

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

ANTİBİYOTİK İÇEREN SULU
ÇÖZELTİLERİN FOTOKATALİTİK
OKSİDASYONU: TiO_2 , ZnO ve Fe YÜKLÜ
ZEOLİT ve BEYDELLİT KATALİZÖRÜ
KULLANIMI

HESNA AKÇEŞME ÖZDEMİR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE

2010

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

ANTİBİYOTİK İÇEREN SULU
ÇÖZELTİLERİN FOTOKATALİTİK
OKSİDASYONU: TiO₂, ZnO ve Fe YÜKLÜ
ZEOLİT ve BEYDELLİT KATALİZÖRÜ
KULLANIMI

HESNA AKÇEŞME ÖZDEMİR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. H. CENGİZ YATMAZ

GEBZE

2010



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 07/06/2010 tarih ve 2010/25 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 22.06.2010 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Hesna AKÇEŞME ÖZDEMİR' in tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Yard. Doç. Dr. H.Cengiz YATMAZ

ÜYE

: Doç. Dr. Mehmet KOBYA

ÜYE

: Doç. Dr. Faruk YILMAZ

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: ANTİBİYOTİK İÇEREN SULU ÇÖZELTİLERİN FOTOKATALİTİK OKSİDASYONU: TiO₂, ZnO ve Fe YÜKLÜ ZEOLİT ve BEYDELLİT KATALİZÖRÜ KULLANIMI.

YAZAR ADI: HESNA AKÇEŞME ÖZDEMİR

Bu çalışmada, ilaç endüstrisinde kullanılan Enrofloksasin isimli antibiyotik aktif madde çözeltisinin; Fe⁺³ iyonu ile modifiye edilmiş Zeolit, Fe⁺² iyonu ile modifiye edilmiş Beydellit mineralleri ve ZnO ve TiO₂ yarı iletken katalizörleri varlığında fotokatalitik oksidasyonu ile giderim verimleri incelenmiştir.

UVA dalga boyunda ve karşılaştırmalı olarak UVC dalga boyunda Fe⁺³-Zeolit ve Fe⁺² -Beydellit katalizörlerinin giderim verimleri incelenmiş ve homojen foto Fenton prosesi ile verim karşılaştırması yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda antibiyotik konsantrasyonu 100 mg/L, katalizör konsantrasyonu 1 g/L, hidrojen peroksit(H₂O₂) konsantrasyonu 15 mmol ve sıcaklık 35 °C optimum şartlar olarak alınmıştır. UVA ışığı varlığında 90 dakikalık reaksiyon süresi sonunda Fe⁺² yüklü Beydellit'in (%99), Fe⁺³ yüklü Zeolit'e (%72) göre daha iyi giderim verimi gösterdiği görülmüştür, ancak her iki katalizörde UVC ışığı varlığında daha kısa sürede (60 dk) antibiyotik çözeltisinin tam giderimi sağlanmıştır. Her iki iyonun mineral olmadan kullanıldığı homojen proseslerde ise her iki ışık dalga boyunda 90 dk.'lık süre sonunda aynı şekilde tam giderim verimine ulaşılmıştır. Homojen ve heterojen proseslerde genel olarak UVC dalga boyunda daha iyi verim elde edilmekle birlikte, birbirine çok yakın oranlarda seyreden giderim verimlerinden yalnızca Fe⁺³ yüklü Zeolit' in UVA dalga boyunda verdiği %72' lik verim en düşük kalmıştır.

UVA dalga boyunda ve karşılaştırmalı olarak UVC dalga boyunda ZnO ve TiO₂ yarı iletken katalizörlerinin giderim verimleri incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda antibiyotik konsantrasyonu 100 mg/L, katalizör konsantrasyonu 1 g/L, sıcaklık 30 °C optimum şartlar olarak alınmıştır. Yarı iletken katalizörlerle

gerçekleştirilen fotokatalitik proseslerde, her iki dalga boyunda genel olarak her iki katalizör de hemen hemen aynı verimleri sağlamışlardır, ancak reaksiyonun başlangıç aşamasında TiO_2 UVA dalga boyunda, ZnO ise UVC dalga boyunda daha iyi verim vermektedir.

Minerallerle yarı iletken katalizörler kıyaslandığında; UVA dalga boyunda en yüksek verimi Fe^{+2} -Beydellit vermiştir ve onu sırasıyla TiO_2 , ZnO ve Fe^{+3} -Zeolit takip etmiştir. UVC dalga boyunda ise Fe yüklü mineraller ve yarı iletken katalizörler kendi aralarında benzer verimler verirken, Fe yüklü minerallerde daha iyi giderim verimi sağlanmıştır.

Yapılan toplam organik karbon (TOK) ölçümlerinde ise; Fe yüklü mineraller ile heterojen ve homojen foto Fenton proseslerinde UVC dalga boyunda UVA' ya göre daha iyi TOK verimi elde edilirken, yarı iletken katalizörlerde ise UVA dalga boyunda daha iyi TOK verimi elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Heterojen foto Fenton oksidasyonu, Homojen foto Fenton oksidasyonu; Fotokataliz; Antibiyotik, Enrofloksasin; Fe^{+3} , Fe^{+2} , Zeolit, Beydellit; TiO_2 , ZnO ; UVC, UVA.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: PHOTOCATALYTIC OXIDATION of AQUEOUS ANTIBIOTICS SOLUTIONS: USING of TiO₂, ZnO and Fe MODIFIED ZEOLITE and BEIDELLITE CATALYSTS.

AUTHOR: HESNA AKÇEŞME ÖZDEMİR

In this study, degradation yield and photocatalytic oxidation of aqueous antibiotic solutions which contain Enrofloxacin as active material were investigated in the presence of Zeolite and Beidellite mineral catalysts which were modified with the ions of Fe⁺³ and Fe⁺² respectively and semiconductor catalysts of ZnO and TiO₂.

Degradation efficiency of Fe⁺³-Zeolite and Fe⁺²-Beidellite catalysts were performed by comparing the efficiencies of homogenous photo Fenton process using the wavelengths of UVA and UVC. In all experiments; values of 100mg/L antibiotic solution concentration, 1g/L catalyst loading, 15mmol hydrogen peroxide (H₂O₂) concentration and 35°C temperature were selected respectively as optimum conditions. In the presence of UVA light and at the end of 90 minutes reaction time, %99 degradation efficiency was obtained with Fe⁺² modified Beidellite whereas %72 degradation efficiency was obtained with Fe⁺³ modified Zeolite. However complete degradation of antibiotic solution was succeeded in a shorter time (60 min) and in the presence of UVC light for both catalyst types. On the other hand, at the end of 90 minutes, under both UVA and UVC wavelength, complete degradation was received using homogenous photo Fenton processes which was performed using only iron ions in solutions without minerals. For both homogenous and heterogeneous processes, complete degradation were observed under UVC wavelength and same degradation efficiency were also received for both process types under UVA wavelength but except using the Fe⁺³ modified Zeolite catalyst which the degradation was 72 %.

Degradation efficiency of ZnO and TiO₂ semiconductor catalysts were investigated under both UVA and UVC wavelengths. In the experiments, values of 100mg/L antibiotic concentration, 1 g/L catalyst loading and 30°C temperature were selected respectively as the optimum conditions. For photocatalytic processes performed with semiconductor catalysts, nearly same degradation efficiency values were observed under both wavelengths. However, at initial level of the reactions better efficiency values were obtained with TiO₂ under UVA wavelength and with ZnO under UVC wavelength.

If the mineral and the semiconductor catalysts were compared; the highest degradation efficiency was obtained using Fe⁺²-Beidellite and efficiencies were followed by TiO₂, ZnO and Fe⁺³-Zeolite respectively under UVA wavelength. However, under UVC wavelength Fe modified minerals have given better efficiency values with respect to semi semiconductors.

Considering mineralization efficiencies, according to total organic carbon (TOC) evaluations; better TOC efficiencies were obtained under UVC wavelength with Fe modified minerals for heterogeneous and homogenous photo Fenton processes, meanwhile TOC efficiencies were higher with semiconductor catalysts under UVA wavelength.

Keywords: Heterogeneous photo Fenton oxidation, Homogenous photo Fenton oxidation; Photocatalysis; Antibiotics, Enrofloxacin; Fe³⁺, Fe²⁺, Zeolite, Beidellite; TiO₂, ZnO, UVC, UVA.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamı yönlendirip büyük bir titizlikle takip eden, çalışmam boyunca bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım tez danışmanım Sayın Yrd.Doç.Dr. Cengiz YATMAZ' a,

Laboratuvar çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Arş.Gör. Ülker Diler KERİŞ ve Arş.Gör. Pınar KARAGÖZ'e,

Bana her zaman destek olan ve hayatımın her aşamasında fedakarlıklarını hissettiğim kıymetli annem ve babama,

Çıktığım her yolda, aldığım her kararda yanımda olan ve başarımlarım için elinden geleni yapan sevgili eşim Erkan ÖZDEMİR' e,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hesna AKÇEŞME ÖZDEMİR

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
TABLOLAR DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
2. İLAÇ ENDÜSTRİSİ	4
2.1. İlaç Endüstrisi Tanımı ve Sınıflandırılması	3
2.1.1. Araştırma ve Geliştirme	3
2.1.2. Birincil İmalat	4
2.1.2.1. Fermantasyon	4
2.1.2.2. Biyolojik ve Doğal Ekstraksiyon	5
2.1.2.3. Kimyasal Sentez	5
2.1.3. İkincil İmalat, Formülasyon	6
2.2. İlaç Endüstrisinde Atıksu Karakterizasyonu	7
2.2.1. Proses Atıksuları	7
2.2.2. Yardımcı Tesis Atıksuları	7
2.2.3. Evsel Nitelikli Atıksular	8
2.3. İlaç Atıksuyu Deşarj Standartları	8
3. ANTİBİYOTİKLER	9
3.1. Antibiyotiklerin Tanımı ve Sınıflandırılması	9
3.2. Antibiyotiklerin Kullanımı ve Çevrede Bulunuşu	10
3.3. Antibiyotiklerin Çevreye Yayılması	11
3.4. Enrofloksasin Hakkında Genel Bilgiler	13
3.4.1. Enrofloksasin' in Kimyasal Yapısı	14
3.4.2. Enrofloksasin' in Kimyasal İsimlendirilmesi	14
3.4.3. Enrofloksasin' in Fiziksel Özellikleri	14

3.4.4. Enrofloksasin' in Etki Mekanizması	14
3.4.5. Enrofloksasin' in Kullanıldığı Enfeksiyonlar	15
3.4.6. Enrofloksasin' in Ekotoksitesitesi	15
4. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ	16
4.1. Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri	19
4.1.1. Enerji Kullanılmadan Gerçekleşen Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri	19
4.1.1.1. Fenton Prosesi ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	19
4.1.1.2. Ozon ve Hidrojen Peroksit ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)	20
4.1.1.3. Alkali Ortamda Ozonlama	21
4.1.2. Enerji Kullanımı ile Gerçekleşen Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri	22
4.1.2.1. UV Işıma	22
4.1.2.1.1. Ozon ve UV Işıma (O_3/UV)	22
4.1.2.1.2. Hidrojen Peroksit ve UV Işıma ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)	23
4.1.2.1.3. Ozon, Hidrojen Peroksit ve UV Işıma ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)	24
4.1.2.1.4. Foto-Fenton Prosesi ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)	24
4.1.2.2. Ultrason Enerjisi	25
4.1.2.2.1. Ozon ve Ultrason (O_3/US)	25
4.1.2.2.2. Hidrojen Peroksit ve Ultrason ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$)	26
4.1.2.3. Elektrik Enerjisi	26
4.1.2.3.1. Elektrokimyasal Oksidasyon	26
4.1.2.3.2. Anodik Oksidasyon	27
4.1.2.3.3. Elektro-Fenton	27
4.2. Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri	28
4.2.1. Katalitik Ozonlama	29
4.2.2. Fotokatalitik Ozonlama	29
4.2.3. Heterojen Fotokataliz	30
4.2.3.1. Yarı İletken Metal Oksitlerin Varlığında Fotokatalitik Parçalanma	30

4.2.3.2. Çeşitli İyon Yüklü Minerallerle Gerçekleşen Fenton ve Fenton Benzeri Heterojen Foto Oksidasyon	31
5. MİNERALLER	34
5.1. Zeolit	34
5.1.1. Zeolit Tanımı	34
5.1.2. Zeolitin Yapısı	34
5.1.3. Ülkemizde ve Dünyada Zeolit	37
5.1.4. Kullanım Alanları	39
5.2. Beydellit	40
5.2.1. Kullanım Alanları	41
6. MATERYAL ve METOD	43
6.1. Deneysel Çalışma	43
6.2. Deneylerde Kullanılan Materyaller	44
6.2.1. Fotoreaktör ve Deney Düzeneği	44
6.2.2. Katalizör Hazırlanması ve Karakterizasyonu	48
6.2.2.1. Zeolit	48
6.2.2.1.1. Demir yüklü Zeolit Katalizörünün Hazırlanması	49
6.2.2.2. Beydellit	50
6.2.2.2.1. Demir Yüklü Beydellit Katalizörünün Hazırlanması	51
6.2.2.3. Yarı İletken Fotokatalizörler	52
6.2.3. Enrofloksasin	52
6.2.4. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler	52
6.2.5. Kullanılan Analitik Cihazlar ve Diğer Ekipmanlar	52
6.3. Deneysel Metod	53
6.4. Analiz Metodu	54
7. TARTIŞMA ve SONUÇ	59
7.1. Fe^{3+} Yüklü Zeolit ile Heterojen ve Fe^{3+} Sulu Çözeltisi ile Homojen Foto Fenton Prosesinin Karşılaştırılması	60
7.2. Fe^{2+} Yüklü Beydellit ile Heterojen ve Fe^{2+} Sulu Çözeltisi ile Homojen Foto Fenton Prosesinin Karşılaştırılması	61

7.3. Fe^{3+} Zeolit ve Fe^{2+} Beydellit Katalizörlerinin Heterojen Ortamda Karşılaştırılması	62
7.4. TiO_2 ve ZnO Katalizörlerinin UVA ve UVC Dalga Boyunda Karşılaştırılması	64
7.5. Fe İyonları Yüklü Mineraller ve Yarı İletken Katalizörlerin UVA Dalga Boyunda Karşılaştırılması	65
7.6. Fe İyonları Yüklü Mineraller ve Yarı İletken Katalizörlerin UVC Dalga Boyunda Karşılaştırılması	66
7.7. Fe İyonları Yüklü Mineraller ve Yarı İletken Katalizörlerin UVA Dalga Boyunda Giderim Kinetiğinin Karşılaştırılması	67
7.8. Fe İyonları Yüklü Mineraller ve Yarı İletken Katalizörlerin UVC Dalga Boyunda Giderim Kinetiğinin Karşılaştırılması	68
7.9. Fe^{3+} Zeolit ve Fe^{2+} Beydellit Katalizörlerinin TOK Verimlerinin Karşılaştırılması	69
7.10. TiO_2 ve ZnO Katalizörlerinin TOK Verimlerinin Karşılaştırılması	70
7.11. Fe İyonları Yüklü Mineraller ve Yarı İletken Katalizörlerin Farklı Dalga Boylarında TOK Verimlerinin Karşılaştırılması	71
8. SONUÇ ve ÖNERİLER	74
8.1. Sonuçlar	74
8.2. Öneriler	75
KAYNAKLAR	77
ÖZGEÇMİŞ	86

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>	<u>Birim</u>
AKM	Askıda Katı Madde	[mg/L]
B	Beydellit	[-]
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı	[mgO ₂ /L]
C ₀	Antibiyotik Çözeltisinin Başlangıç Konsantrasyonu	[mg/L]
C _t	Antibiyotik Çözeltisinin t Zamanındaki Konsantrasyonu	[mg/L]
dk	Dakika	[-]
DNA	Deoksiribonükleik Asit	[-]
Fe ⁺² -B	Demir (II) yüklü beydellit katalizi	[-]
Fe ⁺³ -Z	Demir (III) yüklü zeolit katalizi	[-]
GV	Giderim Verimi	[%]
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit	[-]
İOP	İleri Oksidasyon Prosesleri	[-]
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı	[mgO ₂ /L]
LD ₅₀	%50 Öldürücü Doz	[mg/kg]
M	Kullanılan Zeolit Miktarı	[g]

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>	<u>Birim</u>
NH ₃ -N	Amonyak Azotu	[mg/L]
O ₃	Ozon	[-]
OH [•]	Hidroksil Radikali	[-]
pH	Çözeltideki Hidrojen İyonu Konsantrasyonu	[-]
q _t	Yükleme Kapasitesi	[mg/g]
RNA	Ribonükleik Asit	[-]
TAKM	Toplam Askıda Katı Madde	[mg/L]
TiO ₂	Titanyum Dioksit	[-]
TKN	Toplam Kjeldahl Azotu	[mg/L]
TOK	Toplam Organik Karbon	[mg C/L]
TP	Toplam Fosfor	[mg/L]
US	Ultrason	[-]
UV	Ultraviyole	[-]
V	Çözelti Hacmi	[L]
Z	Zeolit	[-]
ZnO	Çinko Oksit	[-]

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Beşeri ve veteriner ilaçların çevreye yayılma yolları	12
3.2. Enrofloksasin' in açık formülü	14
4.1. İleri oksidasyon proseslerinin sınıflandırılması	18
5.1. Zeolitin morfolojik kafes yapısının görüntüsü	35
5.2. Zeolit yapıyı oluşturulan dörtyüzlülerin zincir bağlanmaları	36
5.3. Doğal Zeolit: Maden cevheri ve değişik tane boyutlu ürünler	37
5.4. Türkiye' nin Zeolit Haritası	38
6.1. Yarı İletken ve Mineraller Kullanılarak Gerçekleştirilen Fotokatalitik Oksidasyon Prosesinde Kullanılan Reaktör Sisteminin Şematik Gösterimi	45
6.2. (A) UVA, (B) UVC Dalga Boyu Dağılım Spektrumları	46
6.3. UVA Lambalarının UV light meter ile ölçülen ışık şiddetlerine göre lamba sayısı-ışık şiddeti kalibrasyon grafiği	47
6.4. UVC Lambalarının UV light meter ile ölçülen ışık şiddetlerine göre lamba sayısı-ışık şiddeti kalibrasyon grafiği	48
6.5. Enrofloksasin standardının 50 mg/L konsantrasyonundaki HPLC kromatogramı	55

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.6. Enrofloksasin için HPLC’ de belirlenen pik alanı-konsantrasyon kalibrasyon grafiği	56
6.7. TOK Kalibrasyon Grafiği	57
6.8. TiO ₂ ve ZnO yarı iletken tozlarının diffuse absorbans spektrumu	58
7.1. Fe ³⁺ -Z heterojen ve Fe ³⁺ homojen katalizörlerinin UVA ve UVC ortamında giderim verimlerinin karşılaştırılması	60
7.2. Fe ²⁺ -B heterojen ve Fe ²⁺ homojen katalizörlerinin UVA ve UVC ortamında giderim verimlerinin karşılaştırılması	62
7.3. Fe ³⁺ -Z ve Fe ²⁺ -B katalizörlerinin heterojen olarak UVA ve UVC ortamında giderim verimlerinin karşılaştırılması	63
7.4. TiO ₂ ve ZnO katalizörlerinin UVA ve UVC ortamında giderim verimlerinin karşılaştırılması	64
7.5. Fe ³⁺ -Z, Fe ²⁺ -B, TiO ₂ ve ZnO katalizörlerinin UVA ortamında giderim verimlerinin karşılaştırılması	65
7.6. Fe ³⁺ -Z, Fe ²⁺ -B, TiO ₂ ve ZnO katalizörlerinin UVC ortamında giderim verimlerinin karşılaştırılması	66
7.7. Fe ³⁺ -Z, Fe ²⁺ -B, TiO ₂ ve ZnO katalizörlerinin UVA ortamında giderim verimlerinin birinci derece hız doğruları	68
7.8. Fe ³⁺ -Z, Fe ²⁺ -B, TiO ₂ ve ZnO katalizörlerinin UVC ortamında giderim verimlerinin birinci derece hız doğruları	69

Sekil**Sayfa**

7.9. Fe^{3+} -Z ve Fe^{2+} -B katalizörlerinin UVA ve UVC ortamında TOK verimlerinin karşılaştırılması	70
7.10. TiO_2 ve ZnO katalizörlerinin UVA ve UVC ortamında TOK verimlerinin karşılaştırılması	71
7.11. Fe^{3+} -Z, Fe^{2+} -B, TiO_2 ve ZnO katalizörlerinin UVA dalga boyunda TOK verimlerinin karşılaştırılması	72
7.12. Fe^{3+} -Z, Fe^{2+} -B, TiO_2 ve ZnO katalizörlerinin UVC dalga boyunda TOK verimlerinin karşılaştırılması	73

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Kimya Sanayii (İlaç Üretimi ve Benzerleri)	8
5.1. Zeolitin kimyasal yapısı	37
6.1. Yeryüzü dışında var olan güneş ışığı bağımlı spektral dağılımı (E_{ex}) için fotokimyasal olarak 400nm dalga boyu altında geçerli dalga boyu aralığı	43
6.2. Ham Clinoptilolite için fiziksel parametreler	49
6.3. Ham Clinoptilolite'in kimyasal bileşimi	49
6.4. Zeolit üzerine yüklenen Fe^{+3} konsantrasyonu	50
6.5. Beydellit üzerine yüklenen Fe^{+2} konsantrasyonu	51
6.6. Enrofloksasin' in kimyasal yapısı	52

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Sağlık hizmetinin ayrılmaz çok önemli parçalarından biri olan ilaç sanayii beşeri ve veteriner hekimlikte tedavi edici, koruyucu ve besleyici olarak kullanılan sentetik, bitkisel, hayvansal ve biyolojik kaynaklı kimyasal maddeleri farmasötik teknolojiye uygun olarak, bilimsel standartlara göre belirli dozlarda basit veya bileşik farmasötik şekiller haline getiren ve seri olarak üreterek tedaviye sunan bir sanayii dalıdır. Sektörün temel amacı; uluslararası ölçüde rekabet gücüne sahip, yaşam kalitesini artırıcı ve ülke ilaç ihtiyacının büyük kısmını karşılayan ilaç sanayinin bulunması olarak belirlenmiştir (Sağlık ve İlaç Paneli Sonuç Raporu, 2003).

