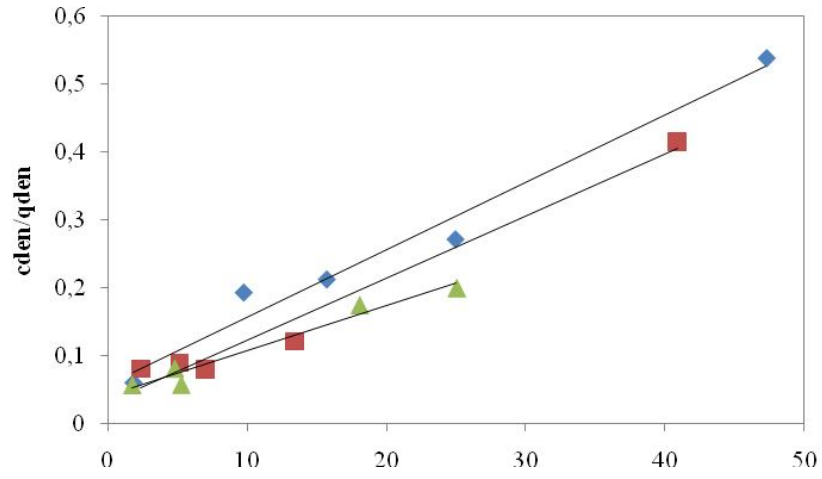
Freundlich sabiti, n , 1-10 aralığındadır ve $n > 1$ uygun adsorpsiyon durumunu temsil eder (Chiou ve Li, 2002). Bu çalışmada bütün deneyler için n değerleri 1’den daha yüksek olmuştur. Bu nedenle Cu/Fe bimetalik partikülleriyle tetrasiklinlerin adsorpsiyonunun uygun olduğu ve sonucuna varılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre adsorpsiyon izotermine Langmuir izotermine uygun olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 4.4. Langmuir ve Freundlich denklemleri uygulanarak elde edilen veriler

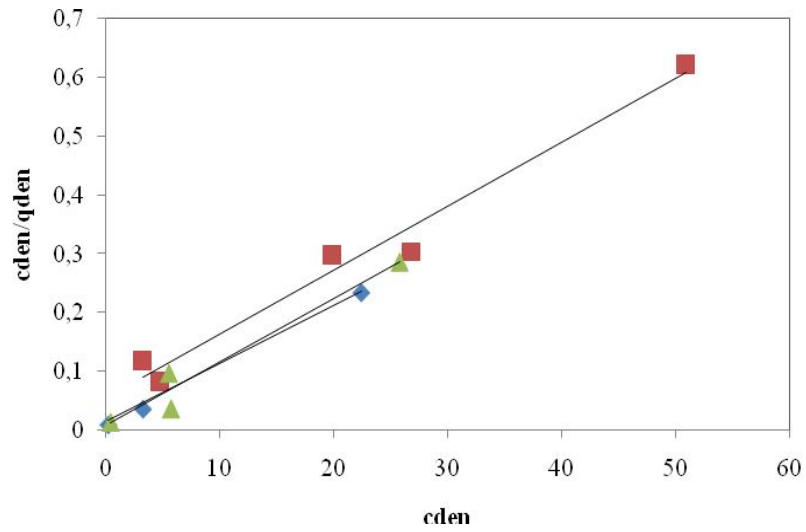
TC'ler	T(°C)	Langmuir model			Freundlich model		
		$q_{\max}$	K_b	R^2	K_F	n	R^2
		(mg/g)	(L/mg)		(mg/g)		
TC	30	133.33	2.5	0.9917	97.08	2.95	0.7925
	45	434.78	1.434	0.9880	256.16	8.40	0.1314
	60	435.00	1.52	0.9968	145.91	2.52	0.9316
OTC	30	101.01	0.172	0.9758	1.06	2.74	0.9303
	45	109.89	0.291	0.9724	1.03	2.41	0.6731
	60	149.25	0.163	0.9638	1.04	2.08	0.8503
CTC	30	100.00	0.77	0.9796	52.35	3.77	0.6660
	45	99.00	0.88	0.9773	25.24	2.98	0.7241
	60	101.01	1.39	0.9575	53.94	4.25	0.4240



(a)



(b)



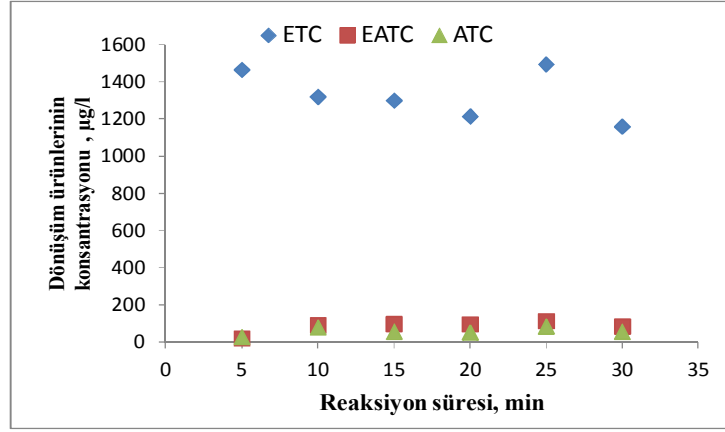
(c)

Şekil 4.7. Tetrasiklinlerin Langmuir adsorpsiyon izotermi (a: TC, b: OTC, c: CTC)

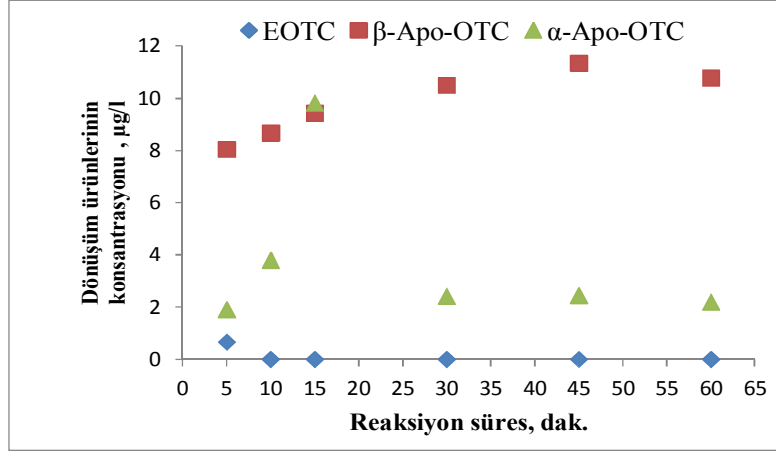
4.3. Tetrasiklinlerin Dönüşüm Ürünleri

Giderim mekanizmasını araştırmak ve toksikolojisini değerlendirmek için dönüşüm ürünlerini belirlemek çok önemlidir. Bazı durumlarda dönüşüm ürünleri ana bileşiğe göre daha toksik olabilir. Bu amaçla tetrasiklinlerin dönüşüm ürünleri en iyi giderim koşullarında analiz edilmiştir. Analizlenen dönüşüm ürünleri 4-epi-tetrasiklin (ETC), 4-epi-anhidrotetrasiklin (EATC), anhidrotetrasiklin (ATC), 4-epi-oksitetrasiklin (EOTC), α -Apo-oksitetrasiklin (α -Apo-OTC) ve β -Apo-oksitetrasiklin (β -Apo-OTC), 4-epi-klortetrasiklin (ECTC), anhidroklortetrasiklin (ACTC), 4-epi-anhidroklortetrasiklin (EACTC) dir.