Tarih boyunca insanlar tedavi edici, koruyucu ve besleyici özellikleri sebebiyle ilaçlara ihtiyaç duymuştur. Artan sağlık sorunları, teknolojinin gelişmesi, çevre kirliliği sebebiyle temiz hava, su ve toprağın insanlığa eskisi kadar nimetlerini sunamaması ve alternatif tedavi yöntemlerinin üreticileri araştırma-geliştirme çalışmalarına yönlendirmesi gibi sebepler, her geçen gün ilaç sektöründe hızla büyümeye sebep olmaktadır. Bu büyüme paralelinde, hacim ve kompozisyonları göz önüne alınarak ilaç endüstrisinden kaynaklanan atıksular çevre açısından tehdit oluşturmaktadır.

İlaç endüstrisi atıksularının arıtımında farklı yöntemler kullanılmakta ve geliştirilmektedir. Son yıllarda bu atıksuların içindeki kalıcı ve toksik kirleticilerle kirlilik yükünün azaltılmasında İleri Oksidasyon Prosesleri başarı ile uygulanmaktadır.

Bu çalışmada bir antibiyotik aktif maddesi olan Enrofloksasin' in Fe^{3+} iyonu ile modifiye edilmiş Zeolit, Fe^{2+} iyonu ile modifiye edilmiş Beydellit mineralleri ve ZnO ve TiO_2 yarı iletken katalizörleri varlığında, UVA ve UVC dalga boyu eşliğinde, fotokatalitik oksidasyonu ile giderim verimleri incelenmiştir. Zeolit

üzerine yüklü Fe^{+3} , Beydellit üzerine yüklü Fe^{+2} iyonlarının giderim verimleri incelenmiş ve homojen foto Fenton prosesi ile verim karşılaştırması yapılmıştır.

2. İLAÇ ENDÜSTRİSİ

2.1. İlaç Endüstrisi Tanımı ve Sınıflandırılması

İnsan ve hayvanlarda hastalıkları önlemek ve tedavi etmek amacıyla ilaç hammaddelerinin ve işlenmiş ürünlerin üretilmesini amaçlayan endüstri dalına İlaç Endüstrisi denir.

İlaç endüstrisinde hammaddeler kesikli, yarı kesikli ve sürekli proseslerden geçerek üretime hazırlanır. Kullanılan hammaddeler ve bu hammaddelerin geçirdiği proseslerin çeşitliliği, ürün tipi, ürün miktarı ve üretim prosesi gibi pek çok nedene bağlı olarak, oluşan atıksular miktar ve karakter bakımından değişken bir yapıya sahiptir (EPA,1998).

İlaç endüstrisi hammadde, proses, ürün, atıksu özellikleri ve arıtılabilirlik faktörleri dikkate alınarak 3 ana kategoride sınıflandırılmıştır (EPA,1998):

- 2.1.1. Araştırma ve geliştirme
- 2.1.2. Birincil İmalat
 - 2.1.2.1. Fermantasyon
 - 2.1.2.2. Biyolojik ve doğal ekstraksiyon
 - 2.1.2.3. Kimyasal sentez
- 2.1.3. İkincil İmalat, formülasyon

2.1.1. Araştırma ve Geliştirme

Yeni ilaçların üretilmesine yönelik yapılan kimyasal, mikrobiyoloji ve farmakolojik araştırmaların yapıldığı prosestir.

Bu proste yapılan çalışmalar genelde laboratuvar ölçekli olduğundan oluşan atıksu küçük hacimdedir. Kalite, kantite ve deşarj süresi bakımından düzensiz olup, uçucu solventlerden radyoaktif kimyasallara kadar çok farklı içeriğe sahip olabilir.

İlaç araştırmalarındaki atıksular düzensiz BOİ ve KOİ değerlerine sahip olup, pH'ları genellikle 6.0-8.0 arasında değişmektedir.

2.1.2. Birincil İmalat

2.1.2.1. Fermantasyon

Pek çok antibiyotiğin ve steroidlerin üretildiği prosestir. Fermantasyon prosesi 3 aşamada meydana gelir; kültür hazırlama, fermantasyon ve ürün elde edilmesi. Kültür hazırlama, üretilcek antibiyotik için gerekli olan mikroorganizmaların çoğaltılmasıyla başlar. Mikroorganizmalar yeteri kadar geliştiğinde hazırlanan kültür aşılama tankına alınır. Aşılama tankında gerekli ortam koşulları sağlanarak mikroorganizmalar geliştirilir, fermantasyon mayası elde edilir ve fermantasyon tankına geçilir. Burada 12 saatten 1 haftaya kadar süren fermantasyon işlemi başlar. İşlem sonucu ortaya çıkan solüsyon filtrasyona verilerek mikroorganizmalardan arındırılır. Filtrasyon sıvısından ürünü ayırmak için solvent ekstraksiyonu, direkt çöktürme ve iyon değişimi ve adsorpsiyonu gibi yöntemler kullanılır. Tüm bu proses ayrıca atıksu kaynaklarının da oluşmasına neden olur. Kültür hazırlama tankı şeker, nişasta, bitkisel yağlar, protein, azot ve fosfor gibi atıkları içerir. Kültür hazırlama tankı gibi ekipmanların yıkanması sonucunda ortaya çıkan atıksuya, solvent ekstaksiyonu sırasında kullanılan kloform, benzen gibi solventler de eklenir. Bu yüzden fermantasyon prosesi sonucu ortaya çıkan atıksuyun BOİ, KOİ ve TAKM değerleri yüksektir. pH ise 4.0-8.0 arasında değişmektedir.

2.1.2.2. Biyolojik ve Doğal Ekstraksiyon

Bitki kök ve yaprakları, hayvan salgıları ve parazitik mantarlar gibi doğal kaynaklar kullanıldığı prodestir. Bu prodeste yatıştırıcılar, alerji ilaçları, insülin ve morfin gibi ilaçlar üretilmektedir. Plazma ve türevlerinin üretiminde kullanılan kan fraksiyonları da bu gruba dahildir. Ekstraksiyon pahalı bir üretim prosesidir. Çok büyük oranlarda hammadde kullanılmasına karşılık oluşan ürün düşük miktardadır. Bu yüzden ihtiyaç duyulan ürünü üretmek için kullanılacak başka bir yöntemin bulunmadığı durumlarda tercih edilir.

Ekstraksiyon prosesinden kaynaklanan atıksuyun debisi düşüktür ve büyük bir kısmını toluen, hammadde kalıntılarından oluşan katı atıklardır. Kullanılan hammaddeye oranla çok düşük miktarda ürün elde edildiğinden, katı atık miktarı hammadde miktarına yakındır.

Ekstraksiyon prosesi sonucu oluşan atıksuyun BOİ, KOİ ve TAKM değerleri düşük olup pH' sı 6.0-8.0 arasındadır.

2.1.2.3. Kimyasal Sentez

Bugün piyasadaki ilaçların çoğu kimyasal sentez ile üretilmektedir. Kimyasal sentez organik ve inorganik kimyasal reaksiyonlar kullanarak ilaç üretme prosesidir. Bu prosesin esasını kesikli reaktörler oluşturmaktadır. Bu reaktörlerde solvent ekstraksiyonu, kristalizasyon gibi işlemler yapılırken, reaktörler karıştırma, soğutma, kaynatma, solvent katılması, vakumlama gibi ilave kullanımlar için modifiye edilebilir.

Kimyasal sentez sırasında reaksiyon ve saflaştırma aşamasında pek çok çeşitte solvent kullanılır. Bu solventlerden bazıları benzen, kloroform, metilen klorür, fenol, toluen gibi birincil kirleticilerdir. Sentez sonucu oluşan atıksuyun kaynaklarını şöyle sıralayabiliriz: atık solventler ve filtratlar, yer ve ekipman temizleme suları, pompalardan sızan sular, dökülmeler.

Kimyasal sentez prosesi bünyesinde çok çeşitli kimyasallar ve farklı reaksiyonlar barındırdığı için oluşan atıksu kompleks yapıdadır. Oldukça konsantre ve toksik olduğu için biyolojik arıtımı mümkün değildir.

Kimyasal sentez atıksuyun BOİ, KOİ ve TAKM değerleri yüksek olup, pH 1.0-11.0 arasında değişmektedir.

2.1.3. İkincil İmalat, Formülasyon

İlaçların aktif maddesi kimyasal sentez ile üretildikten sonra, tüketiciye sunulmak üzere uygun dozajlarda tablet, kapsül, likit veya merhem şeklinde formüle edilmesi prosesidir.

Tabletler, ilaç aktif maddelerinin bağlayıcı (nişasta, mısır şurubu) ve dolgu maddeleri (nişasta, şeker) ile uygun oranda karıştırılarak preslenmesi sonucu oluşur. Magnezyum stearat gibi bazı yağlar tablet baskısı sırasında eklenir. Bazı tabletlerin üstü kaplama malzemesiyle kaplanır ve daha sonra kurutulur. Kurutulan tabletler paketlemeye gönderilir.

Likit ilaçlar oral ve enjeksiyonluk kullanımlar için formüle edilmiştir. Bunların hammaddeleri suda çözünürler ve kullanım amaçlarına göre sterilize edilirler. Oral solüsyonlar sterilize edilmeden paketlenirken, enjeksiyonluk solüsyonlar ısı veya filtrasyon metodu ile mikroorganizmalardan arındırılır.

Merhemler, ilaç aktif maddesinin polietilen glikol gibi merhem bazlı bir maddeyle harmanlanmasıyla üretilir. Harmanlanan ürün makineler yardımıyla tüplere doldurularak paketlenir.

Formülasyon prosesinde su kullanımı gerektiren işlemler az olduğundan atıksu kaynaklarını genellikle yer ve ekipman temizleme suları, kaza sonucu dökülmeler ve

laboratuvar atıkları oluşturmaktadır. Karıştırma tanklarının yıkanması sonucu oluşan atıksular anorganik tuzlar ve şeker içerebilir.

Formülasyon prosesi atıksuları düşük ve orta derecede BOİ, KOİ, TAKM içermelerine rağmen, içerdikleri refrakter yapılı kimyasallardan dolayı biyolojik olarak bozunurlukları düşüktür (Arslan Alaton ve Gürses, 2004).

2.2. İlaç Endüstrisinde Atıksu Karakterizasyonu

İlaç endüstrisi, üretimin çeşitliliği nedeniyle atıksu karakterizasyonunda en fazla dikkat edilmesi gereken endüstrilerden biridir. Bu endüstride arıtma tesisin tasarımında esas teşkil edecek atıksu karakterizasyonun doğru yapılabilmesi için; üretim proseslerin öncelikli olarak incelenmesi ve kirletici kaynakların tespit edilmesi gereklidir. Genel olarak ilaç endüstrisinde atıksu oluşturan işlemler:

2.2.1. Proses Atıksuları

Üretilen hammadde veya ilaca bağlı olarak değişik prosesler kullanılmaktadır. Bu proseslerde kullanılan alet ve ekipmanların (reaktör, karıştırıcı, kurutma makinesi, kırma makinesi, hamur yapma makinesi) yıkanmasından kaynaklanan atıksulardır.

2.2.2. Yardımcı Tesis Atıksuları

- Laboratuardan kaynaklanan atıksular
- Kazan dairesi rejenerasyon suları
- Deiyonize su üretiminden kaynaklanan rejenerasyon ve asit yıkama suları
- Yer temizliği atıksuları

2.2.3. Evsel Nitelikli Atıksular

Üretim yerindeki insan faaliyetlerinden kaynaklanan atıksulardır.

Proses bazında belirlenen atıksu kaynaklarının miktar ve özellikleri ayrıntılı bir numune alma ve analiz işlemi ile elde edilmelidir. İlaç endüstrisi %87 oranında kesikli proses ile üretim yapmaktadır. Bu sebeple her bir prosesten kaynaklanan atıksu debileri oranında numuneler karıştırılarak kompozit numune elde edilmektedir. Her kaynaktan en az iki defa numune alınıp analizi yapılarak kirletici yükü belirlenmelidir.

Atıksu karakterizasyonu için parametre seçiminde ilaç endüstrisi kategorisinin temel kirletici parametreleri seçilmiştir. Bu parametreler pH, AKM, renk, KOİ, BOİ, NH₃-N, TKN, TP ve yağ-gres şeklinde özetlenebilir (EPA, 1982).

2.3. İlaç Atıksuyu Deşarj Standartları

31.12.2004 tarihli 25867 sayılı Resmi Gazetede yayımlanan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğine göre ilaç endüstrisi atıksu deşarj standartları çizelgede görüldüğü gibidir (SKKY, 2004).

Tablo 2.1. Kimya Sanayii (İlaç Üretimi ve Benzerleri)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	150	-
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	6	-
pH	-	6-9	6-9

3. ANTİBİYOTİKLER

3.1. Antibiyotiklerin Tanımı ve Sınıflandırılması

Antibiyotikler, biyolojik kaynaklı veya sentetik olarak üretilen çok etkili biyoaktif maddelerdir. Mikroorganizmaların büyümesini durduran veya öldüren bu biyoaktif maddeler, etki tarzlarına ve etkiledikleri mikroorganizmaya göre çeşitlenirler. Antibiyotikler mikroorganizmanın hücre duvarını bozarak, protein sentezini bozarak veya mikroorganizmanın ihtiyaç duyduğu maddeleri yok ederek etkili olurlar (Çelebi ve Sponza, 2007).

Antibiyotikler etki mekanizmaları ve kimyasal yapılarına göre 9 ana başlıkta gruplandırılırlar (Kümmerer K., 2009; Alanis J., 2005; Ikehata et al., 2006):

- a- β -Laktamlar: Hücre duvarı sentezini engelleyerek etkili olurlar. Örneğin; penisilin, sefalosporin ve monobaktam.
- b- Tetrasiklinler: Protein sentezini engelleyerek etkili olurlar. Örneğin; tetrasiklin.
- c- Makrolidler: Protein sentezini engelleyerek etkili olurlar. Örneğin; eritromisin.
- d- Aminoglikozidler: Protein sentezini engelleyerek etkili olurlar. Örneğin; gentamisin, tobramisin ve amikasin.
- e- Kuinolonlar: DNA sentezini engelleyerek etkili olurlar. Örneğin; siproflaksasin.
- f- Linkosamidler: Protein sentezini engelleyerek etkili olurlar. Örneğin; klindamisin.
- g- Oksazolidononlar: Protein sentezini engelleyerek etkili olurlar. Örneğin; linezolid.
- h- Sulfonamidler: Folik asit sentezini engelleyerek etkili olurlar. Örneğin; sulfametoksazol.

i- Glikopeptidler: Hücre duvarı sentezini engelleyerek etkili olurlar. Örneğin; vankomisin.

3.2. Antibiyotiklerin Kullanımı ve Çevrede Bulunuşu

Antibiyotikler insan ve hayvanlarda hastalıkları tedavi etmek ve önlemek amacıyla kullanılır. Antibiyotikler tüm dünyada tonlarca tüketilmektedir. Kullanılan antibiyotikler, onların metabolitleri veya yıkım ürünleri, toprağa ve suya karışmaktadır. Gübre, toprak, yer altı ve yüzey sularındaki antimikrobiyal aktif bileşiklerin varlığından doğan riskler sebebiyle, araştırmacılar son 10 yıldır bu konuya eğilmektedirler. Bunu yanında antibiyotiklerin ortamdaki davranışları ve akıbetleri, çevreye ve diğer bakterilere olan etkileri de incelenmektedir (Kemper N., 2008).

Hayvan sağlığı ve yönetiminde antibiyotikler geniş bir kullanım alanına sahiptir. Alexander Fleming tarafından 1928’de bulunmasının ardından insan ve hayvan hastalıklarının tedavisinde, büyümeye yardımcı ve besin etkinliğini artırıcı olarak antibiyotik kullanılmıştır (Sarmah et al., 2006, Halling-Sørensen et al., 1998). Tüm bu uygulamalar antibiyotiklerin doğal ekosistemlere büyük miktarda tahliye edilmesine yol açmıştır (Baquero et al., 2008).

Hastalık hayvanların performansını önemli ölçüde etkiler. Antibiyotik kullanımının bir diğer amacı da hastalığın hayvanlar arasında yayılmasını önlemektir. Klinik Laboratuvar Standartları Ulusal Komitesi’ ne göre antibiyotikler **tedavi, önleme, büyümeye yardımcı** ve **kontrol** amaçlı kullanılabilir (2002). **Tedavi**, hayvanların klinik hastalık belirtileri gösterdiği durumlarda antibiyotik kullanımını içerir. Eğer antimikrobiyal tedavi ölüm oranının arttığı sürü veya gruplarda uygulandı ise bu **kontrol** olarak tanımlanır. Eğer hastalığın yayılmasına dair önemli bulguların olmadığı durumlarda antibiyotik kullanılıyorsa, bu **önleme** amaçlı kullanımdır. Besin katkısı olarak belirli bir süre antibiyotik kullanılarak hayvanların fizyolojik performansını artırma **büyümeye yardımcı** olarak tanımlanır. 2006dan bu yana 1831/2003 nolu Avrupa Tarım Yönetmeliğine göre büyümeye

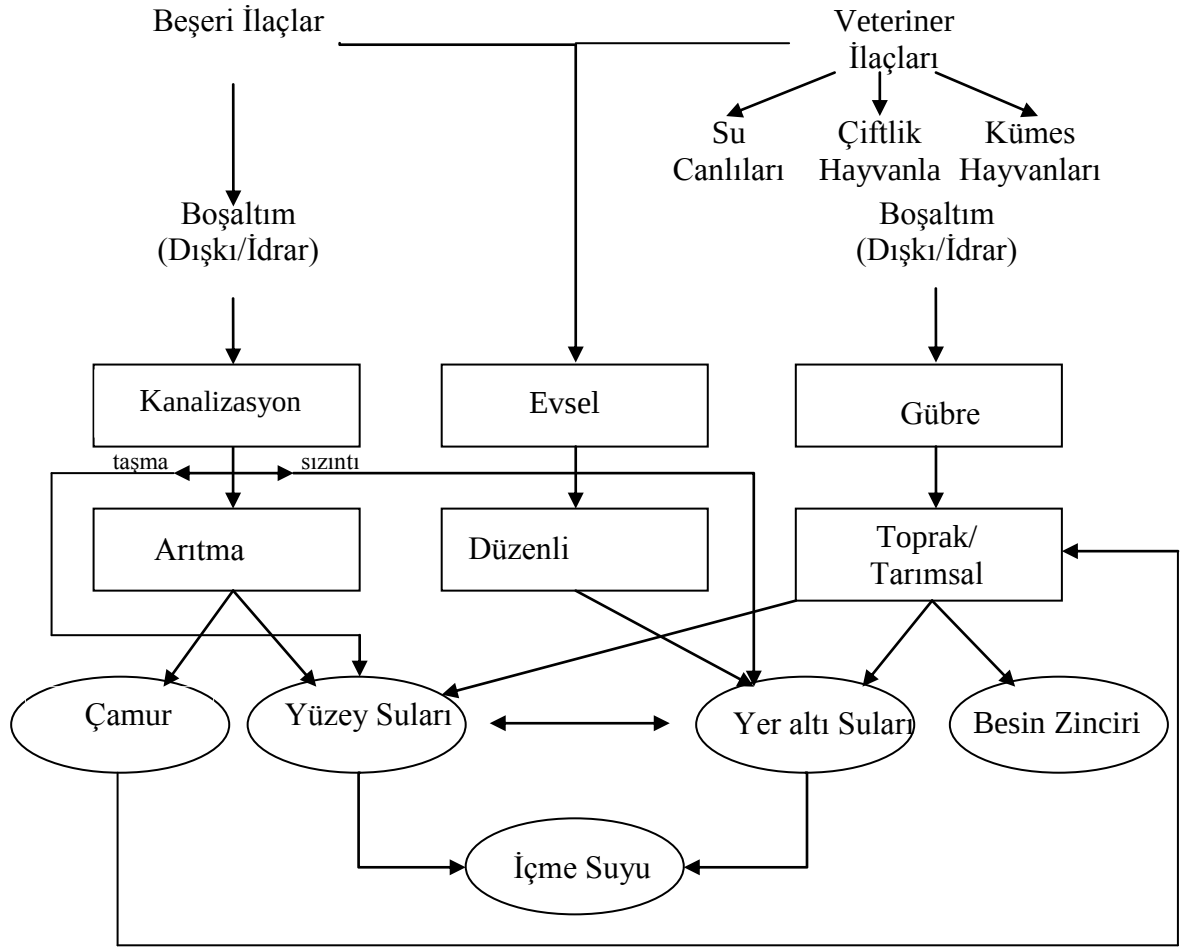
yardımcı olarak antibiyotik kullanımı yasaklanmıştır (European Parliament and Council, 2003).

3.3. Antibiyotiklerin Çevreye Yayılması

İlaçların çevreye yayılmalarında pek çok faktör rol oynamaktadır: üretim miktarı, dozaj, ana bileşik ve metabolitlerin atılımı, toprak üzerine adsorpsiyon/desorpsiyon yeteneği ve kanalizasyon arıtmadaki metabolik ayrışma (Diaz-Cruz et al., 2003).

İlaçlar ve biyoaktif metabolitleri çevreye düşük konsantrasyonlarda girmektedir. Fakat ortama sürekli girişleri, yüksek konsantrasyonlara ulaşmalarına ve sucul ve karasal organizmalar üzerinde olumsuz etkiler doğurmalarına sebep olabilir. Bu etkiler yavaş yavaş birikerek farkında olmadan geri dönüşü olmayan değişikliklere yol açarlar (Diaz-Cruz et al., 2003).

İlaçlar çevreye şu yollarla girerler; proses atıkları, boşaltım (dışkı, idrar), kullanılmayan veya tarihi geçmiş antibiyotiklerin atılması, imalat ve dağıtım sırasında kaza sonucu dökülmeler ve atıklardan sızan sular. Bunların içinde en önemli çevre kirliliği kaynağı hayvan dışkılarıdır (Sarmah et al., 2006; Diaz-Cruz et al., 2003; Ikehata et al., 2006). Hayvan dışkılarından kaynaklanan kirlilik de antibiyotik tüketimi ile doğru orantılıdır (Elmolla and Chaudhuri, 2009).



Şekil 3.1. Beşeri ve veteriner ilaçlarının çevreye yayılma yolları (Diaz-Cruz et al., 2003).

Antibiyotikler biyoaktif maddeler oldukları için küçük dozlarda bile etkilidirler ve hayvan organizmalarında tamamen bertaraf edilmezler (Kemper N., 2008). İlaçlar alındıktan sonra organizma tarafından emilirler ve metabolik reaksiyonlara maruz kalırlar. Orijinal maddenin önemli bir kısmı organizmayı metabolize olmadan idrar veya dışkı yolu ile terk eder (Hirsch et al., 1999). İfrazatla birlikte atılan antibiyotik miktarı antibiyotiğin türüne, dozuna, hayvan türüne ve yaşına göre değişiklik gösterir (Sarmah et al., 2006).

Hayvan dışkıları bekletilerek veya bekletilmeden tarımda gübre olarak kullanılır. Bu gübre tarım alanlarına yayıldığında, gübredeki metabolize olmamış

antibiyotik kalıntıları, topraktan süzülerek sucul ve karasal organizmalar için tehdit oluşturlar (Diaz-Cruz et al., 2003).

Aynı durum arıtma tesisinden çıkan çamurun gübre olarak kullanılması halinde de ortaya çıkar. İnsanlar tarafından kullanılan antibiyotikler dışkı ve idrarla atıldıktan kanalizasyona tahliye edildikten sonra arıtma tesisine girerler. Arıtma esnasında, pek çok organik bileşik, özellikle de hidrofobik bileşikler çamur yüzeyinde emilirler (Ikehata et al., 2006; Larsen et al., 2004). Diğer bileşikler arıtılmadan atıksu içinde aynen kalırlar. Kirletici içeren çamurların toprağa yayılması olumsuz etkilere sebep olurken, nutrientlere dönüşmüş çamurların toprakta kullanılması faydalıdır (Diaz-Cruz et al., 2003).

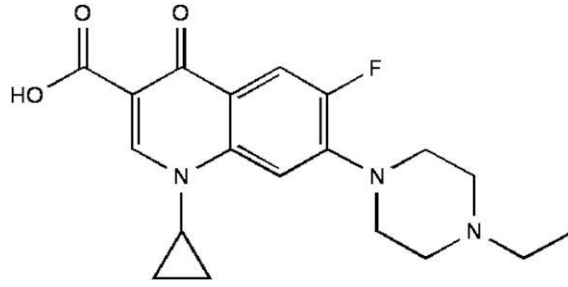
En önemli katı atık bertaraf yöntemlerinden biri de düzenli depolamadır. Ancak pek çok düzenli depolama alanı gerekli önlemler alınmadığı için açık çöplükler haline gelmekte ve çevresindeki yer altı suyu kalitesi için risk oluşturmaktadır (Diaz-Cruz et al., 2003).

Çevreye yayılan antibiyotiklerin bir diğer kaynağı da balık çiftlikleridir. Su canlılarına verilen ilaçlar yemlere katılır ve doğrudan suya verilir. Hastalık balıkların iştahlarını kaybetmeleri veya ilaçların az emilimi yüzünden, verilen ilaçların %70' i ortama salınmaktadır. Bu nedenle büyük miktarlarda veteriner ilaçları ve aktif metabolitleri sedimentlere ulaşır. Sedimentlerde biriken bu stabil maddelerin varlığı, bakteriyel direncin artmasına ve tedavi edilmesi güç enfeksiyonların ortaya çıkmasına sebep olur (Diaz-Cruz et al., 2003).

3.4. Enrofloksasin Hakkında Genel Bilgiler

Enrofloxacin, ilaçların kinolon sınıfından sentetik bir kemoterapötik ajandır. Gram (+) ve gram (–) bakteriler üzerinde etkilidir. Hızla emilir ve de tüm vücut dokuları nüfuz eder.

3.4.1. Enrofloksasin' in Kimyasal Yapısı



Şekil 3.2. Enrofloksasin' in Açık Formülü (Data Sheet, Merck)

Kapalı formülü : $C_{19}H_{22}FN_3O_3$

3.4.2. Enrofloksasin' in Kimyasal İsimlendirilmesi

1-Cyclopropyl-7-(4-ethyl-1-piperazinyl)-6-fluoro-1,4-dihydro-4-oxo-3-quinolinecarboxylic acid (Data Sheet, Merck)

3.4.3. Enrofloksasin' in Fiziksel Özellikleri

Soluk sarı kristal şeklindedir.

Molekül Ağırlığı: 359,39 g/mol' dür.

Erime Noktası: 219 - 221°C

Sudaki Çözünürlük: pH 7±1' de çözünür. (Data Sheet, Merck)

3.4.4. Enrofloksasin'in Etki Mekanizması

Enrofloksasin bakterilerin Nükleik asit sentezini önleyerek yani DNA Giraz enzimini inhibe ederek etkileyen bir antibiyotiktir. Nükleik asitler genetik bilgilerin taşınmasında destek görevi yaparlar. Hücresel bölünme sırasında DNA'nın identik eşleşmesiyle bu bilgiler bir hücreden diğer hücreye taşınır. Hücredeki benzer

özelliklerin kopyasını oluşturan bilgiler DNA aracılığıyla protein sentezinde moleküler ölçü birimi olan RNA'ya geçer. Nükleik asit moleküllerini veya bunların metabolizmasını bozan antibiyotikler, belli bir etki süresinden sonra bakteri hücresinin ölümüne kadar giden biyokimyasal ve şekil bozukluklarına sebep olurlar.

Antibiyotik-nükleik asit etkileşimi ya nükleik asit biyosentezinin engellenmesi veya yapısal benzerliğe sahip antibiyotiklerin nükleik asitlerin kuruluşuna katılan pürin ve pirimidin bazların yerine geçmeleri ya da genetik kodların kullanılmasını veya geçişimini bozmaları şeklinde olur.

3.4.5. Enrofloksasin'in Kullanıldığı Enfeksiyonlar

- Kolibasillosis (E. coli enfeksiyonları)
- Salmonellosis (Tavuk tifosu)
- Pasteurellosis (Tavuk kolerası)
- Mycoplasma enfeksiyonları
- Staphylococcal enfeksiyonlar
- Erysipelas (hindilerde) enfeksiyonlarında
- Viral hastalıklarla birlikte görülen ve duyarlı bakteriler tarafından meydana getirilen sekonder enfeksiyonlar

Enrofloksasin yukarıda sayılan enfeksiyonlarda endikedir ve halen başarı ile kullanılmaktadır. (www.hayvancilikhaber.com)

3.4.6. Enrofloksasin'in Ekotoksitesitesi

Erkek ve dişi farelerde LD₅₀ (mg/kg): >5000, 4336 oral yoldan ~200

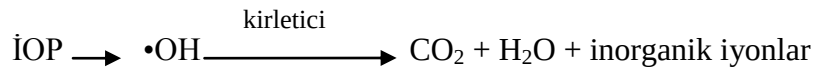
Erkek sıçan ve tavşanlarda LD₅₀ (mg/kg): >5000 oral yoldan 500-800 (Data Sheet, Merck)

4. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ

Biyolojik olarak bozunamayan madde konsantrasyonu yüksek olan antibiyotik atıksuları, doğrudan biyolojik arıtmaya verildiğinde iyi bir arıtma verimi elde edilemez. Bunun nedeni söz konusu atıksuların aktif çamurda bulunan mikroorganizmaların inhibisyonuna neden olmasıdır. Bu yüzden yüksek konsantrasyonlarda, biyolojik arıtma tesislerinde toksisiteye neden olan ilaç endüstrisi atıksularına, biyolojik arıtmaya verilmeden önce kimyasal bir ön arıtma uygulanması gerekmektedir. Son yıllarda, ileri oksidasyon prosesleri, biyolojik olarak ayrışamayan toksik ve organik madde içeren endüstriyel atıksuların arıtımında uygulanmaktadır (Arslan Alaton ve Gürses, 2004).

İleri oksidasyon prosesleri, kirleticilerin tam mineralizasyonunu sağlayarak CO₂, su, inorganik bileşiklere yani daha zararsız ürünlere dönüştürür. Ayrıca biyolojik olarak parçalanamayan bileşikleri, orta derecede bozunabilir bileşiklere dönüştürebilir. Bu yüzden ileri oksidasyon prosesleri ile ön arıtmayı takip eden biyolojik arıtım kombinasyonları ekonomik açıdan uygulanabilir ve verimlidir (Andreozzi et al., 1999).

İleri oksidasyon prosesleri, fotokimyasal degradasyon prosesleri (UV/O₃, UV/H₂O₂), fotokataliz (TiO₂/UV, foto-Fenton reaktifleri) ve kimyasal oksidasyon prosesleri (O₃, O₃/H₂O₂, H₂O₂/Fe²⁺) gibi farklı reaktif sistemleri kullanmalarına rağmen, hepsinin ortak özelliği •OH radikali üretmesidir. Bu radikaller oldukça reaktiftir ve pek çok organik moleküle etki ederler (Oppenländer T., 2003; Ikehata et al., 2006).



İleri oksidasyon prosesleri biyorefrakter veya toksik organik kirleticiler içeren kentsel ve endüstriyel atıksular için uygundur. İleri oksidasyon proseslerinin avantajları arasında; organik kirleticilerin tam mineralizasyonu, daha az zararlı ve

biyolojik olarak parçalanabilen yan ürünler oluşturmaları ve değişken akış hızı ve kompozisyonlarda kullanılabilmesi sayılabilir (Zhou and Smith, 2002). İOP' nin performansı doğal organik maddeler, çözünmüş ve askıda katı maddeler gibi başka su ve atıksu bileşenlerinin varlığından, alkalinite, suyun pH ve sıcaklığından etkilenmektedir (Oppenländer T., 2003). Örneğin askıda katı madde ve renk, ışığın yayılması ve emilimini engelleyerek fotokimyasal reaksiyonların performansını etkiler. Karbonat, bikarbonat ve klorür iyonlarının yanı sıra bazı organik bileşikler radikal toplayıcılar olarak bilinirler. Bu bileşikler hidroksil radikallerini toplamak için hedef kirleticilerle adeta yarışır. Bu nedenle varlıkları oksidan talebini artırarak arıtmanın verimini düşürür. Ayrıca ileri oksidasyon proseslerinin genel performansının değerlendirilmesinde, malzeme ve ekipman maliyetinin yanı sıra enerji ihtiyacı ve verimliliğinin de dikkate alınması gerekir (Ikehata et al., 2006).

İleri oksidasyon prosesleri, homojen ve heterojen olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Homojen İleri oksidasyon prosesleri enerji kullanıp kullanmamalarına göre iki grupta incelenir (Poyatos et al., 2010).



Şekil 4.1. İleri Oksidasyon Proseslerinin Sınıflandırılması (Poyatos et al., 2010).

4.1. Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri

4.1.1. Enerji Kullanılmadan Gerçekleşen Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri

4.1.1.1. Fenton Prosesi ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

$\text{Fe}(\text{II})$ ve H_2O_2 arasındaki reaksiyon ile hidroksil radikalleri ($\text{OH}\cdot$) üretilmesine, fenton denir (Rozas et al., 2010).

Fenton reaktifi yaklaşık 100 yıl önce bulundu ancak toksik organik maddelerin parçalanması amacıyla 1960ların sonlarında kullanılmaya başlandı (Neyens and Baeyens, 2003; Huang et al., 1993).

Fenton prosesi, pek çok zararlı organik maddenin sudan uzaklaştırılmasında etkili bir yöntemdir. En önemli avantajı tehlikeli kirleticilerin tam yıkımı ile zararsız olan CO_2 , su ve inorganik tuzlara dönüşmesini sağlamaktır (Neyens and Baeyens, 2003).

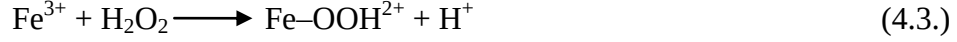
Fenton reaktifi H_2O_2 ve demir iyonunun bir karışımıdır ve aşağıdaki reaksiyon ile hidroksil radikali üretir (Neyens and Baeyens, 2003; Elmolla and Chaudhuri, 2009; Kitis et al., 1999);



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



Yeni oluşan demir(III) iyonları hidrojen peroksiti katalizler ve onu su ve oksijene ayrıştırır. Aşağıdaki reaksiyon sonucu da demir(II) iyonu ve radikaller oluşur.



Demir (III) iyonu ile hidrojen peroksit arasındaki bu reaksiyon Fenton-benzeri olarak adlandırılır (Neyens and Baeyens, 2003; Walling and Goosen, 1973).

Fenton proseslerinin verimliliğine etki eden faktörler; atıksuyun pH' ı, reaksiyon sıcaklığı, başlangıç Fe^{2+} , Fe^{3+} ve H_2O_2 konsantrasyonları, içerdiği organik ve inorganik bileşenlerin türleri ve miktarlarıdır (Arslan Alaton ve Gürses, 2004).

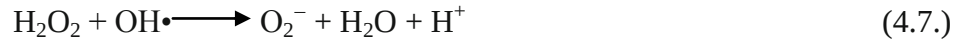
$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ve $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ reaktanları organik kirleticilerin bozunmasında etkili olmalarına rağmen organik maddenin tam bir mineralizasyonu sağlanmaz. Kullanılan H_2O_2 miktarına göre % 40-60 oranında mineralizasyon gerçekleşir. Toksik ara ürünler oluşmadıkça, etkili bir arıtma için organik maddenin tam mineralizasyonu yerine kısmi oksidasyonu yeterlidir (Arslan Alaton ve Gürses, 2004).

Bu yöntem ön arıtma olarak etkin bir şekilde kullanılabilir ancak demir oksit çamuru oluşması ve çok düşük pH' larda çalışılma gerekliliği gibi dezavantajları mevcuttur (Poyatos et al., 2010).

4.1.1.2. Ozon ve Hidrojen Peroksit ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)

Hidrojen peroksit su içerisinde ozon molekülleri ile çok yavaş reaksiyona girerken, hidrojen peroksitin sudaki reaksiyonu sonucu oluşan HO_2^- moleküler ozon ile çok hızlı bir şekilde reaksiyona girmektedir (Momani F.A., 2007).

Hidrojen peroksitin sulu çözeltide, ozon ile reaksiyona giren peroksit anyonu (HO_2^-) ve nihayetinde $\text{OH}\cdot$ radikali oluşumunu sağlayan reaksiyon zinciri aşağıdaki gibidir (Yalılı Kılıç ve Kestioğlu, 2008);



Bu yöntem hemen hemen tüm bileşiklerin bozunmasında kullanılabilir (Poyatos et al., 2010).