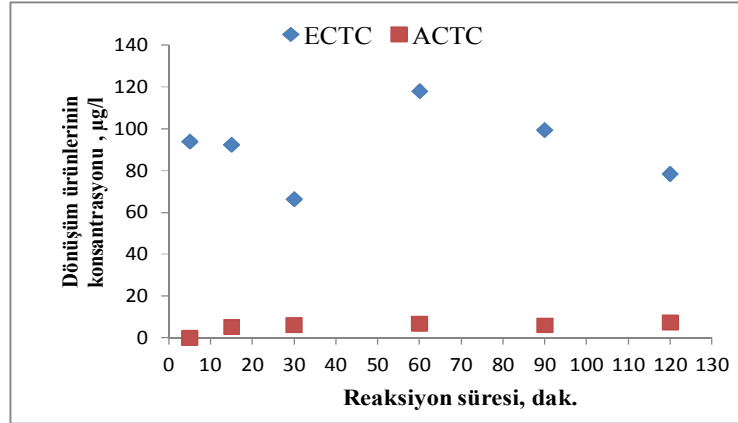
Tetrasiklinlerin dönüşüm ürünleri epimerizasyon, dehidratasyon ve proton transferi yolları aracılığıyla oluşabilir (Jia vd., 2009). Reaksiyon süresine karşı dönüşüm ürünleri konsantrasyonları Şekil 4.7’de gösterilmiştir. TC’nin baskın dönüşüm ürünü ETC’dir ve konsantrasyonu reaksiyon süresince 30 dakika içinde azalmıştır. OTC’nin dönüşüm ürünleri EOTC, β -Apo-OTC, α -Apo-OTC’dir ve bunların konsantrasyonları EOTC hariç zamanla artmıştır ve daha sonra azalmıştır. CTC’nin baskın dönüşüm ürünü ECTC idi ve ECTC konsantrasyonu reaksiyon süresi sonunda 94 $\mu\text{g/L}$ ’den 78.50 $\mu\text{g/L}$ ’e indirilmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.8. Reaksiyon süresi boyunca TC (a), OTC (b), CTC (c)' nin dönüşüm ürünlerinin konsantrasyonu
(Koşullar: pH= 6; $C_{0(TC'ler)}$ = 60 mg/L, ZVI dozajı=0.2 g/L (TC için); 0.6 g/L (OTC ve CTC için))

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

İlaç aktif maddeleri toprakta birkaç yüz µg/kg, sucul çevrede daha düşük µg/L ve ng/L konsantrasyonlarında bulunurlar. Ancak ilaçlar, biyomembranlardan kolayca geçebilecek özellikte ve biyolojik parçalanmaya dayanıklı olarak üretilirler. Bu şekilde lipofilik özellik kazandırılan ilaçlar besin zincirinde ve tatlısu/deniz sedimentlerinde birikir. Bu da istenmeyen bir durumdur. İlaç kalıntılarının uzun vadede oluşturabileceği negatif etkiler göz ardı edilmemelidir. Hedef organizması bakteriler olan antibiyotikler düşük konsantrasyonlarında, bakterilerdeki dayanıklılığı artırır. Bu durum endişe yaratmaktadır, çünkü tedavi dozlarının altındaki konsantrasyonlar ile dayanıklılığı artan bakteriler genetik değişikliklere uğrarlar ve bu durum enfeksiyonların bilinen metotlarla tedavi edilememesine yol açar.

İlaç aktif maddelerinin insanlar tarafından içme suyu ile alınmasındaki ters etkiler önemsiz gibi gözükmektedir. Ancak suda tek ilacın bulunması ile birkaç ilacın bir arada bulunmasından kaynaklanabilecek riskler farklıdır. Kimyasal karışımlar ile toksisiteler artabilir. Dayanıklı bileşikler uzun vadeli riskleri artırır. Ekosisteme değişik ilaçların girişi sürdükçe kirlenmenin değişik türlerinin ortaya çıkması olasılığı artacaktır. Hijyen açısından içme suyunda ilaç kalıntılarının bulunması istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle kalıntıların uzaklaştırılması ve azaltılması için strateji ve teknolojiler geliştirilmelidir. Çevrenin ilaç kalıntılarıyla kirlenmesinin önlenmesi için ilaç üretiminin ve tüketiminin kontrolü şarttır. İlaç üretiminde optimizasyon, madde çeşitliliğinde azalma, parçalanmayan maddelerin yasaklanması veya kısıtlanması, atık miktarlarının azaltılması ve optimum depolama, alınması gereken önlemlerdir. Ayrıca ilaç kullanımının azaltılması yönünde çalışmalar da yapılmalıdır. Riski en aza indirebilmek için çevreye bırakılan ilaç miktarı azaltılmalıdır. Kaynakta ve tüketicide alınabilecek bu önlemleri takiben atıksu arıtımı da iyileştirilmeli ve mevcut sistemlerden daha ileri arıtma sistemleri ile çalışılmalıdır. Yaygın atıksu arıtma prosesleri ilaç kalıntılarını tamamen gidermek için yetersizdir. Bu yöndeki çalışmalar, ozonlama, UV, ileri oksidasyon prosesleri ($O_3 + UV$, $O_3 / UV + H_2O_2$), membran ve aktif karbon sistemlerini önermektedir.

Yapılan bu çalışma; sulu ortamlardan tetrasiklin (TC), oksitetrasiklin (OTC) ve klortetrasiklin (CTC) antibiyotiklerinin gideriminde nano ölçekli Cu/Fe bimetalik partikülünün kullanımının etkili olacağını göstermiştir.

Nanopartiküllerin olası çevresel etkileri farklı çalışmalarda halen araştırılmaktadır. Bu çalışmada bimetalik partikül nZVI'a göre daha yüksek kirletici giderimi sağlayabilmek için kullanılmıştır. Bimetalik partikül içerisinde ana metal olarak demirin (Fe) kullanılmasının nedeni diğer sıfır değerlikli metallere göre daha az toksik etkiye sahip olmasıdır. Bimetalik partikül içerisindeki bakır (Cu) ise ikinci metal olarak ve aktivite artırıcı olarak kullanılmıştır.

Çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenmiştir;

- Nano ölçekli Cu/Fe bimetalığının partikül boyutları 0.62-5.04 μm (620-5040 nm) arasında değişmiştir ve yüzey alanı 25 m^2/g olmuştur.
- Tetrasiklinlerin giderim mekanizması esas olarak bimetalik partikül yüzeyinde adsorpsiyonla gerçekleşmiştir.
- Kirletici giderimini etkileyen en önemli parametrelerden birinin pH olduğu bilinmektedir. Nano ölçekli Cu/Fe bimetalik partikülleriyle tetrasiklin giderimi üzerine pH'ın etkisi 2-9 arasındaki değerlerde araştırılmış ve elde edilen sonuçlara göre giderim veriminin en yüksek olduğu pH değeri 6'da bulunmuştur.
- Elde edilen sonuçlara göre bimetalik partikül dozajı arttıkça tetrasiklinlerin giderim verimlerinin arttığı gözlenmiştir. TC, OTC, CTC için optimum bimetalik partikül dozajları sırasıyla 0.2, 0.6 ve 0.6 g/L olarak bulunmuştur.
- Tetrasiklinlerin giderimi üzerine sıcaklığın etkisi incelendiğinden sıcaklık 30 °C'den 45 °C'ye artınca giderim veriminin arttığı gözlemlenmiştir. Sıcaklık artışı elektrostatik etkileşimi ve kimyasal bağlanmayı etkiler.
- Çalışmamızda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden denklemlerin doğrusal grafikleri oluşturulmuş ve elde edilen sonuçlardan kinetik verilerin 0.98'den daha yüksek korelasyon katsayısı (R^2) ile yalancı ikinci dereceden kinetik model ile uyumlu olduğu görülmüştür.
- Nano ölçekli Cu/Fe bimetalik partikülleriyle tetrasiklin giderim mekanizması Langmuir izotermine uyum göstermiştir.
- Nano ölçekli Cu/Fe bimetalik partikülüyle tetrasiklin gideriminde dönüşüm ürünleri analizlendiğinde TC için baskın dönüşüm ürününün ETC, OTC için dönüşüm ürünlerinin EOTC, β -Apo-OTC, α -Apo-OTC ve CTC için baskın dönüşüm ürününün ECTC olduğu tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Abdul, M.**, 2003, Potential Applications and Environmental Implications of Nanotechnology, Masters Thesis, Technical University of Hamburg, Hamburg, Germany.
- Barnes, R. J., Riba, O., Gardner, M. N., Scott, T. B., Jackman, S. A., Thompson, I. P.**, 2010, Optimization of nano-scale nickel/iron particles for the reduction of high concentration chlorinated aliphatic hydrocarbon solutions, *Chemosphere*, 79, 448-454.
- Bruns, B.**, 2000, Nanotechnology and the Commons: Implications of Open Source Abundance in Millennial Quasi-Commons, Constituting the Commons: Crafting Sustainable Commons in the New Millennium Eighth Conference of the International Association for the Study of Common Property Bloomington, Indiana, USA.
- Cao, J., Xu, R., Tang, H., Tang, S., Cao, M.**, 2011, Synthesis of monodispersed CMC-stabilized Fe-Cu bimetal nanoparticles for *in situ* reductive dechlorination of 1, 2, 4-trichlorobenzene, *Science of The Total Environment*, 409, (11), 2336-2341.
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J. M., Llompарт, M., Garcia, C., Rodriguez, I., Gomez, M., Ternes, T.**, 2005, Behaviour of pharmaceuticals and personal care products in a sewage treatment plant of northwest Spain, *Water Science and Technology*, 52 (8), 29-35.
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J. M.**, 2008, Comparison of predicted and measured concentrations of selected pharmaceuticals, fragrances and hormones in Spanish sewage, *Chemosphere*, 72, 1118-1123.
- Cha, K., Li, S., Zhang, W.**, 2011, Renewable hydrogen generation by bimetallic zero valent iron nanoparticles, *Chemical Engineering Journal*, 170, 562-567.
- Chen, H., Luo, H., Lan, Y., Dong, T., Hu, B., Wang, Y.**, 2011, Removal of tetracycline from aqueous solutions using polyvinylpyrrolidone (PVP-K30) modified nanoscale zero valent iron, *Journal of Hazardous Materials*, 192, 44-53.
- Chiou, M. S., Li, H. Y.**, 2002, Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross linked chitosan beads, *Chemosphere*, 50, 1095-1105.
- Choi, K. J., Kim, S. G., Kim, S. H.**, 2007, Ionic treatment for removal of sulfonamide and tetracycline classes of antibiotic, *The Science of the Total Environment*, 387, 247-256.
- Cireli, A., Kutlu, B., Onar, N., Erkan, G.**, 2006, Tekstil İleri Teknolojiler, *The Journal of Textiles and Engineer*, 61.
- Crane, R.A., Scott, T. B.**, 2012, Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology, *Journal of Hazardous Materials*, 211-212, 112-125.