4.1.1.3. Alkali Ortamda Ozonlama

Ozon sulu ortamda kararsızdır ve serbest hidroksil radikallerinin olduğu kompleks bir mekanizma ile kendiliğinden parçalanır. Bileşiğin bozunması, alkali ortamda üretilen radikaller yoluyla olduğu gibi ozonun kendi faaliyeti sonucunda da meydana gelebilir. Bu bağlamda, pH arttığında, ozonlamadaki $\text{OH}\cdot$ radikallerinin üretim oranı düşer. Reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (Arslan Alaton et al., 2002);



4.1.2. Enerji Kullanımı ile Gerçekleşen Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri

4.1.2.1. UV Işıma

UV kullanarak gerçekleşen homojen İOP, ilgili spektrum aralığında UV absorpsiyonu yapan bileşiklerin bozunmasında kullanılır (Poyatos et al., 2010).

Bu prosesin maliyeti büyük ölçüde bileşiğin absorpsiyon yeteneğine bağlıdır. Düşük dalga boylarında UV absorblayan bileşikler foto-indirgeme için en iyi adaylardır (Vogelpohl A., 2007).

4.1.2.1.1. Ozon ve UV Işıma (O₃/UV)

O₃/UV prosesi, ozon moleküllerini aktive etmek için UV fotonlarının kullanımı ile gerçekleşir. Bu proses sonucunda hidroksil radikalleri meydana gelir (Zhou and Smith, 2002).

Ozon ve UV kullanılarak gerçekleşen ileri oksidasyon prosesi, ozonun fotolizi ile başlar.



Genellikle ozona doymuş sulu ortam, 253.7 nm dalga boyunda UV ile ışıma yapar. Bu dalga boyunda ozonun söndürme katsayısı $3,300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ dir ve bu değer hidrojen peroksitinkinden ($18,6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) oldukça büyüktür. Her bir hidroksil molü için, 1,5 mol ozon, 0,5 mol UV ışıma (foton) ve 0,5 mol H₂O₂ tüketilir (Glaze et al., 1987).

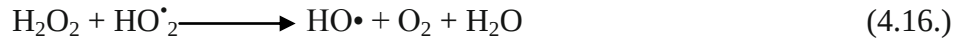
4.1.2.1.2. Hidrojen Peroksit ve UV Işıma (H₂O₂/UV)

Hidrojen peroksit kuvvetli bir kimyasal oksidandır. UV ışığı, oksidan bir molekölü parçaladığı zaman meydana gelen serbest radikaller daha enerjik oksidanlardır. Hidrojen peroksit, UV ışıması altında fotokimyasal olarak kararsızdır. UV ışığı ile hidrojen peroksitin ışıması çok sayıda kimyasal madde ile reaksiyona girdiği bilinen OH[•] oluşturmaktadır (Akbal ve Balkaya, 2002).

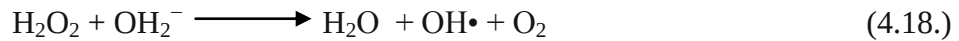
Bu ileri oksidasyon prosesi, H₂O₂ fotolizi ile hidroksil radikali üretilmesini gerektirir. UV radyasyon uygulandığında hidrojen peroksitin fotolizi gerçekleşir (Poyatos et al., 2010).



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



Hidrojen peroksit aşağıdaki reaksiyona göre parçalanır;



Ve radikallerin tekrar birleşmesi sonucunda şu reaksiyon gerçekleşir;



H₂O₂/UV sistemi herhangi bir organik maddeyi tamamen mineralize edebilir ve CO₂ ve suya indirger ki gerçekte bu kadar etkili bir prosese ihtiyaç yoktur.

Oksidasyon ürünleri kolaylıkla indirgendiğinden toksisite problemleri yoktur (Vogelpohl A., 2007).

4.1.2.1.3. Ozon, Hidrojen Peroksit ve UV Işıma ($O_3/H_2O_2/UV$)

Bu proses O_3/UV ve O_3/H_2O_2 iki çift sistemin (O_3/UV ve O_3/H_2O_2) kombinasyonundan meydana gelir. $O_3/H_2O_2/UV$ prosesinde meydana gelen hidroksil radikalleri ile organik kirleticiler fotookside ve mineralize olurlar. UV ışınlaması altındaki elektron transferiyle H_2O_2 , ozonun parçalanmasını başlatır ve bu reaksiyon sonucunda $OH\cdot$ radikalleri oluşur.



Hidrojen peroksit O_3/UV prosesinde kullanıldığında, ozonun ayrışmasını hızlandırır ve $OH\cdot$ radikallerinin üretimini artırır. Ancak maliyeti yüksektir (Poyatos et al., 2010).

4.1.2.1.4. Foto-Fenton Prosesi ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$)

UV ışığında, $Fe(II)$ katalizörü eşliğinde hidrojen peroksitten $OH\cdot$ radikallerinin oluşması prosesine Foto-Fenton prosesi denir. $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ (Foto-Fenton) ve $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$ (Foto-fenton benzeri) reaktanları ile organik kirleticinin bozunma hızı ve mineralizasyonu önemli ölçüde artırılabilir. UV ışık prosesin verimini oldukça etkilemektedir. Bunun sebebi; UV ışığın etkisiyle daha fazla $OH\cdot$ radikalının oluşması, fotokiyasal olarak Fe^{2+} ye indirgenen ve fenton reaksiyonlarında tekrar Fe^{3+} e yükseltgenen demir iyonlarının geri çevrimi nedeniyle daha az Fe^{2+}/Fe^{3+} iyonuna ihtiyaç duyulmasıdır (Arslan Alaton ve Gürses, 2004; Andreozzi et al., 1999; De Laat et al., 1999).



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

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

4.1.2.2. Ultrason Enerjisi

Ultrason kullanılarak OH• radikali oluşumu yüksek sıcaklık ve basınçta gerçekleşir. Işıma gerekmediği için bu İOP maliyeti düşüktür ve diğere oksidasyon prosesleri ile kombine edilebilir (Poyatos et al., 2010).

4.1.2.2.1. Ozon ve Ultrason (O₃/US)

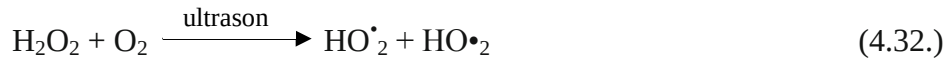
Ozon ve ultrason varlığında gerçekleşen reaksiyonlar şu şekildedir (He et al., 2010);





4.1.2.2.2. Hidrojen Peroksit ve Ultrason ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$)

Ultrason ve hidrojen peroksit kombinasyonunda, ultrason sonikasyonu sırasında gaz fazda oluşan baloncuklarda serbest radikaller elde etmek mümkündür. Reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (Shemer and Narkis, 2005);



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

4.1.2.3. Elektrik Enerjisi

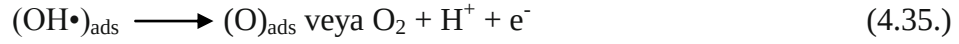
Bu proses molekülleri parçalamak için elektrik enerjisi kullanımına dayanır. Hidroksil radikallerine müdahale, elektron transferine sebep olur. Bu prosesin veriminin iyi olması ve başka reaktiflerin kullanımın az olması gibi avantajları vardır (Poyatos et al., 2010).

4.1.2.3.1. Elektrokimyasal Oksidasyon

Elektrokimyasal oksidasyon, solventten (sudan) oksitlenecek ürüne oksijen transferindeki doğrudan ve/veya dolaylı anodik reaksiyonlar vasıtasıyla gerçekleşir.

Bu arıtımın karakteristik özelliği vektör olarak elektrik enerjisi kullanımıdır. Bu tip oksidasyonda, degrade olan bileşik yerinde elektrokimyasal olarak üretilmiş oksidanla tepkimeye girer. Bu prosesteki reaksiyonlar şu şekildedir (Amadelli et al., 2000);

Anot;



Katot;



4.1.2.3.2. Anodik Oksidasyon

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

4.1.2.3.3. Elektro-Fenton

Elektro-fenton prosesinde hidrojen peroksit, bir karbon elektrot üzerinde çözünmüş oksijenin katodik indirgenme ile elektrokimyasal olarak üretilir. Reaksiyon aşağıdaki gibidir (Peralta-Hernández et al., 2008);



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

4.2. Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri

Heterojen ileri oksidasyon proseslerinde bileşiklerin bozunması için genellikle katalizör kullanılır. Homojen proseslerle kıyaslandığında, heterojen proseslerde kullanılan katalizörlerin, prostesten ayrılabilme ve tekrar özellikleri gibi avantajları vardır.

Endüstriyel uygulamalarda bu katalizörlerin şu özelliklere sahip olması gerekir (Pirkanniemi and Sillanpää, 2002; Al-Rasheed R.A., 2005);

- a. Yüksek aktiviteli
- b. Toksisiteye karşı dirençlilik ve yüksek sıcaklıklarda uzun süreli kararlılık
- c. Mekanik kararlılık ve aşınmaya karşı dirençlilik
- d. Seçici olmamak
- e. Pek çok durumda fiziksel ve kimyasal kararlılık

Katalizörler şu şekilde sınıflandırılırlar;

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

Katalizör destekleyicilerinin 3 temel görevi vardır;

- Katalizörlerin yüzey alanını büyütmek
- Katalizörün kimyasal, hidrolitik, termal kararlılığını ve hidrofobikliğini artırmak

- Katalizörün faydalılığını yönetmek

Yaygın olarak kullanılan metal oksit destekler; silika, zeolit, polimerler, kil, seramik malzemeler, karbon siyahı (Pirkanniemi and Sillanpää, 2002).

4.2.1. Katalitik Ozonlama

Genellikle Fe^{2+} katalizörü sıklıkla kullanılır ve reaksiyonlar şöyledir (Momani F.A., 2007);



Üç fazda da yer alan madde transferindeki sınırlamalar sistemin en büyük dezavantajıdır.

Atık, moleküler ozona reaktif bileşikler içeriyorsa, heterojen katalizör içeren bir proses uygulamak gerekli değildir. Katalizör konsantrasyonunda kritik değerin üzerindeki bir artış, oksidasyon veriminde bir artışa neden olmaz. Ekonomik açıdan bakıldığında katalizör miktarı düşürmek, maliyeti azaltır (Carbajo et al. 2007).

4.2.2. Fotokatalitik Ozonlama

TiO_2 ileri oksidasyon proseslerinde kullanılan en etkili katalizördür. Ancak pek çok çalışma yapılmasına rağmen hepsi laboratuvar ölçekli olarak kalmıştır. Atıksu arıtımında İOP' nin çok az sayıda endüstriyel uygulaması vardır (Poyatos et al., 2010; Vogelpohl A., 2007).

Fotokatalitik ozonlamanın temel mekanizmaları şöyledir (Tanaka et al., 1996);





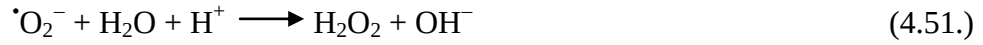
4.2.3. Heterojen Fotokataliz

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

4.2.3.1. Yarı İletken Metal Oksitlerin Varlığında Fotokatalitik Parçalanma

Bazı yarı iletkenler, özellikle çinko oksit (ZnO) ve titanyum dioksit (TiO₂), kendi bant boşluğunu aşan enerji seviyesinde, fotonlar ile ışımaya maruz kalınca, valens banttaki elektronlar (e⁻) geçiş bandına çekilir ve valens bantta boşluklar (h⁺) oluşur. Bu valens banttaki boşluklar, katalizör yüzeyinde adsorblanmış su (H₂O) veya hidroksil iyonları (OH⁻) ile güçlü bir oksidan olan hidroksil radikalleri (•OH) oluşturmak için reaksiyona girer. Ayrıca, geçiş bandındaki ışımaya uğrayan elektronlar oksijen ile süperoksit (•O₂⁻) iyonlarını oluşturabilirler. Süperoksit iyonları, hidrojen peroksit ve hidroksil iyonları oluşturmak için su ile reaksiyona girerler. Hidrojen peroksitin geçiş bandı elektronları ile bölünmesi hidroksil radikalleri ve hidroksil iyonlarının verimini artırır. Bundan sonra hidroksil iyonları valens bant boşlukları ile ek hidroksil radikalleri oluşturmak üzere tepkimeye girer. Organik maddelerin bozunması, hidroksil radikalleri (•OH) ile reaksiyonları sonucunda elde edilir. Aşağıdaki reaksiyonlar fotokatalitik prosesle •OH oluşumunu

göstermektedir (Daneshvar et al., 2004; Elmolla and Chaudhuri, 2010; Sadik et al., 2007);



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

4.2.3.2. Çeşitli İyon Yüklü Minerallerle Gerçekleşen Fenton ve Fenton Benzeri Heterojen Foto Oksidasyon

Literatürde katalizör olarak Fe⁺² ve Fe⁺³ iyonları (Hsueh et al., 2005); karışık demir oksitleri (MO.Fe₂O₃; M: Fe, Co, Cu, Mn) (Baldrian et al., 2006); Fe⁺³ iyonu ve Fe⁺³ - Ce⁺⁴ iyonlarının karışımı (Zhang et al., 2007); Cu⁺² iyonu (Nishad et al., 2008) kullanılarak yapılmış bazı boyar madde renk giderimi elde edilmesi amaçlanan heterojen foto fenton ve fenton benzeri oksidasyon çalışmaları bulunmaktadır. Farklı boyar maddelerin renk giderimi yapılan bu çalışmalarda %90 - %99 aralığında renk giderim verimi elde edilmiştir.

Hsueh ve arkadaşları tarafından düşük demir konsantrasyonunda (10 mg/L den çok daha düşük) üç ticari boyanın (Red Mx-5B, Reactive Black 5, Orange G) oksidasyonu için fenton ve fenton benzeri reaksiyonları çalışılmıştır. Bu çalışmada Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonlarının, H_2O_2 'nin ve pH'nin reaksiyon üzerine etkileri araştırılmıştır. Optimum pH aralığı 2.5-3.0 olarak bulunmuş olup yüksek hidrojen peroksit seviyelerinin boyanın renk giderimini azalttığı gözlemlenmiştir. Bu araştırma ile hem fenton hem de fenton benzeri sistemleri ile bu boyaların renginin tamamen giderildiği görülmüştür (Hsueh et al., 2005).

Baldrian ve arkadaşları 2006, tarafından karışık demir oksitleri kullanılarak ($\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$; M: Fe, Co, Cu, Mn) çeşitli sentetik boyaların (Bromophenol Blue, Chicago Sky Blue, Cu Phthalocyanine, Eosin Yellowish, Evans Blue, Naphthol Blue Black, Phenol Red, Poly B-411 and Reactive Orange 16) renk giderimine çalışılmıştır. Bütün katalizler hidrojen peroksiti yüksek reaktif hidroksil radikallerine ayırtmış ve sentetik boyaların renk giderimini sağlamıştır. En etkili kataliz olan $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ile (25mg/mL kataliz ve 100mmol/L H_2O_2 konsantrasyonunda) 50mg/L konsantrasyonundaki boyanın %90 dan daha fazla renk giderim verimi elde edilmiştir (Baldrian et al., 2006).

Zhang ve arkadaşları tarafından heterojen proseste katalizör olarak Fe-Ce kullanılarak Reactive Brilliant Red X-3B boyasının renk giderimine çalışılmıştır. Renk giderim verim oranının büyüktür küçüğe doğru $\text{UV-Fe-Ce-H}_2\text{O}_2 > \text{UV-Fe}^{+3}-\text{H}_2\text{O}_2 > \text{UV-H}_2\text{O}_2 > \text{UV-Fe-Ce} \geq \text{Fe-Ce-H}_2\text{O}_2 > \text{Fe-Ce}$ sırasında olduğu görülmüştür. 34mg/L H_2O_2 , 0.5g/L Fe-Ce, 36 W UV , pH 3.0 ve 100mg/L X-3B şartları altında 30 dakika içinde %99 dan daha fazla renk giderim verimine ulaşıldığı görülmüştür (Zhang et al., 2007).

Nishad ve arkadaşları tarafından noniyonik bir boyanın katalitik hidrojen peroksit oksidasyonu incelenmiştir. Burada kataliz olarak zeolit içinde tutulmuş bakır II complex of NN' -ethylene bis(salicylidene-aminato) (salenH_2) kullanılmıştır. Katalizör, H_2O_2 konsantrasyonlarının ve pH gibi çeşitli parametrelerin boyanın oksidasyonu üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda 1 saatten daha az bir sürede 60°C sıcaklıkta, 0.175 M H_2O_2 ve 0.3g/L katalizör

konsantrasyonunda boyanın renk gideriminin tamamlandığı görülmüştür (Nishad et al., 2008) .

Garcia ve arkadaşları 2007, tekstil atıksularında UV/H₂O₂, UV/TiO₂, UV/TiO₂/H₂O₂ ve UV/Fe⁺²/H₂O₂ yöntemleriyle kirlilik giderimini incelemişlerdir. Organik kirliliklerin gideriminde en etkili yöntemin, TiO₂ ve H₂O₂'nin birlikte bulunduğu UV/TiO₂/H₂O₂ yöntem olduğunu gözlemişlerdir. Çalışma sonucunda fenton reaksiyonlarının daha yavaş ve karmaşık kinetikler ortaya koyduğu gözlenmiştir. Renk ve KOİ giderim verimlerinin en yüksekten en düşüğe doğru elde edildiği yöntemler, UV/TiO₂/H₂O₂ > UV/Fe⁺²/H₂O₂ > UV/TiO₂ > UV/H₂O₂ sırasında gerçekleşmiştir (Garcia et al., 2007).

Tekbaş ve arkadaşları 2008, reaktif azo boya çözeltisinin heterojen foto-Fenton oksidasyonunu, quartz reaktörde ve yapay UVA ışık kaynağı kullanarak çalışmıştır. Heterojen kataliz olarak demir yüklü zeolit kullanılmıştır. Sıcaklık, pH, H₂O₂ dozu, katalizör miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu ve ışık şiddeti parametrelerinin renk giderim verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Optimum parametreler; sıcaklık 35 °C, pH çözeltinin kendi pH'ı 5.2, 15 mmol H₂O₂, 1 g/L katalizör miktarı bulunmuştur. Katalizörün kararlılığı ve tekrar kullanılabilirliği test edilmiştir. Toplam organik karbon değerleri ve renk giderim analiz sonuçları, mineralizasyon ve homojen foto-Fenton prosesleri ile karşılaştırılmıştır (Tekbaş et al., 2008).

Papi'c ve arkadaşları 2009, ayrı ayrı hazırlanmış, C.I. Reactive Yellow 3 (RY3), C.I. Reactive Blue 2 (RB2) ve C.I. Reactive Violet 2 (RV2) boyaalarının sulu çözeltilerinde homojen ve heterojen, Fenton ve UV/Fenton proseslerini çalışmıştır. Hidrojen peroksitin etkisini belirlemek için Fe⁺² ve Fe⁰ konsantrasyonları pH 3.0 te ve 23°C de çalışılmıştır. 100 mg/L çözelti için Fe⁺²/H₂O₂ = 0.5mM/20mM ve Fe⁰/H₂O₂ = 2mM/1mM. optimal şartlar belirlenmiştir. Yapılan çalışma, UV ışığı altında homojen Fenton prosesinin %78-84 arasında TOK gideriminin ve %95-100 arasında renk giderim verimi verdiğini göstermiştir (Papi'c et al., 2009).

5. MİNERALLER

5.1. ZEOLİT

5.1.1. Zeolit Tanımı

“Zeolit” doğal veya yapay, kristal yapılı, sulu alümino silikat bileşiklerine verilen genel isimdir. İlk olarak İsveçli minerolog Fredrick Cronstedt tarafından 1756 yılında bulunmuştur. Zeolit sözcüğü ise, ısıtıldığında kristallerinin yapısında bulunan suyun neden olduğu köpürmeden dolayı Yunanca "Kaynayan Taş" anlamına gelmektedir (Gottardi and Galli, 1985).

5.1.2. Zeolit Yapısı

Zeolitler, alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip sulu alüminyum silikatları olarak tanımlanır (Bhatia S., 1989).