- Dursun, D.**, 2011, Farmasötik Bileşiklerin Biyolojik Yöntemlerle Giderimi, Uludağ Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Bitirme Çalışması.
- Dylla, A. G.**, 2009, Synthesis, Characterization and Catalytic Studies of Bimetallic Nanoparticles, Doctorate Thesis, Faculty of the Graduate School of the University of Maryland, College Park, in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy.
- Elliott, D.W., Zhang W. X.**, 2001, Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment, *Environmental Science & Technology*, 35, 4922-4926.
- Fennelly, J. P., Roberts, A. L.**, 1998, Reaction of 1,1,1-trichloroethane with zero-valent metals and bimetallic reductants, *Environmental Science & Technology*, 32, 1980-1988.
- Gao, Y., Li, Y., Zhang, L., Huang, H., Hu, J., Shah, S. M., Su, X.**, 2012, Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide, *Journal of Colloid and Interface Science*, 368, 540–546.
- Gavaskar, A., Tatar, L., Condit, W.**, 2005, Cost And Performance Report Nanoscale Zero-Valent Iron Technologies For Source Remediation, Contract Report, CR-05-007-ENV, Engineering Service Center, Port Hueneme, California, 93043-4370.
- Ghauch, A., Tuqan, A., Assi, H. A.**, 2009, Antibiotic removal from water: Elimination of amoxicillin and ampicillin by microscale and nanoscale iron particles, *Chemosphere* 75, 417–434.
- Gillham R.W., O'Hannesin., S. F.**, 1994, Enhance degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron, *Ground Water*, 32, 958–967.
- Gürbüz, A. A.**, 2007, Magnetik Nanopartiküller ile Sulu Çözeltilerden Krom Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İstanbul.
- Gu, C., Karthikeyan, K. G., Sibley, S. D., Pedersen, J. A.**, 2007, Complexation of the antibiotic tetracycline with humic acid, *Chemosphere*, 66, 1494-1508.
- Hanay, Ö., Yıldız, B., Aslan, S., Hasar, H.**, 2014, Removal of tetracycline and oxytetracycline by microscale zerovalent iron and formation of transformation products, *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 3774–3782.
- Hanay, Ö., Türk, H.**, 2014, Comprehensive evaluation of adsorption and degradation of tetracycline and oxytetracycline by nanoscale zero-valent iron, *Desalination and Water Treatment*, 1-9.
- Halling-Sorensen, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, P. F., Ingerslev, F., Holten Lützhof, H. C. Jorgensen, S. E.**, 1998, Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review, *Chemosphere*, 36, (2), 357-393.

- Halling-Sorensen, B.**, 2000. Drugs in the environment. *Chemosphere* 40, 691-699.
- Homem, V., Santos, L.**, 2011, Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - A review, *Journal of Environmental Management* 92, 2304-2347.
- Hosseini, S. M., Ataie-Ashtiani, B., Kholghi, M.**, 2011, Nitrate reduction by nano-Fe/Cu particles in packed column, *Desalination*, 276, 214–221.
- Hosseini, S. M., Tosco, T.**, 2013, Transport and retention of high concentrated nano-Fe/Cu particles through highly flow-rated packed sand column, *Water Research*, 47 (1), 326-338.
- Hwang, Y. H., Kim, D. G., Shin, H. S.**, 2011, Effects of synthesis conditions on the characteristics and reactivity of nano scale zero valent iron, *Applied catalysis. B, Environmental*, 105, 144–150.
- Jeong, J., Song, W., Cooper, W. J., Jung, J., Greaves, J.**, 2010, Degradation of tetracycline antibiotics: mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes, *Chemosphere* 78, 533-540.
- Jia, A., Xiao, Y., Hu, J., Asami, M., Kunikane, S.**, 2009, Simultaneous determination of tetracyclines and their degradation products in environmental waters by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry, *Journal Chromatography A* 1216, 4655-4662.
- Jiang, J., Zhou, Z.**, 2011, Occurrence and transform of emerging micropollutants in the environment, analytical challenges and treatment technologies: a global case study, *Proceedings of 12th International Conference on Environmental Science and Technology*, Rhodes, Greece, 8-10 September.
- Kim, S. H., Shon, H. K., Ngo, H. H.**, 2010. Adsorption characteristics of antibiotics trimethoprim on powered and granular activated carbon. *Journal Industrial & Engineering Chemistry*, 16, 344-349.
- Kumar, K. V., Porkodi, K.**, 2007, Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using *Paspalum notatum*, *Journal of Hazardous Materials*, 146, 214–226.
- Kut, D., Güneşoğlu, C.**, 2005, Nanoteknoloji ve Tekstil Sektöründeki Uygulamaları, *Tekstil&Teknik Dergisi*, Şubat, İstanbul, 224-230.
- Kümmerer, K.**, 2009, Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I, *Chemosphere*, 75, 417-434.
- Li, X.Q., Daniel W. Elliott, Zhang, W.**, 2006, Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 31, 111–122.