Genel olarak hücre formülü (Bhatia S., 1989); $M_{n_x/n}^+ [(AlO_2)_x (SiO_2)_y]_z H_2O$

M_n^+ tek değerlikli bir katyondur. Alüminyum iyonlarının iskelet yapısına birleşimi dengeler. Diğer metal katyonları alüminasilikat iskeletinde fazla anyonikleri nötralize eder. y/x oranının değeri zeolit tipine göre değişim gösterir (Bhatia S., 1989).

Silikon ile en kolay yer değiştiren element alüminyumdur. Si/Al oranına göre zeolitler 3 gruba ayrılır:

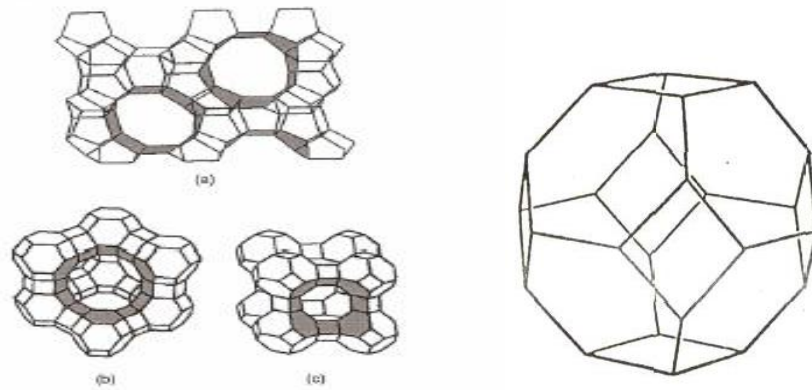
i) Si/Al oranı 5'ten küçük olanlar,

- ii) Si/Al oranı 5-10 arası olanlar,
- iii) Si/Al oranı 10'dan büyük olanlar.

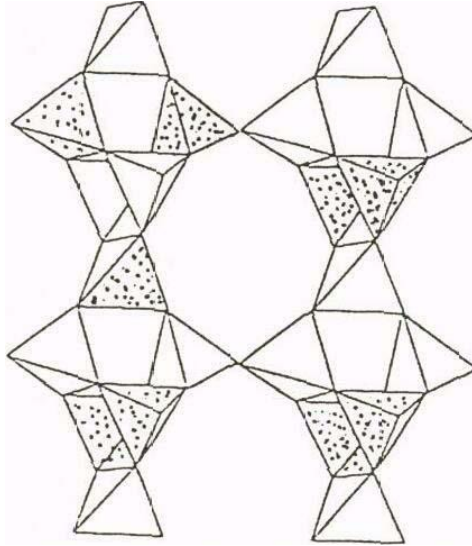
Zeolitlerin kristal yapıları en küçük yapı birimi olan $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ve $[\text{AlO}_4]^{3-}$ dörtyüzlülerden oluşmaktadır. Şekil 5.1.' de gösterildiği gibi SiO_4 ve AlO_4 dörtyüzlülerinde; ortada Si^{+4} veya Al^{+3} iyonu, köşelerde ise oksijen iyonları bulunur. Oksijen iyonu -2, silisyum iyonu +4 ve alüminyum iyonu +3 değerliğe sahip olduğundan, silika dörtyüzlüsü ele alındığında silisyum iyonu etrafındaki oksijen iyonlarından ancak -4 değerliğini karşılar. Bu durumda her oksijen iyonunun -1 değerliği kalacağından başka bir silisyum iyonu ile birleşebilir. Birleşme neticesinde zeolit, içinde kanallar bulunan bal peteği veya kafes görünümüne sahiptir. (Şekil 5.1). Alümina dörtyüzlüsü ele alındığında ise elektrik yükünün dengelenmesi ve kristal yapının oluşması için fazlalık bir artı yüke ihtiyaç vardır (Bhatia S., 1989).

Zeolitlerde çeşitli tabakaların bağlanmaları onların yapılarında pencere denilen gözenekleri meydana getirdiği gibi kanallar sisteminin de oluşmasına sebep olabilir. Bu boşluk sistemleri bir boyutta olabildiği gibi iki veya üç boyutta da olabilir (Şekil 5.2.).

Zeolit yapıları:



Şekil 5.1. Zeolitin morfolojik kafes yapısının görüntüsü (Bhatia S., 1989).



Şekil 5.2. Zeolit yapıyı oluşturan dörtyüzlülerin zincir bağlanmaları (Dyer A., 1988).

Zeolitler, büyük oranda boşluk ve kanal içermekte olup bu boşluk ve kanallarda su molekülleri bulundurulur. Bu su moleküllerinin, hem katyonlara hem de silikat yapısına sıkı bağlı olduğu zeolitlerde, kristal yapısında herhangi bir değişme olmaksızın, su kaybı yüksek sıcaklıklarda gerçekleşirken, büyük boşluklu bazı zeolitlerde yüzeye tutunan su, düşük sıcaklıklarda zeoliti terk eder. Dehidrasyon adı verilen bu işlem sonucunda zeolitin kristal yapısı bir, iki ve üç boyutlu kanallara ve çok geniş bir yüzey alanına sahip olur. Bu çalışmada zeolitin heterojen katalizlenmiş reaksiyonlara yatkınlığı özelliği kullanılmıştır. Heterojen katalizlenmiş bir reaksiyonda şekil seçici katalizörün seçiciliği gözenek büyüklüğüne veya gözenek yapısına bağlıdır. Katalizörün yapısı ne olursa olsun şekil seçici katalizörde gerekli olan, katalizör gözeneklerinde bulunan aktif bölgelerde reaksiyonun gerçekleşmesidir. Doğal zeolitlerin küçük gözenek boyu dağılımları ile katalitik reaksiyonlar için uygundur. Zeolitteki kanallardan geçebilecek büyüklükteki su (H_2O), amonyak (NH_3), civa buharı (Hg) vb. moleküller, susuzlaşmış kanal ve gözenek yüzeylerinde tutunur. Kanalları geçemeyecek büyüklükte çapa sahip moleküller ise zeolite giremezler. Bu sistem, kendi açıklıklarından daha küçük olan moleküllerin geçişini sağlamakta olup, literatürde “moleküler elek” adını almıştır (Kaya ve ark., 2006).



Şekil 5.3. Doğal Zeolit: Maden cevheri ve değişik tane boyutlu ürünler

Tablo 5.1. Zeolitin kimyasal yapısı (Altan ve ark., 1998).

Kimyasal Yapısı	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	H ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	Ti	Ag	N	B (ppm)
%	71.29	13,55	1,15	3,50	5,90	1,96	0,70	0,60	0,02	0,04	Yok	30

5.1.3. Ülkemizde ve Dünyada Zeolit

Zeolit, dünyada çeşitli ülkelerde 1960'lı yıllardan sonra ticari olarak üretilip pazarlanmaya başlamıştır. Dünya üretiminin yaklaşık % 60'ı Küba tarafından gerçekleştirilmektedir. Diğer önemli üreticiler Japonya, ABD, G.Afrika, Macaristan, Bulgaristan ve İtalya'dır. Ülkemizde ilk defa 70'li yıllarda ticari bir ürün ve endüstriyel hammadde olarak görülmeye başlanmıştır. Yapılan araştırmalarda belirlenen doğal zeolit minerali sayısı 40 olarak bildirilmiştir. Bunların içinde en bilinenleri; analsim, şabazit, klinoptilolit, eriyonit, ferrierite, heulandite, mordenit, stilbit ve filipsittir (Doğan H., 2003).

Ülkemizde, 1970'li yıllardan itibaren, özellikle Batı Anadolu ve Trakya'da yapılan çalışmalar ile geniş yayımlı çeşitli zeolit oluşumları ortaya konmuştur (Ayaz Z., 2004). Ülkemizde, doğal zeolitlerden en fazla klinoptilolit cevheri olduğu, doğal zeolit rezervinin yaklaşık 50 milyar ton olduğu bildirilmektedir (Esenli ve Özpeker, 1993). Ülkemizde, sektörde özellikle yüksek kalitedeki zeolit yataklarının bazılarının işletilmeye başlanması en önemli gelişmelerdendir. Türkiye'de doğal

Türkiye’de kısıtlı ölçülerde değişik kullanım amaçlı olarak zeolit madenciliği yapılmaktadır. Türkiye’de zeolit yatakları üzerine ilk araştırmalar 1971 yılında başlatılmıştır. Batı Anadolu Bölgesini kapsayan bu çalışmalarda sedimanter orijinli analsim ve klinoptilolit yatakları saptanmıştır. Türkiye’de bilinen zeolit yatakları ve yatağın ana zeolit minerali aşağıda verilmiştir:

1. Bahçecik, Gölpazarı, Göynük(Balıkesir):Analsim
2. Polatlı, Mülk – Oğlakçı(Ankara): Analsim
3. Bigadiç, Osmancı, Kıyastepe ve Kadıköy (Balıkesir): Klinoptilolit
4. Şaphane(Kütahya): Klinoptilolit
5. Hisarcık(Gediz): Klinoptilolit ve analsim
6. Yukarı Yonca ağaç (Emet): Klinoptilolit
7. Ege Bölgesi: Gördes, Urla, Kırkağaç ve Yağmurlu (Manisa): Klinoptilolit
8. Orta Anadolu (Kapadokya) Bölgesi: Eriyonit, Şabazit, Klinoptilolit ve Mordenit

5.1.4. Kullanım Alanları

Endüstriyel kullanımı önemli olan zeolit mineralleri bilim adamlarını yapay zeolit üretime üzerine araştırmaya itmiştir. 1948 yılında Union Carbide Corporation tarafından başlatılan çalışmalarla olumlu sonuçlar alınmış ve doğal zeolitlerden çok daha iyi özelliklere sahip ilk yapay zeolit kristali üretilmiştir. O zamandan günümüze endüstride kullanılan yaklaşık 150 tür zeolit yapay yolla elde edilmektedir.

Doğal zeolitler spesifik özelliklerinin sınırlı olması, daha düşük etkin pencereye ve daha düşük adsorplama kapasitelerine sahip olmaları nedenleriyle yapay zeolitlerle rekabet edememektedirler. Ancak doğal zeolitler yapaylara göre daha ucuz malzeme olmaları nedeni ile birim malzeme değerinin düşük olduğu alanlarda kullanılmaktadırlar (Köktürk U., 1995).

Doğal zeolitler, amonyuma (NH_4^+), ağır metal iyonlarına (Cu^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2} vb.), radyoaktif iyonlara (Sr^{+2} , Cs^+) karşı gösterdikleri özel seçicilik, asit ortamlardaki yüksek stabilite, moleküler elek özellikleri ve birim maliyetlerindeki ucuzluk (1/4 oranında) gibi nedenlerle sentetik zeolitlerin kullanımlarının uygun olmadığı proseslerde başarılı bir şekilde kullanılmaktadırlar (Ayaz Z., 2004).

Ticari olarak kullanıldığı bilinen beş çeşit zeolit belirlenmiştir. Bunlar: Klinoptilolit, kabazit, mordenit, erionit ve filipsittir (Ataman G., 1997).

Son yıllarda önemli bir endüstriyel hammadde durumuna gelen doğal zeolitlerin kullanım alanları: kirlilik kontrolü, enerji, tarım-hayvancılık, maden-metalürji ve diğer alanlar olmak üzere 5 ana bölümde toplanabilir (DPT, 2001).

5.2. BEYDELLİT

Beydellit, oktahedral katmanında esas olarak alüminyum içeren bir dioktaedral smektit mineralidir. Beydellit ilk kez 1925 yılında Larsen ve Wherry tarafından Beidell (Colorado) bölgesinde tanımlanmıştır (Weir ve Greene-Kelly, 1962). Daha sonra, Nagelschmidt (1938), Grim ve Rowlands (1942), Greene-Kelly (1957), Weir ve Greene-Kelly (1962) tarafından beydellitin değişik özellikleri (optik, DTA, XRD, SEM vb.) incelenmiş ve oluşumu üzerinde çalışılmıştır. Bentonit yatakları içindeki beydellit oluşumu ile ilgili araştırmalar ise, Anderson ve Reynolds (1966), Nadeau ve diğ. (1985), Post (1995) ve Post ve diğ. (1997) gibi araştırmacılar tarafından yapılmıştır (The American Mineralogist, 1962).

Ülkemizde miyosen yaşlı volkanik kayalar içinde bulunan Ayvacık (Çanakkale) bentonit yataklarında beydellit oluşumu daha önce yapılan çalışmalarda incelenmiştir. Bu çalışmalara göre bölgedeki volkanik kayalar başlıca bol kırıklı andezit, trakiandezit ve çok gözenekli türlerden meydana geldiği gözlenmiştir. Bölgede; hidrotermal sıvılar kırık sistemleri boyunca yükselerek volkanik kayaları bentonitleştirmiştir. Beydellit minerali, bentonitleşme arasında özellikle andezitik kayalardaki plajyoklasların ve camı türlerin alterasyon ürünü olarak meydana

geldiği saptanmıştır (Çoban F., 1999). Beydellit mineralinin özellikleri (www.mindat.org./min, www.mineralienatlas.de);

Kimyasal formülü :	$\text{Na}_{0.3}\text{Al}_2(\text{Si}.\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$
Molekül Ağırlığı :	389.27gmol^{-1}
Yoğunluk :	2-2.3 (ortalama:2.15) gcm^{-3}
Eksen oran :	a:b:c = 0.576 : 1 : 1.959
Kristal Sistem :	Monoklinik
Hücre boyutları :	$a = 5.17\text{\AA}$, $b = 8.97\text{\AA}$, $c = 17.57\text{\AA}$ $\beta = 90^\circ$
Sertlik :	1-2 (talk ile jibs arasında)
Parlaklık :	Mat
Renk :	Beyaz, gri, açık sarı, kahverengimsi, kırmızımsı
Çizgi rengi :	Beyaz

5.2.1. Kullanım Alanları

Deneyisel çalışmalarda kullanılan beydellite minerali Doğu Karadeniz bölgesinde yer alan kil yataklarından temin edilmiştir. Beydellitin minerolojik özelliklerini ve beraberinde bulunan gang mineralleri tespit için XRD analizi yapılmıştır. XRD den elde edilen sonuçlara göre örneğimiz beydellit mineralinden oluştuğu gözlenmiştir. Öncel 2007, tarafından bahsedildiği gibi Beydellit üzerinde son derece uygun absorpsiyon alanları mevcuttur ve metal iyonlarının tutunması için idealdir (Oncel M.S., 2007).

Tablo 5.2'.de beydellitin XRF analizi sonucunda elde edilen başlıca kimyasal bileşimi verilmiştir.

Tablo 5.2. Beydellitin başlıca kimyasal bileşimi (Oncel M.S., 2007).

Başlıca Oksitler	Bileşenler (%)
SiO ₂	58.08
Al ₂ O ₃	29.92
MgO	5.48
Fe ₂ O ₃	2.96
Na ₂ O	1.85
As ₂ O ₃	0.003
BaO	0.129
Br	0.002
CaO	0.633
Cl	0.044
K ₂ O	0.225
MnO ₂	0.008
P ₂ O ₅	0.109
PbO	0.002
Rb	0.001
SO ₃	0.09
SrO	0.045
TiO ₂	0.224
Y ₂ O ₃	0.002
ZnO	0.157
ZrO ₂	0.035

6. MATERİYAL ve METOD

6.1. Deneysel Çalışma

İlaç endüstrisinde kullanılan antibiyotik aktif maddesi Enrofloksasin'in, sentetik olarak sulu çözeltisinin Fe^{+3} ve Fe^{+2} iyonları ve bu iyonlarla modifiye edilmiş beydellit ($\text{Fe}^{+2} - \text{B}$), zeolit ($\text{Fe}^{3+} - \text{Z}$) ve H_2O_2 varlığında heterojen foto-Fenton oksidasyon prosesiyle ve ZnO (sigma), TiO_2 (P-25) katalizörleri kullanılarak fotokatalitik oksidasyon prosesiyle giderim verimi çalışılmıştır. Aynı zamanda Fe iyonlarının mineral üzerine yüklü miktar kadar çözeltiye katılarak gerçekleştirilen homojen proses ile karşılaştırmalı olarak giderim verimi belirlenmiştir.

Enerji verimliliğinden yararlanmak için öncelikle güneş enerjisi spektrumunda yer alan (Tablo 6.1.) ve UVA dalga boyunda ışıma yapan lambalar kullanılmış ve UVC dalga boyunda ışıma yapan lambalar kullanılarak kıyaslama yapılmıştır.

Tablo 6.1. Yeryüzü dışında var olan güneş ışığı bağıl spektral dağılımı (E_{ex}) için fotokimyasal olarak 400nm dalga boyu altında geçerli dalga boyu aralığı (VanLoon and Duffy, 2000)

Dalga boyu aralığı	$E_{\text{ex}}=1367\text{Wm}^{-2}$ bağıntısına göre ölçülen bağıl değerler (Ryer A.D., 1997)
315-400 (UV-A)	7%
280-315 (UV-B)	1.5 %
< 280	0.5%*

*Bu dalga boyu yeryüzüne ulaşmamaktadır.

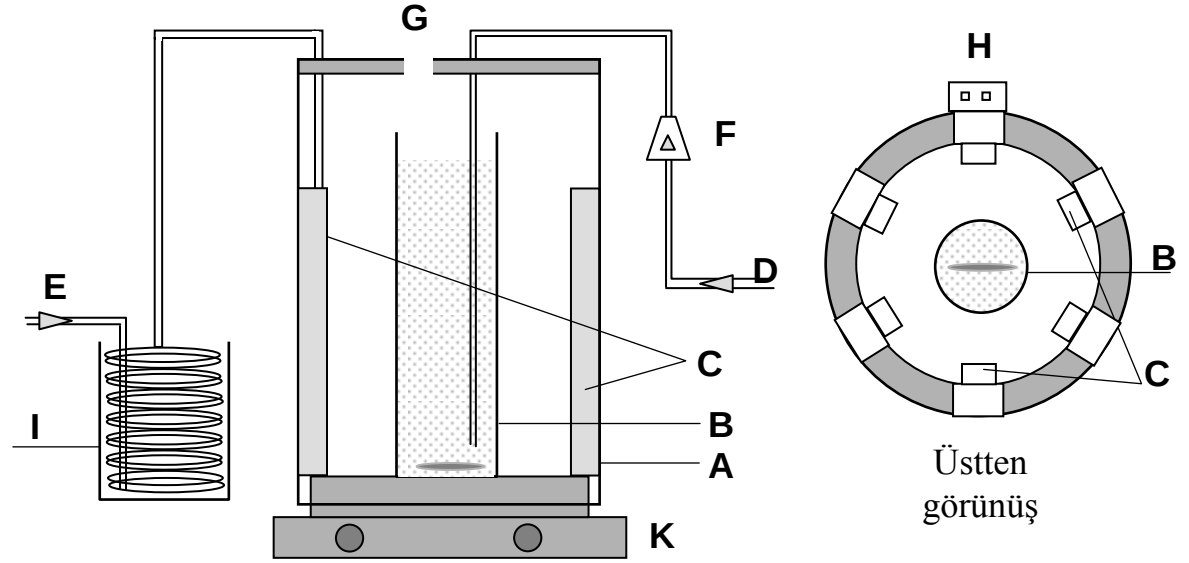
6.2. Deneylerde Kullanılan Materyaller

Bu çalışmada fotoreaktör, Enrofloksasin çözeltisi, katalizör (iyon yüklü beydellit/zeolit, ZnO ve TiO₂) ve gerekli olan kimyasal maddeler ile gerekli analitik ölçüm cihazları kullanılmıştır.

6.2.1. Fotoreaktör ve Deney Düzeneği

Deneysel aşamalarda 500mL kapasiteli kesikli tip kuartz reaktör sistemi kullanılmıştır. Kesikli kuartz tip reaktör ve UV lamba sistemi Şekil 6.1.'de gösterilmektedir. Kuartz reaktör 33cm boyunda ve 4.6cm çapındadır. Reaktördeki karışım manyetik karıştırıcı vasıtasıyla sağlanmıştır. Proseste kullanılan UV lamba sistemi pleksi malzemeden yapılmış silindir şeklinde olup yüksekliği 33.5cm ve çapı 14.3cm'dir. İç yüzeyi alüminyum folyo ile kaplanmış olup, eşit aralıklarla heksagonal olarak maksimum 6 UV lambası konulmasına ve lamba tipinin değiştirilmesine olanak tanımaktadır. Bu çalışmada kullanılan reaktörün Şekil 7.1.'de şematik gösterimi verilmiştir.

Fotokatalitik deneylerde, reaktördeki işlem süresince, zamana bağlı olarak lambadan ortaya çıkacak ısı etkisi soğutma yapılarak azaltılmıştır. Bu amaçla, reaktörle lambalar arasında soğuk hava sağlanarak çözelti sıcaklığı sabit tutulmuştur.



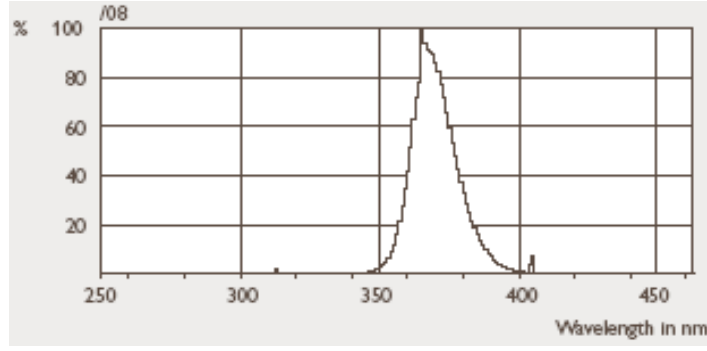
A: Lamba düzeneği
 B: Kuartz reaktör
 C: UV Lamba
 D: Hava girişi
 E: Soğutucuya hava girişi

F: Debimetre
 G: Numune alma noktası
 H: Açma-Kapama anahtarı
 I: Soğutma kabı
 K: Manyetik karıştırıcı

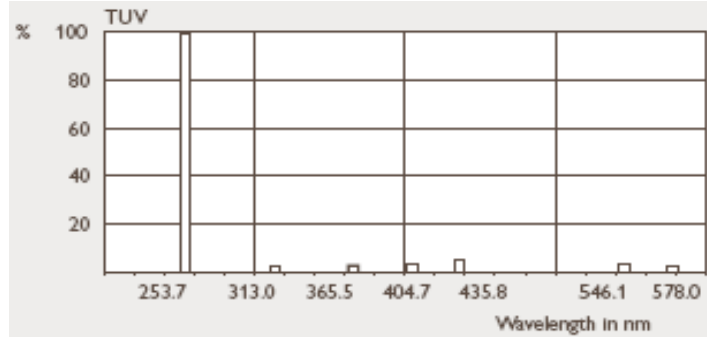
Şekil 6.1. Yarı İletken ve Mineraller Kullanılarak Gerçekleştirilen Fotokatalitik Oksidasyon Prosesinde Kullanılan Reaktör Sisteminin Şematik Gösterimi

Işık kaynağı olarak farklı dalga boylarına sahip iki farklı UV lamba seti (UVC, UVA) kullanılmıştır. 6 adet 8W 'lık bu lambaların hepsinin uzunluğu 21.2 cm ve çapları 15 mm'dir.

UV lambaların üreticisi (Philips) nin öngördüğü dalga boyu spektral dağılımları her bir lamba tipi için (UVA, UVC) Şekil 6.2.'de verilmiştir.



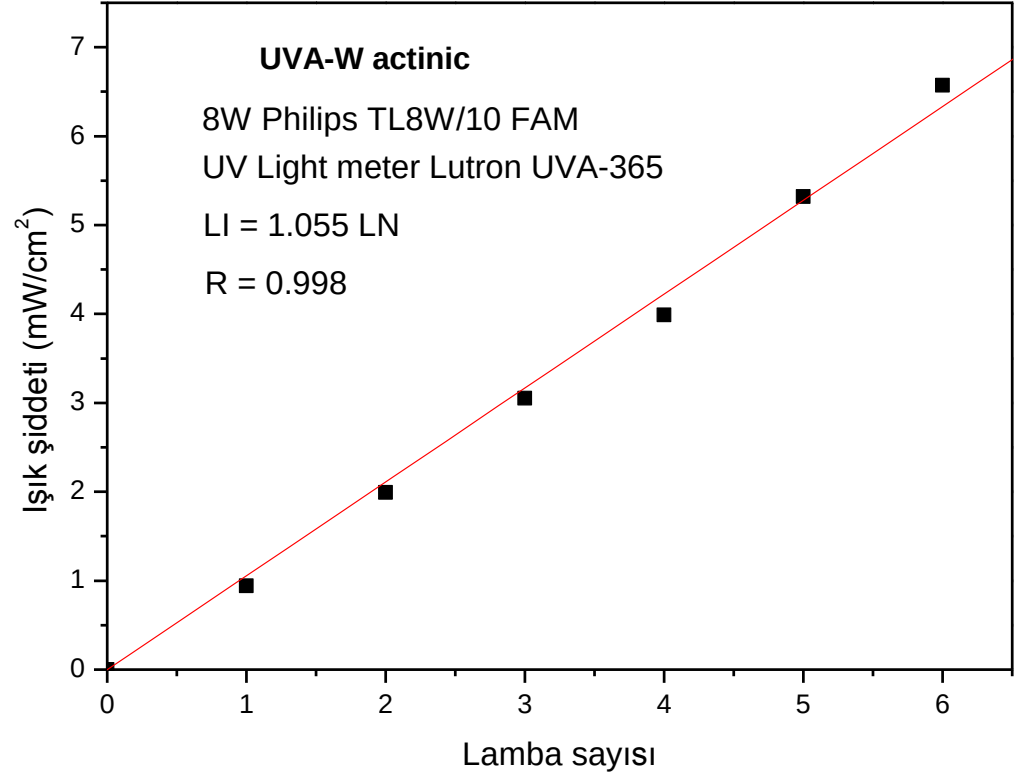
(A) UVA



(B) UVC

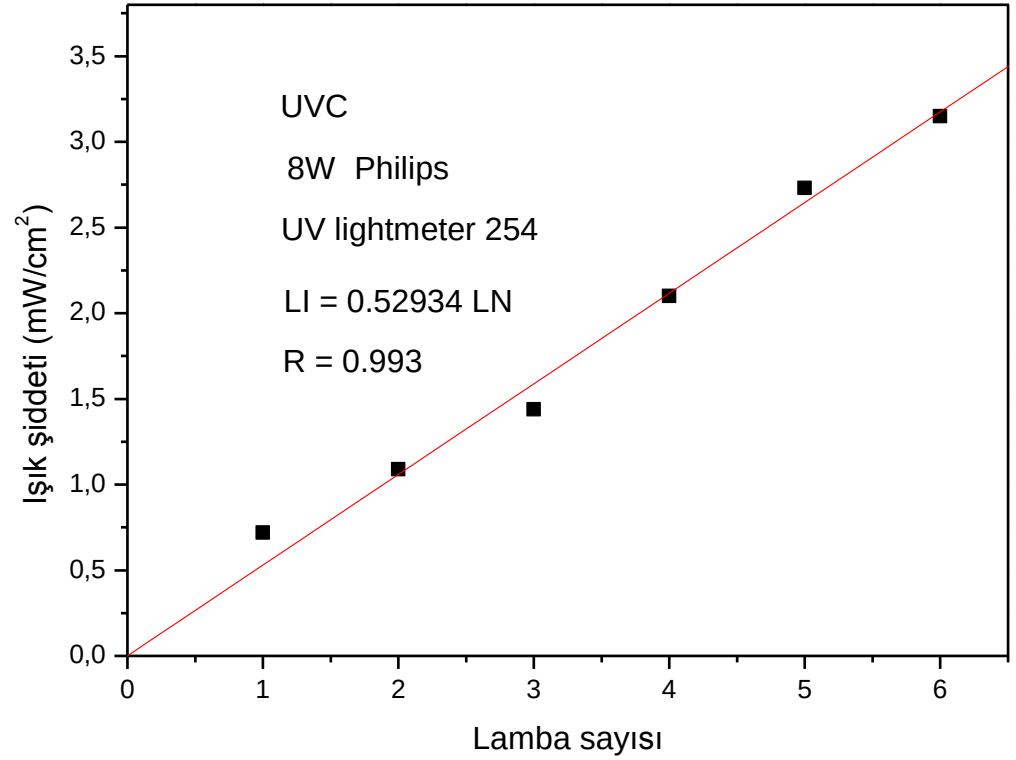
Şekil 6.2. (A) UVA, (B) UVC Dalga Boyu Dağılım Spektrumları

UVA ve UVC lambaların ışık şiddetleri sırasıyla UV light meter Lutron UVA-365 ve UVC-254 sensör ve cihazlarıyla kuartz reaktör içinde ölçülmüştür. Ölçüm için lambalar sırasıyla yakılmış ve her bir lamba sayısı için; sensör lambalara yöneltilerek ve alınan ölçümlerin ortalaması alınarak bir değer bulunmuş ve bu değerler lamba sayısı-ışık şiddeti arasında bir kalibrasyon grafiği için kullanılmıştır. Grafikler Şekil 6.3. ve Şekil 6.4.' de gösterilmektedir.



Şekil 6.3. UVA lambalarının UV light meter ile ölçülen ışık şiddetlerine göre lamba sayısı-ışık şiddeti kalibrasyon grafiği

365nm dalga boyunda ışık yayan (UVA) model TL 8W/10 FAM toplam ışık şiddeti 6.33 mW/cm² dir.



Şekil 6.4. UVC lambalarının UV light meter ile ölçülen ışık şiddetlerine göre lamba sayısı-ışık şiddeti kalibrasyon grafiği

254nm dalga boyunda (UV C) ışık yayan Philips TUV 8W FAM toplam ışık şiddeti 3.17mW/cm²'dir.

6.2.2. Katalizör Hazırlanması ve Karakterizasyonu

6.2.2.1. Zeolit

Deneyisel çalışmalarda Balıkesir-Bigadiç bölgesinden alınmış doğal mineral olan zeolit havanda dövülerek ufalanmış ve elek analizine tabi tutularak istenilen tane boyutuna getirilmiştir. Başka bir işlem yapılmadan demir(III) çözeltisi ile adsorpsiyon prosesine tabi tutularak, zeolite bu iyon yüklenmiştir. Doğal zeolit mineral yapısı başlıca clinoptilolite (80%) ten oluşmaktadır. Safsızlıklar quartz-silica

(10%), feldspar (4%), kuartz-opal (3%), ve kalıntı kil minerallerinden (3%) ibarettir. Tablo 6.2. ve Tablo 6.3.'de zeolitin yapısal analizi için alınmış veriler bulunmaktadır (Kara and Bektas, 2004).

Tablo 6.2. Ham Clinoptilolite için fiziksel parametreler.

Parametreler	Ham Clinoptilolit
Yüzey Alanı (m^2/g)	15.36
Gözenek Çapı (μm)	0.0170
Mikro-gözenek Hacmi (mL/g)	0.2388

Tablo 6.3. Ham Clinoptilolite' in kimyasal bileşimi.

Oksitler(%)	Ham Zeolite
SiO ₂	80.20
Al ₂ O ₃	11.20
FeO	1.79
MgO	0.79
CaO	3.46
Na ₂ O	0.20
K ₂ O	2.36

6.2.2.1.1. Demir Yüklü Zeolit Katalizörünün Hazırlanması

10g zeolit (tane boyutu 40–80 mesh) 100mL 0.02M'lık (1 litre çözelti içinde 1000 mg Fe⁺³ iyonuna denk gelen konsantrasyon) Fe(NO₃)₃.9H₂O çözeltisi içine koyulmuştur. Hazırlanan numune 250mL'lik erlenle çalkalayıcı cihazında 60°C'de ve 175 rpm devirle 1 er saatten 6 kez çalkanarak toplam 6 saat çalkalanmıştır. Her 1 saat sonunda çözelti çökelmeye bırakılmış, çökeltme işleminden sonra karışan zeolitli demir çözeltisi filtrasyon işlemine tabi tutulmuş ve ayrılan demir yüklü zeolit saf su

ile yıkanmış ve etüvde 105°C sıcaklığında kurutulmuştur. Her 1 saatten sonra bu işlem 6 saat tamamlanana kadar devam etmiş ve işleme hazır hale getirilmiştir.

İşlemler sonrasında demir iyonu konsantrasyonu ölçülmüş ve aşağıdaki eşitlik kullanılarak yükleme kapasitesi hesaplanmıştır, hesaplanan değerler Tablo 6.4.' de verilmiştir. 6 saat süre sonunda yükleme kapasitesinin 36.98 mg Fe³⁺/g zeolit olduğu görülmüştür.

$$q_t = \frac{(C_o - C_t) \times V}{M} \quad (6.1.)$$

C_o= Fe⁺³ ün başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_t= Yükleme sonrasında Fe⁺³ konsantrasyonu (mg/L)

M= Kullanılan zeolit miktarı (g)

V= Çözelti hacmi (L)

q_t= Yükleme kapasitesi (mg/g)

Tablo 6.4. Zeolit üzerine yüklenen Fe⁺³ konsantrasyonu

Zaman (dak)	Mg Fe ³⁺ /g Zeolit
1	7.04
2	15.23
3	22.03
4	28.19
5	32.55
6	36.98

6.2.2.2. Beydellit

Deneyisel çalışmalarda kullanılan Beydellite minerali ülkemizde doğal olarak bulunan bir mineraldir ve Doğu Karadeniz bölgesinde yer alan kil yataklarından temin edilmiştir.

6.2.2.2.1. Demir Yüklü Beydellit Katalizörünün Hazırlanması

Beydellit minerali (tane boyutu 40–80 mesh) boyutuna ufalanmış, yıkanarak ve kurutularak kullanıma hazır hale getirilmiştir. 10 g Beydellit minerali Fe^{+2} yüklemesi için 100mL 0.02M'lık $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1 litre çözelti içinde yaklaşık 1000 mg Fe^{+2} iyonuna denk gelen konsantrasyon) çözeltileri içerisine konulmuştur ve bu hazırlanan numuneler 250mL'lik erlen ile çalkalayıcı cihazında 60°C'de 1 er saatten 6 kez çalkanarak toplam 6 saat çalkalanmıştır. Her 1 saat sonunda çözelti çökelmeye bırakılmış, çökeltme işleminden sonra karışan beydelliti demir çözeltisi filtrasyon işlemine tabi tutulmuş ve ayrılan demir yüklü beydellit saf su ile yıkanmış ve etüvde 105°C sıcaklığında kurutulmuş ve her 1 saatten sonra bu işlem 6 saat tamamlanana kadar devam etmiştir. Ve sonra da işleme hazır hale getirilmiştir.

İşlemler sonrasında demir iyonu konsantrasyonu ölçülmüş ve yine Eşitlik (6.1.) kullanılarak yükleme kapasitesi hesaplanmıştır. Çözeltide kalan konsantrasyon ölçümleri Fe^{+2} iyonları için FAAS (alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre) cihazında ölçülmüştür. Her bir iyon için yapılan yüklemeler Tablo 6.5.' te verilmiştir. 6 saat süre sonunda yükleme kapasitesinin Fe^{+2} için 50.44 mg Fe^{+2} /g beydellit olduğu görülmüştür.

Tablo 6.5. Beydellit üzerine yüklenen Fe^{+2} konsantrasyonu

Zaman (saat)	mg Fe^{+2} / g Beydellit
1	9.74
2	18
3	26.14
4	33.85
5	42.17
6	50.44

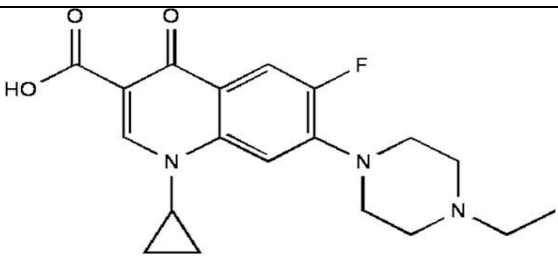
6.2.2.3. Yarı İletken Fotokatalizörler

Deneyisel aşamalarda fotokatalizör olarak ortalama tanecik boyutu 21 nm, yüzey alanı BET $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ olan Degussa TiO_2 P-25 (Data Fact Sheet, Degussa) ve tane boyutu $< 1 \mu$, yüzey alanı BET $9 \text{ m}^2/\text{g}$ olan Sigma Aldrich ZnO (Data Fact Sheet, Sigma), firmalarından alındığı gibi kullanılmıştır.

6.2.3. Enrofloksasin

Enrofloksasin hakkında genel bilgiler Bölüm 3.4' te verilmiştir.

Tablo 6.6. Enrofloksasin' in kimyasal yapısı

Antibiyotik Adı	Kimyasal Yapısı	Molekül Ağırlığı
Enrofloksasin		359.39

6.2.4. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler

Deneyisel sırasında optimum şartları sağlamak amacıyla Merck H_2O_2 (%30) kullanılmıştır.

6.2.5. Kullanılan Analitik Cihazlar ve Diğer Ekipmanlar

Deneylerde farklı aşamalarda çeşitli amaçlar için kullanılan diğer ekipmanlar aşağıda sunulmaktadır.

HPLC (Thermo Lab Alliance, Esence System)

Atomik Absorpsiyon spektrofotometre 1100 (Perkin Emler)

UV light meter Lutron UVA-365 ve UVC-254

TOK Ölçüm Cihazı (Hach-Lange IL 550)

pH Metre (WTW P4 multi line)

Hassas Terazı (Ohaus)

Saf su cihazı (milipore)

Santrifüj (Hettich EBA 20)

Manyetik Karıştırıcı (IKA-RCT)

6.3. Deneysel Metod

Çalışmada gerçekleştirilen deneysel aşamaların amacı, yarı iletken ve mineraller kullanılarak gerçekleşen fotokatalitik oksidasyon prosesiyle antibiyotiğin parçalanması ile gideriminin yapılmasıdır ve mineralizasyonun gerçekleştirilmesidir.

Yarı iletken ve mineraller kullanılarak gerçekleşen fotokatalitik oksidasyon deneylerinde Şekil 6.1.' de gösterilen sistem kullanılarak 100 mg/L konsantrasyonunda, 500mL Enrofloksasin çözeltisi hazırlanmış ve kuartz reaktöre konulmuştur.

Fotokatalitik fenton oksidasyonu için; Belli miktarda katalizör katıldıktan sonra katalizör yüzeyi ile sıvı faz arasında fiziksel adsorpsiyon dengesinin oluşması için süspansiyon karanlıkta 2 dk. karıştırılmış ve hemen ardından 5 mL numune alınmasıyla, belli konsantrasyonda H₂O₂ çözeltisi konularak, lambalar açılmış ve reaksiyon başlatılmıştır.

Fotokatalitik yarı iletken oksidasyonu için; Belli miktarda katalizör katıldıktan sonra katalizör yüzeyi ile sıvı faz arasında fiziksel adsorpsiyon dengesinin oluşması için süspansiyon karanlıkta 2 dk. karıştırılmış ve hemen ardından 5 mL numune alınarak, lambalar açılmış ve reaksiyon başlatılmıştır.

90 dk.'lık deney süresince her 15 dk.'da alınan 5mL'lik numunelerdeki süspansiyonlardan katalizörü ayırmak için numuneler 5000 rpm'de 5 dk santrifüjlenmiştir. Katalizörden ayrılan sıvı faz 0.45µm lik filtrelerle filtrasyona tabi tutularak süzölmüş ve başka bir numune kabına aktarılmıştır, numuneler anlık analiz edilmişlerdir. Ayrıca oksidasyon prosesinde yapılan deneylerde alınan numunelerin pH ve sıcaklık ölçümleri pH metre vasıtasıyla anlık ölçülmüştür.