- Li, Z. H., Schulz, L., Ackley, C., Fenske, N.,** 2010, Adsorption of tetracycline on kaolinite with pH-dependent surface charges, *Journal of Colloid and Interface Science*, 351, 254–260.
- Li, X. Q, Cao, J. S., Zhang, W.,** 2008, Stoichiometry of Cr(VI) immobilization using nanoscale zerovalent iron (nZVI), a study with high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 2131-2139.
- Li, K., Yediler, A., Yang, M., Schulte-Hostede, S., Wong, M. H.,** 2008, Ozonation of oxytetracycline and toxicological assessment of its oxidation by-products, *Chemosphere*, 72, 473–478.
- Lien, H.L., Zhang, W.,** 2004, Effect of palladium on the reductive dechlorination of chlorinated ethylenes with nanoscale Pd/Fe particles, *Water Supply*, 4 (5-6), 297-303.
- Ling, X., Li, J., Zhu, W., Zhu, Y., Sun, X., Shen, J., Han, W., Wang, L.,** 2012, Synthesis of nanoscale zero-valent iron/ordered mesoporous carbon for adsorption and synergistic reduction of nitrobenzene, *Chemosphere*, 87, 655-660.
- Lin, Y., Xu, S., Jia, L.,** 2013, Fast and highly efficient tetracyclines removal from environmental waters by graphene oxide functionalized magnetic particles, *Chemical Engineering Journal*, 225, 679–685.
- Liu, H., Yang, Y., Kang, J., Fan, M., Qu, J.,** 2012, Removal of tetracycline from water by Fe-Mn binary oxide, *Journal of Environmental Sciences*, 24 (2), 242–247.
- Liou, Y. H., Lo, S. L., Lin, C. J., Kuan, W. H., Weng, S. C.,** 2005, Chemical reduction of an unbuffered nitrate solution using catalyzed and uncatalyzed nanoscale iron particles, *Journal of Hazardous Materials*, 127, 102-110.
- MacLennan, A.,** 2012, Investigation of Au, Pd, and AuPd Nanoparticle Catalysts for Alcohol Oxidation Reactions, A Thesis Submitted to the College of Graduate Studies and Research, In Partial Fulfillment of the Requirements, For the Degree of Master's of Science, In the Department of Chemistry, University of Saskatchewan, Saskatoon.
- Metcalf and Eddy.,** 1972. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. George Tchobanoglous, Franklin L. Burton (Editor), H. David Stensel, New York, McGraw-Hill Pub., 1819
- Mansoori, G. A., Bastami, T. R., Ahmadpour, A., Eshaghi, Z.,** 2008, Environmental Application of Nanotechnology, *Annual Review of Nano Research*, 2, 2.
- Mıdık, F.,** 2011, Reaktif Sarı 145 Azo Boyar Maddesinin ve 2,4-Diklorofenoksiasetik Asit Pestisitinin Yüksüz Nano Demir, Fenton ve Foto-Fenton Prosesleri ile Karşılaştırmalı Giderilmesi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Adana.

- Navalon, S., Alvaro, M., Garcia, H.,** 2008, Reaction of chlorine dioxide with emergent water pollutants: Product study of the reaction of three β -lactam antibiotics with ClO_2 , *Water Research*, 42, (8-9), 1985-1942.
- Naz, İ.,** 2009, Bazı Farmasetik Maddelerin Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorblanma Özelliklerinin İncelenmesi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Adana
- Nurmi, J. T., Tratnyek, P. G., Sarathy, V., Baer, D.R., Amonette, J. E., Pecher, K., Wang, C., Linehan, J.C., Matson, D. W., Penn, R. L., Driessen, M. D.,** 2005, Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: spectroscopy, electrochemistry, and kinetics, *Environmental Science & Technology*, 39, 1221-1230.
- O'Carroll, D., Sleep, B., Krol, M., Boparai, H., Kocur, C.,** 2013, Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation, *Advances in Water Resources*, 51, 104-122.
- Özdoğan, E., Demir, A., Seventekin, N.,** 2006, Lotus Etkili Yüzeyler, Polytechnic University, Institute of Textiles&Clothing.
- Pérez, R. O., Rivera, U. J., Gómez, P. C., Sánchez, P. M., López, P. J. J.,** 2012, Kinetic study of tetracycline adsorption on sludge-derived adsorbents in aqueous phase, *Chemical Engineering Journal*, 213, 88-96.
- Porubcan, L. S., Serna, C. J., White, J. L., Hem, S. L.,** 1978, Mechanism of adsorption of clindamycin and tetracycline by montmorillonite, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 67, 1081-1087.
- Quiang, Z., Adams, C.,** 2004, Potentiometric determination of acid dissociation constants (pK(a)) for human and veterinary antibiotics, *Water Research*, 38 (12), 2874–2890.
- Ramos, M. A. V., Yan, W., Li, X. Q., Koel, B. E., Zhang, W.,** 2009, Simultaneous oxidation and reduction of arsenic by zero-valent iron nanoparticles: understanding the significance of the core–shell structure, *Journal Physicochemical Chemical*, 113, 14591-14594.
- Rivera-Utrilla. J., Gómez, P. C. V., Sánchez, P. M.,** 2013, Tetracycline removal from water by adsorption/bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbents, *Journal of Environmental Management*, 131, 16–24.
- Sarmah, A. K., Meyer, M. T., Boxall, A. B. A.,** 2006, A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment, *Chemosphere*, 65, 725–759.
- Scheinost, A. C., Kirsch, R., Banerjee, D., Fernandez-Martinez, A., Zaenker, H., Funke H.,** 2008, X-ray absorption and photoelectron spectroscopy investigation of selenite reduction by Fe(II)-bearing minerals, *Journal of Contaminant Hydrology*, 102, 228–245.