6.4. Analiz Metodu

Deneylerde alınan numunelerdeki antibiyotik konsantrasyonlarının saptanması amacıyla; Zhejiang Xinhua Pharmaceutical Co.Ltd. marka, NA00N090802-B Batch numaralı Enrofloksasin standardından 0-100 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarda standartlar hazırlanmıştır. Şekil 6.5.'de 50 mg/L konsantrasyonunda Enrofloksasin standardının HPLC kromatogramı gösterilmektedir.

Şekil 6.6. 'da Enrofloksasin konsantrasyonlarını belirlemek için bilinen antibiyotik konsantrasyonlarına karşılık gelen pik alanı değerlerine göre kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Çizilen kalibrasyon grafiğinden yararlanılarak konsantrasyon değerleri hesaplanmıştır. Bu konsantrasyon değerlerinden yararlanılıp antibiyotik giderim verimleri aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır.

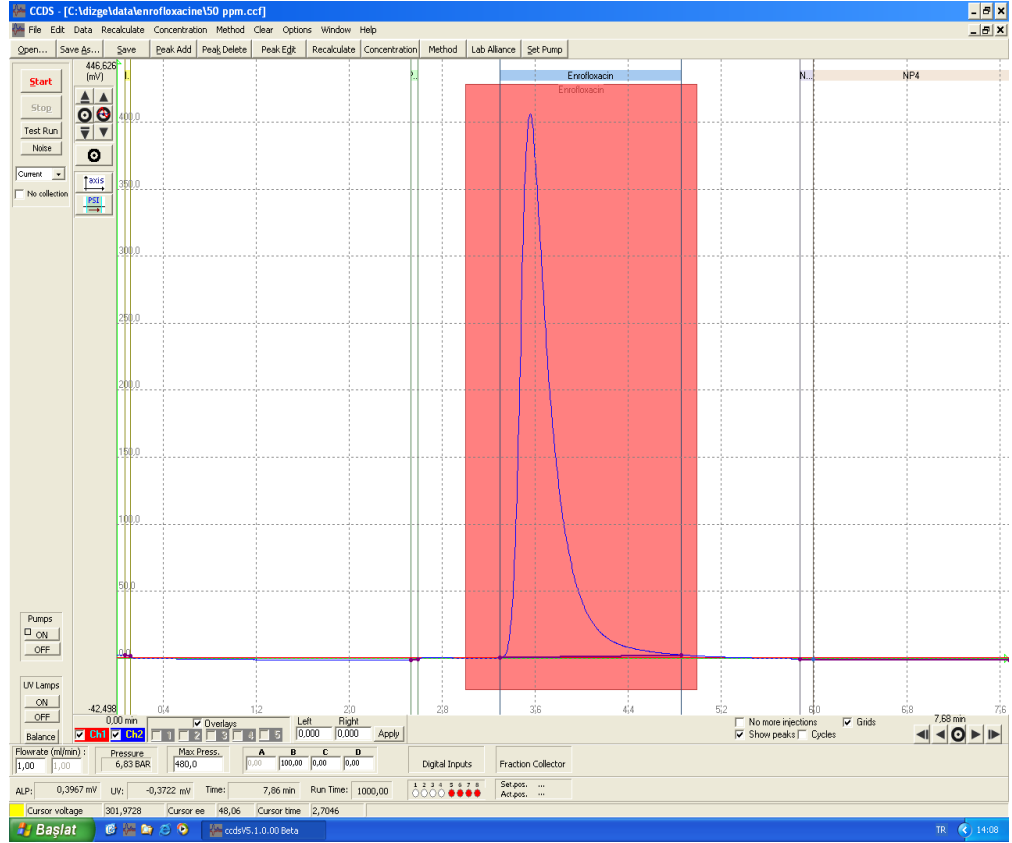
$$GV = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (6.2.)$$

Burada;

GV = giderim verimi (%),

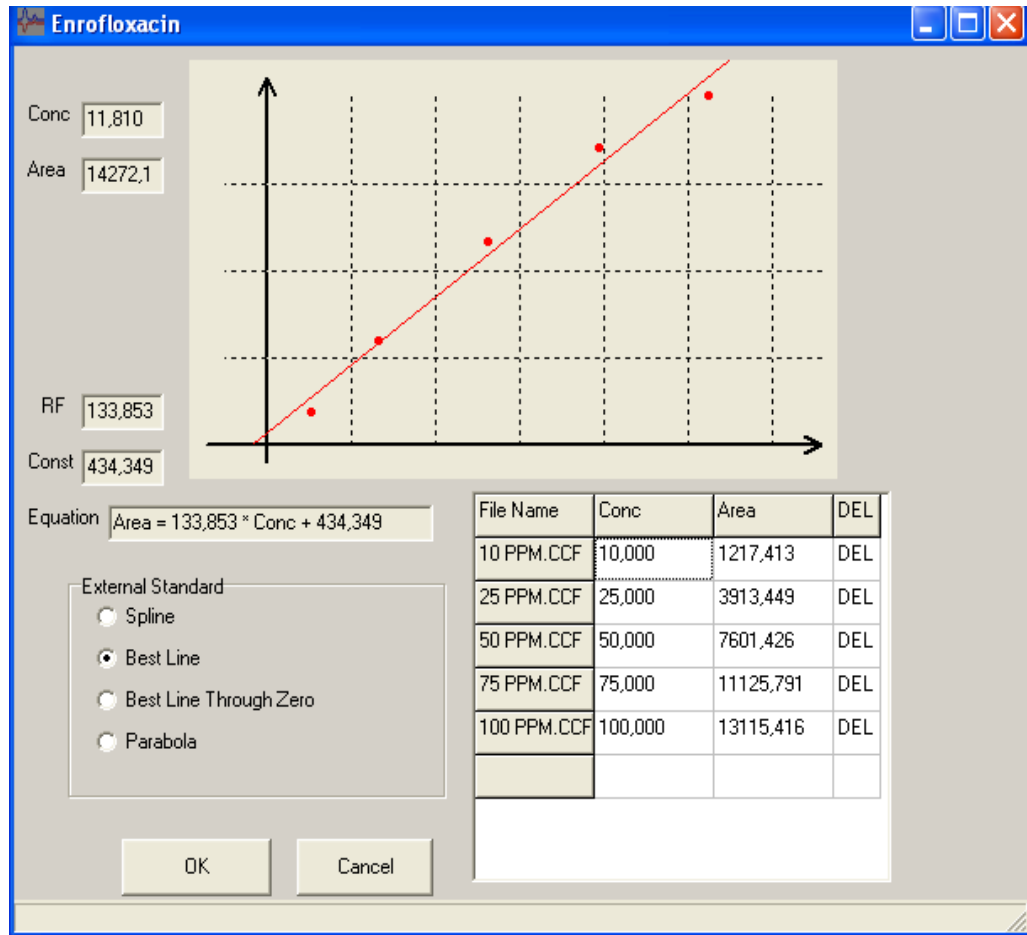
C₀ = başlangıç antibiyotik konsantrasyonu (mg/L),

C_t = t anındaki antibiyotik konsantrasyonu (mg/L) dur.



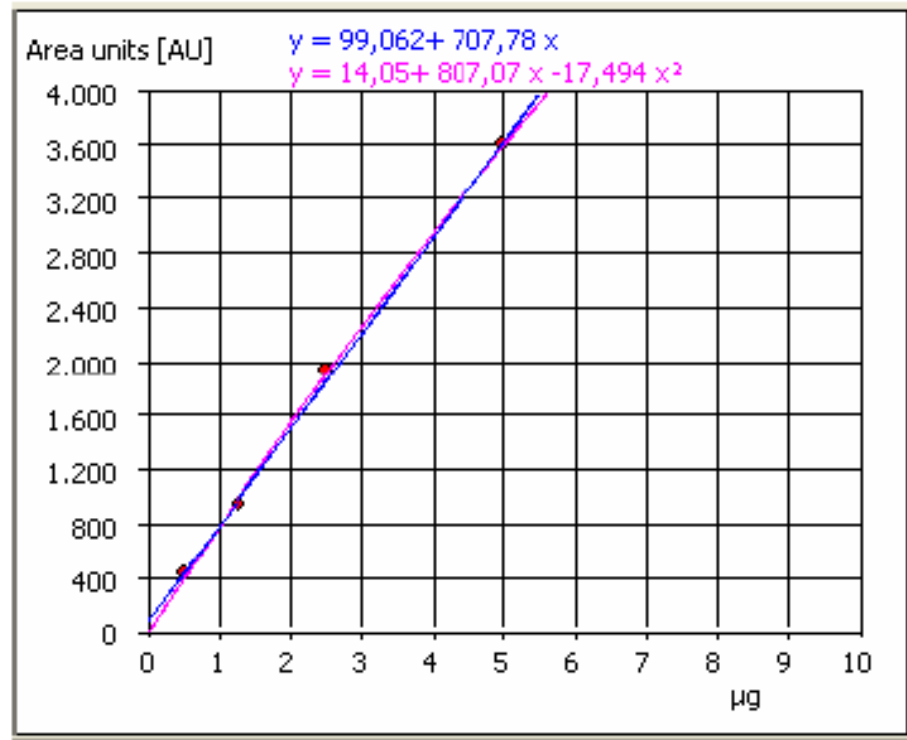
Şekil 6.5. Enrofloksasin standardının 50 mg/L konsantrasyonundaki HPLC kromatogramı

HPLC'deki Enrofloksasin analizlerinde kolon olarak Microsorb MV 100-5 C18, 10 μ m, 4,6x250 mm kullanılmıştır. Mobil faz (Hareketli faz) olarak pH 2,3 tamponu (2.74 mL H₃PO₄, 1L' ye distile su ile seyreltildi ve karışımın pH'ı trietilamin ile 2,3' e ayarlandı.):metanol çözeltisi 70:30 oranında hazırlanmıştır. Mobil faz akış hızı 1 mL/dk. , dedektör dalga boyu 280 nm'dir. Numune enjeksiyon miktarı 20 μ L' dir.

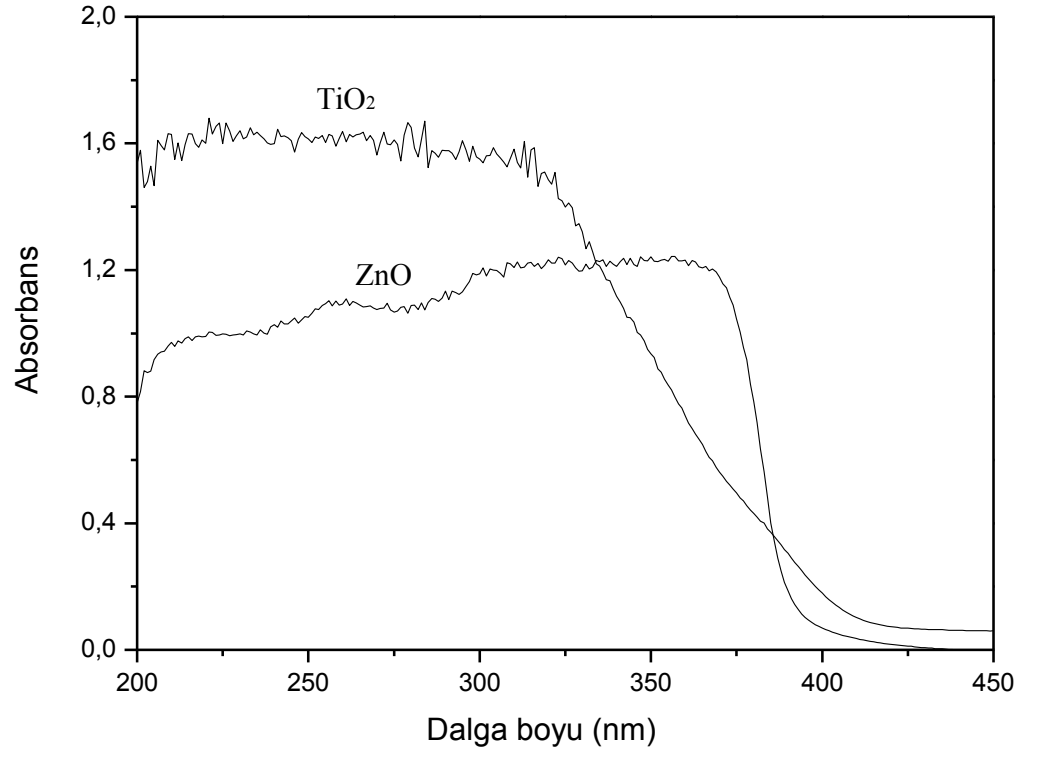


Şekil 6.6. Enrofloksasin için HPLC’ de belirlenen pik alanı – konsantrasyon kalibrasyon grafiği

Ayrıca antibiyotik giderimi yanında oluşan yan ürünlerle beraber bütün organik maddelerin giderimi TOK (Toplam Organik Karbon) analiz cihazında 800°C sıcaklıkta karbondioksit (NDIR) detektöründe otomatik numune şırıngalama sistemi ile 50µL ‘er numune 3 tekrar yapılarak analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarını konsantrasyon olarak vermek için Şekil 6.7. ’de gösterilen TOK kalibrasyon grafiği kullanılmıştır.



Şekil 6.7. TOK Kalibrasyon Grafiği



Şekil.6.8. TiO_2 ve ZnO yarı iletken tozlarının diffuse absorbans spektrumu (Akyol and Bayramoglu, 2008).

7. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada, Enrofloksasin'in sentetik olarak sulu çözeltisinin Fe^{3+} Zeolit ve Fe^{2+} Beydellit katalizi eşliğinde ve H_2O_2 varlığında UVA ışığı altında heterojen foto Fenton oksidasyonu ile giderim verimi araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda antibiyotik konsantrasyonu 100 mg/L, katalizör konsantrasyonu 1 g/L, hidrojen peroksit(H_2O_2) konsantrasyonu 15 mmol ve sıcaklık 35 °C optimum şartlar olarak alınmıştır (Güvenç S., 2009; Tekbaş M., 2007; Onur M., 2007).

Daha sonra ZnO ve TiO_2 katalizörleri eşliğinde UVA ışığı altında heterojen fotokatalitik oksidasyonu ile giderim verimi çalışılmıştır. Yapılan çalışmalarda antibiyotik konsantrasyonu 100 mg/L, katalizör konsantrasyonu 1 g/L, sıcaklık 30 °C optimum şartlar olarak alınmıştır (Arslan H., 2007; Akyol A., 2010).

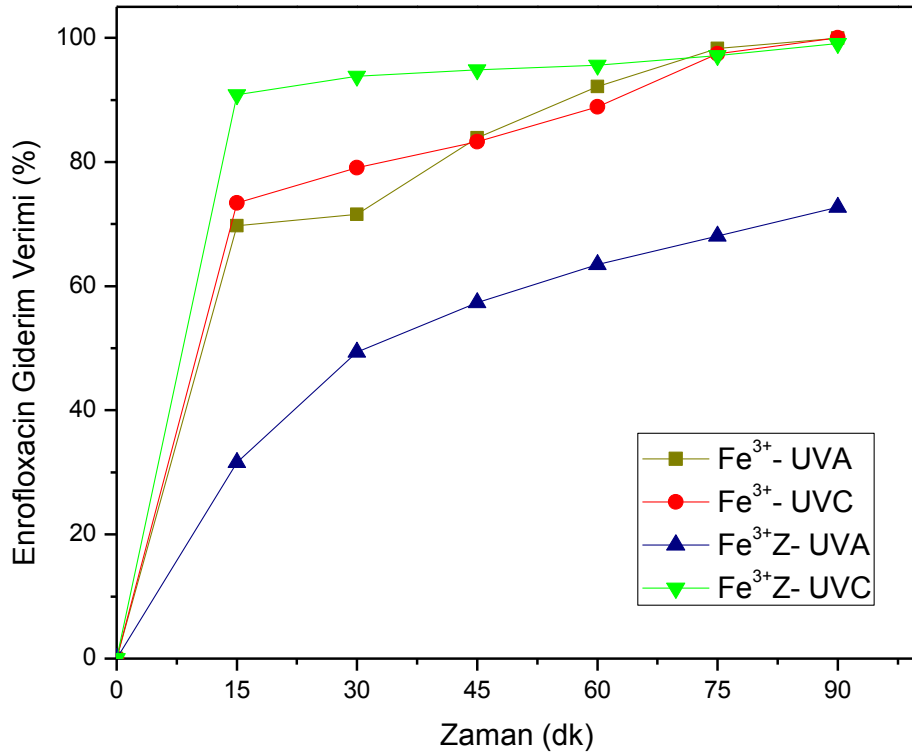
Fe^{3+} Zeolit ve Fe^{2+} Beydellit' in kullanıldığı heterojen foto Fenton prosesi dışında mineral yüklü olmadan Fe^{3+} ve Fe^{2+} 'nin sulu çözeltide çözünmüş olarak bulunduğu homojen foto Fenton prosesi, Zeolit ve Beydellit üzerinde yüklü miktarlar kadar çözeltiye doğrudan katılarak UVA ışığı altında giderim verimi araştırılmıştır. Böylece heterojen ve homojen prosesleri UVA ışığı varlığında kıyaslanmıştır. Aynı prosesler her iki katalizör türünde de (yarı iletken ve mineral) UVC ışığı altında da incelenmiştir.

Bu çalışmalar incelenerek elde edilen sonuçlar doğrultusunda prosesin giderim verimleri grafiksel olarak gösterilmiştir.

Ayrıca TOK analizi ile antibiyotik çözeltisinin mineralizasyonu araştırılmıştır.

7.1. Fe^{3+} Yüklü Zeolit ile Heterojen ve Fe^{3+} Sulu Çözeltisi ile Homojen Foto Fenton Prosesinin Karşılaştırılması

Şekil 7.1.' de Fe^{3+} iyonunun Zeolit minerali üzerinde yüklü olarak heterojen ve ayrıca sulu çözelti içinde ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) homojen olarak UVA ve UVC dalga boyunda giderim verimleri karşılaştırıldığında; Fe^{3+} -Z katalizinin UVA dalga boyunda en düşük verimi verdiği, aynı katalizin UVC ortamında yaklaşık %99 giderim verdiği görülmektedir. Homojen proseslerde ise hemen hemen %100 giderimin gerçekleştiği ancak UVA ortamda UVC ortamına göre başlangıçta daha yavaş bir giderimin gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 7.1. Fe^{3+} - Z heterojen ve Fe^{3+} homojen katalizörlerinin UVA ve UVC ortamında giderim verimlerinin karşılaştırılması.