- Shih, Y., Che, Y., Chen, M., Tai, Y., Tso, C.,** 2009, Dechlorination of hexachlorobenzene by using nanoscale Fe and nanoscale Pd/Fe bimetallic particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 332, 84-89.
- Shi, Y. J., Wang, X. H., Z. Qi, Diao, M. H., Gao, M. M., Xing, S. F., Wang, S. G., Zhao, X. C.,** 2011, Sorption and biodegradation of tetracycline by nitrifying granules and the toxicity of tetracycline on granules, *Journal of Hazardous Materials*, 191, 103-109
- Signoretti, S., Del Bianco, L., Pasquini, L., Matteucci, G., Beeli, C., Bonetti, E.,** 2003, Electron holography of gas-phase condensed Fe nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 262, 142–145.
- Sönmez, G., Işık, M.,** 2013, Sulardaki ilaç kalıntılarının oksidasyon yöntemleri ile giderimi, *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi* 6 (1): 68-73
- Tee, Y.H., Grulke, E., Bhattacharyya, D.,** 2005, Role of Ni/Fe nanoparticle composition on the degradation of trichloroethylene from water, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 7062–7070.
- Topal, M. Uslu, G. Topal, E.I. A. Öbek, E.,** 2013, Antibiyotiklerin tespiti ve arıtılması, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 29 (2).
- Toshima, N.,** 2004, Metal Nanoparticles for Catalysis, *Cheminform*, 35, 34.
- (URL-1, 2013), http://www.nanoturk.com/NT_tarihi.htm
- Wang, C.B., Zhang W.X.,** 1997., Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs., Department of Civil and Environmental Engineering, Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania 18015., *Environment Sciences Technology*, 1997, 31 (7), 2154–2156
- Wick, A.,** 2010, Occurrence and Fate of Emerging Organic Micropollutants in Biological Wastewater Treatment, Dissertation, Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaft, Fachbereich 3: Mathematik/Naturwissenschaften, Universität Koblenz-Landau.
- Vergili, İ. Kaya, Y. Gönder, Z. B. Barlas H.,** 2003, İlaç Aktif Maddelerinin Sucul Çevrede Bulunuşları, Davranışları ve Etkileri, İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- Xin, J.H.,** 2006, Nanotechnology for Textiles and Apparel, The Hong Kong Polytechnic University, Institute of Textiles&Clothing, [www.itc.gov.hk/innotech/IFT R&D Center Conference.pdf](http://www.itc.gov.hk/innotech/IFT_R&D_Center_Conference.pdf)
- Yalap, K.S., Balcıoğlu, I. A.,** 2008, Oksitetrasiklinin ileri oksidasyon ile arıtımına su bileşenlerinin etkisi, *İTÜ Dergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü Cilt: 18, Sayı: 2-3*, 51-60.

- Zhang, W., Quan, X., Zhang, Y.,** 2007, Catalytic reductive dechlorination of p-chlorophenol in water using Ni/Fe nanoscale particles, *Journal of Environmental Sciences*, 19, 362-366.
- Zhang, W.,** 2003, Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview, *Journal of Nanoparticle Research*, 5, 323-332.
- Zhang, L., Song, X. Y., Liu, X. Y., Yang, L. J., Pan, F., Lv, J.,** 2011, Studies on the removal of tetracycline by multiwalled carbon nanotubes, *Chemistry Engineering Journal*, 178, 26–33.

ÖZGEÇMİŞ

1989 Bingöl doğumluyum. İlköğrenimimi Bingöl’de, orta öğrenimimi Elazığ’da tamamladım. 2012 yılında Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nden mezun oldum. Aynı yıl Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisans eğitime başladım. Halen yüksek lisans eğitime devam etmekteyim.