(500 mL, 100 mg/L Enrofloksasin, 1 g/L Fe^{3+} - Z, 51.4 mg/L Fe^{3+} ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), 15 mmol H_2O_2 , 35°C)

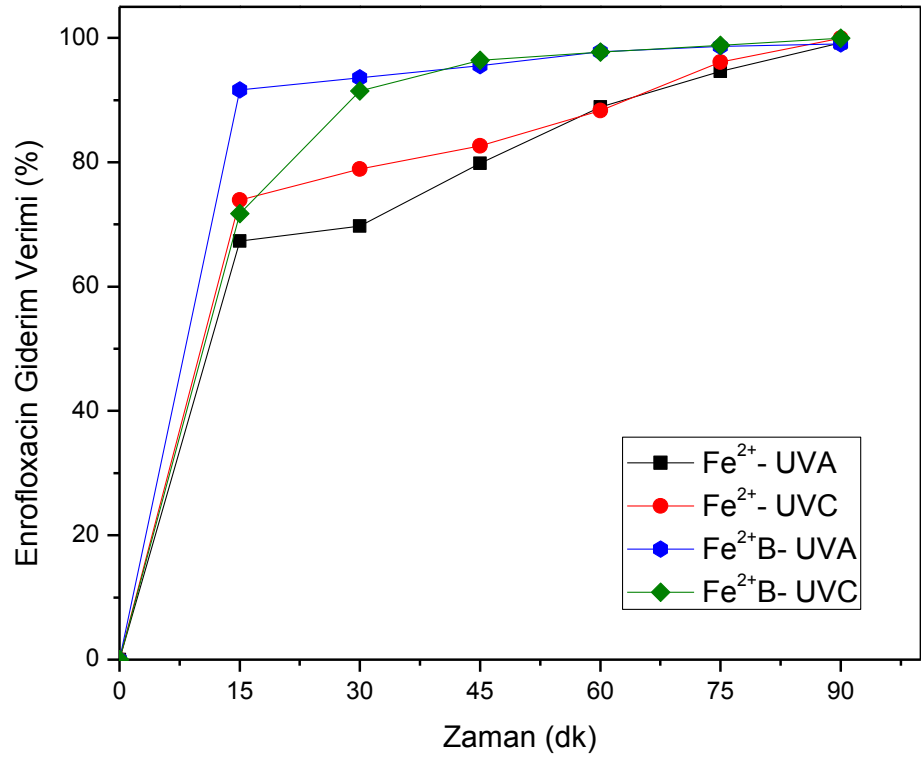
UVC dalga boyunun enerjisinin UVA dalga boyuna göre daha yüksek olması nedeniyle bu dalga boyunda daha yüksek verim elde edilmesi beklenen bir sonuçtur ama UVA dalga boyu güneş enerjisinden yeryüzüne ulaşan dalga boyu aralığındadır bu yüzden enerji verimliliği açısından UVC ye göre kullanılması daha uygundur.

7.2. Fe^{2+} Yüklü Beydellit ile Heterojen ve Fe^{2+} Sulu Çözeltisi ile Homojen Foto Fenton Prosesinin Karşılaştırılması

Şekil 7.2.' de Fe^{2+} iyonunun Zeolit minerali üzerinde yüklü olarak heterojen ve ayrıca sulu çözelti içinde homojen olarak UVA ve UVC dalga boyunda giderim verimleri karşılaştırıldığında; tüm proseslerde hemen hemen tam giderimin gerçekleştiği görülmektedir. Bu verime, heterojen proseslerde hemen hemen ilk 30 dakikada ulaşılırken, homojen proseslerde 90 dakikayı bulmuştur.

Aynı şekilde yüksek enerji kapasitesi nedeniyle UVC dalga boyunda daha iyi verim elde edilmiştir.

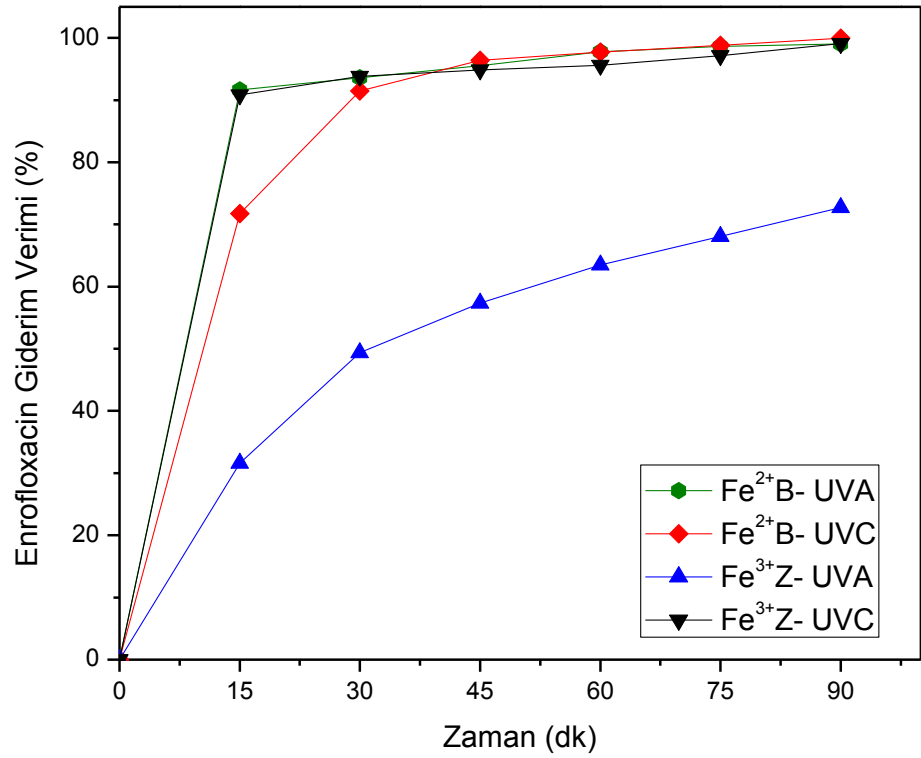
Homojen proseslerde demir iyonları zaten başlangıç aşamasında çözelti ortamında serbest şekilde bulunmaları nedeniyle daha iyi verim elde edilmektedir. Heterojen proseslerde ise reaksiyon katalizör üzerinde gerçekleştiği için reaksiyon başlangıç aşamasında daha yavaş gerçekleşmektedir Ancak katalizörün ve dolayısıyla demir iyonlarının tekrar ve daha verimli kullanılması nedeniyle heterojen prosesler daha avantajlıdır ve homojen proseslerde var olan çözelti ortamında kalan demir problemi de böylece aşılmaktadır.



Şekil 7.2. Fe²⁺ - B heterojen ve Fe²⁺ homojen katalizörlerinin UVA ve UVC ortamında giderim verimlerinin karşılaştırılması.
(500 mL, 100 mg/L Enrofloksasin, 1 g/L Fe²⁺ - B, 50,4 mg/L Fe²⁺ (FeSO₄), 15 mmol H₂O₂, 35°C)

7.3. Fe³⁺ Zeolit ve Fe²⁺ Beydellit Katalizörlerinin Heterojen Ortamda Karşılaştırılması

Şekil 7.3.' de Fe³⁺ - Z ve Fe²⁺ - B katalizörlerinin heterojen ortamda UVA ve UVC dalga boyunda giderim verimleri karşılaştırıldığında; 90 dk.' lık reaksiyon süresinde Fe²⁺ - B her iki dalga boyunda, Fe³⁺-Z ise UVC dalga boyunda hemen hemen aynı verimleri vermişlerdir. Ancak UVA dalga boyu ortamında Fe³⁺ - Z daha düşük verim performansı göstermiştir.



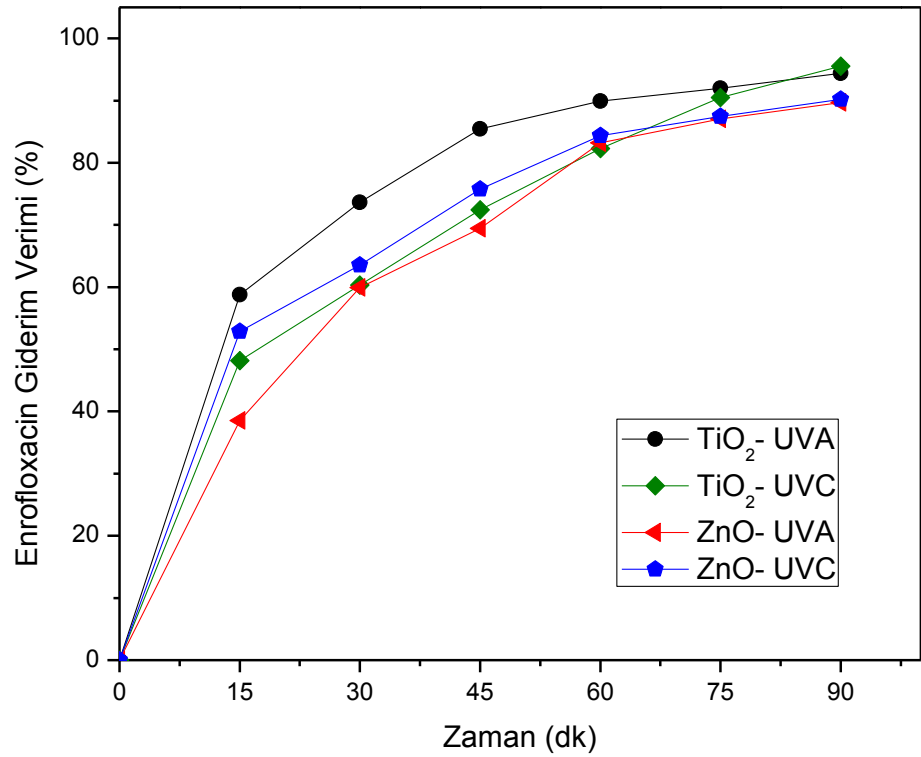
Şekil 7.3. Fe³⁺ -Z ve Fe²⁺ - B katalizörlerinin heterojen olarak UVA ve UVC ortamında giderim verimlerinin karşılaştırılması.

(500 mL, 100 mg/L Enrofloksasin, 1 g/L Fe²⁺ - B, 1 g/L Fe³⁺ - Z, 15 mmol H₂O₂, 35°C)

Farklı mineral ve demir iyonu katalizörlerindeki proses verimleri ise mineral morfolojisi, tanecik boyutu ve büyüklüğü, mineralin yapısı ve bu nedenle mineral yüzeyindeki demir iyonu miktarının değişmesine bağlı olarak farklılık göstermektedir. Fe²⁺-B katalizörünün daha iyi verim vermesi mineral morfolojisinin daha fazla demir iyonu tutmasına neden olarak verilebilir. Çünkü bu mineral yüzeyinde Fe²⁺ iyonu daha fazla tutunmaktadır.

7.4. TiO_2 ve ZnO Katalizörlerinin UVA ve UVC Dalga Boyunda Karşılaştırılması

Şekil 7.4.' te TiO_2 ve ZnO katalizörlerinin UVA ve UVC dalga boyunda giderim verimleri karşılaştırıldığında; TiO_2 , ZnO ' ya göre daha yüksek giderim verimine sahiptir. TiO_2 , UVA ve UVC ışığında yaklaşık verimler verirken, UVA dalga boyunda daha hızlı bir giderim söz konusudur.



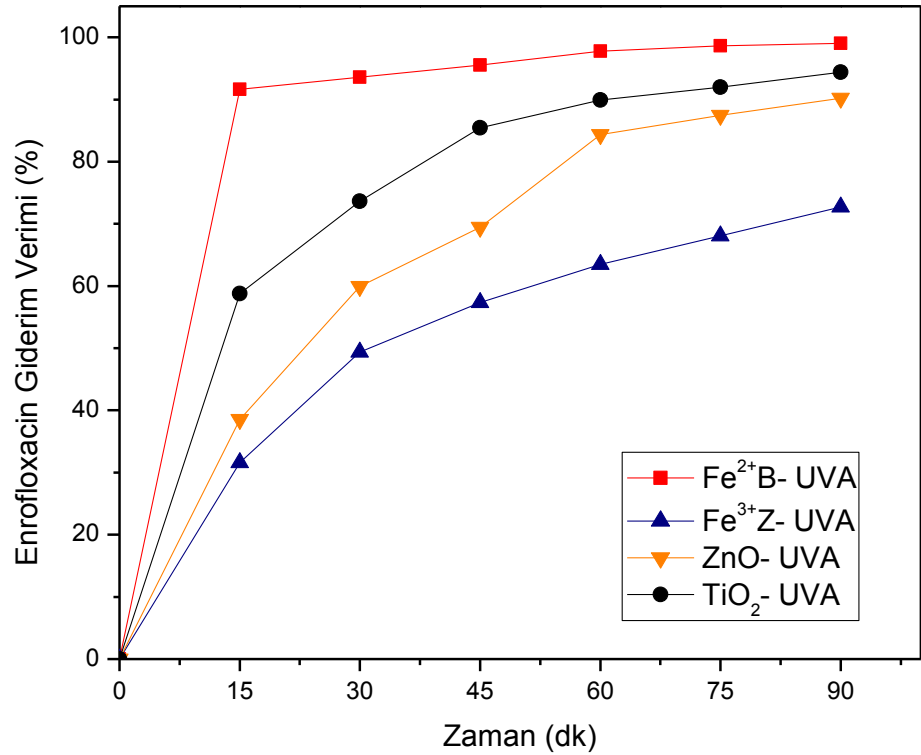
Şekil 7.4. TiO_2 ve ZnO katalizörlerinin UVA ve UVC ortamında giderim verimlerinin karşılaştırılması.

(500 mL, 100 mg/L Enrofloksasin, 1 g/L TiO_2 , 1 g/L ZnO , 30°C)

Her iki yarı iletken katalizör türünde hem UVA hemde UVC dalga boylarında benzer özellikler göstermektedir. Ancak UVC dalga boyu enerjisi daha yüksek olmasına rağmen UVA lambalarının ışık şiddeti daha yüksektir. Böylece dalga boyu enerjisi ile ışık şiddetleri oranları bu katalizör türünde birbirini dengelemektedir.

7.5. Fe İyonları Yüklü Mineraller ve Yarı İletken Katalizörlerin UVA Dalga Boyunda Karşılaştırılması

Şekil 7.5. 'te Fe^{3+} - Z, Fe^{2+} - B, TiO_2 ve ZnO katalizörlerinin UVA dalga boyunda giderim verimleri karşılaştırıldığında; en yüksek verim Fe^{2+} - B' ye aittir. Onu sırasıyla TiO_2 , ZnO ve Fe^{3+} -Z takip etmiştir.



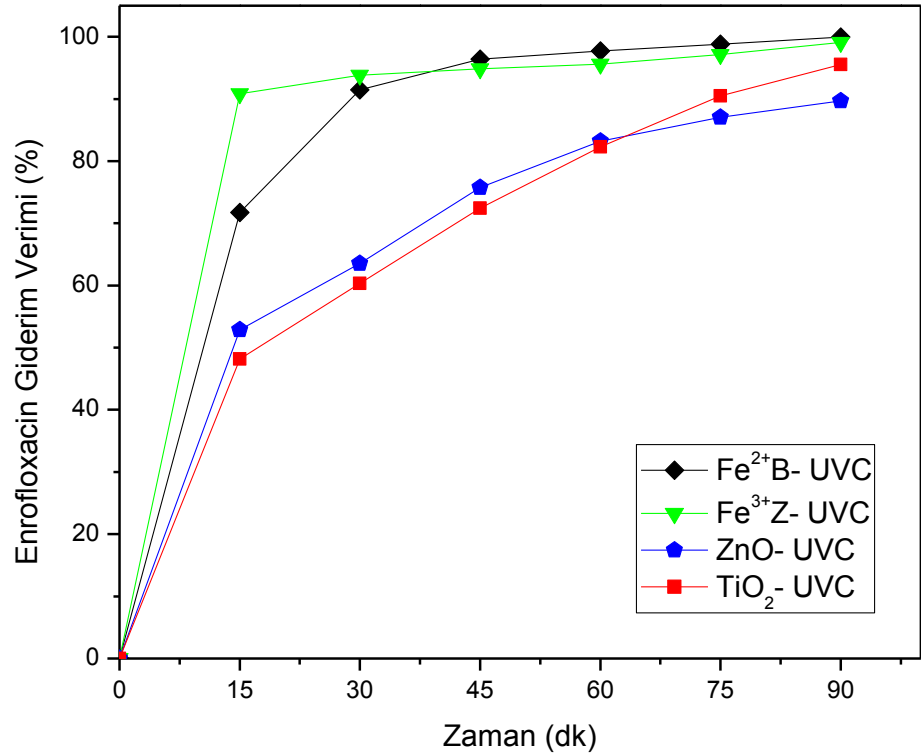
Şekil 7.5. Fe^{3+} - Z, Fe^{2+} - B, TiO_2 ve ZnO katalizörlerinin UVA ortamında giderim verimlerinin karşılaştırılması.

(500 mL, 100 mg/L Enrofloksasin, 1 g/L Fe^{2+} - B, 1 g/L Fe^{3+} - Z, 15 mmol H_2O_2 , 35°C ve 1 g/L TiO_2 , 1 g/L ZnO, 30°C)

Burada amaç literatürde yaygın olarak kullanılmış yarı iletken katalizör türü ile mineral katalizör türünün benzer şartlar altında fotokatalitik verim kıyaslamasının yapılmasıdır. Fakat farklı kimyasal ve yapısal özellikler dolayısıyla bu katalizörlerin reaksiyon mekanizmaları farklıdır ve ancak proses verim kıyaslamaları mümkün olabilmektedir.

7.6. Fe İyonları Yüklü Mineraller ve Yarı İletken Katalizörlerin UVC Dalga Boyunda Karşılaştırılması

Şekil 7.6. 'da Fe^{3+} - Z, Fe^{2+} - B, TiO_2 ve ZnO katalizörlerinin UVC dalga boyunda giderim verimleri karşılaştırıldığında; Fe iyonları yüklü mineral katalizörler benzeri giderim verimi göstererek yarı iletken katalizörlerden daha iyi performans göstermişlerdir.



Şekil 7.6. Fe^{3+} - Z, Fe^{2+} - B, TiO_2 ve ZnO katalizörlerinin UVC ortamında giderim verimlerinin karşılaştırılması.

(500 mL, 100 mg/L Enrofloksasin, 1 g/L Fe^{2+} - B, 1 g/L Fe^{3+} - Z, 15 mmol H_2O_2 , 35°C ve 1 g/L TiO_2 , 1 g/L ZnO, 30°C)

Şekil 7.5 ve 7.6 dan görüldüğü üzere mineral katalizörler proses ve tekrar kullanım verimi açısından daha avantajlıdır.

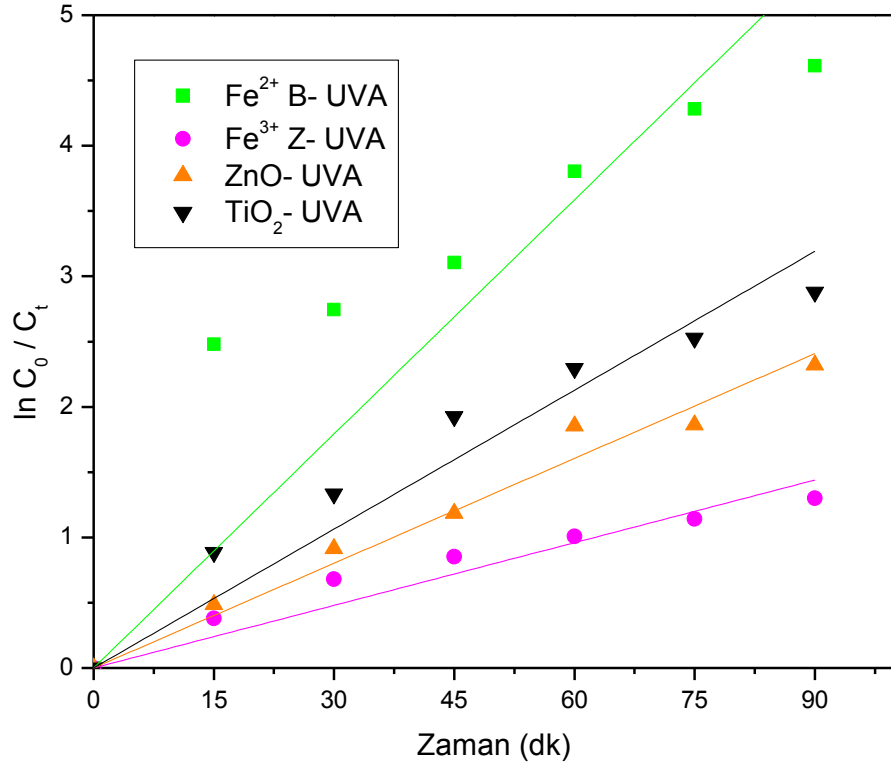
7.7. Fe İyonları Yüklü Mineraller ve Yarı İletken Katalizörlerin UVA Dalga Boyunda Giderim Kinetiğinin Karşılaştırılması

Çalışmalar kinetik olarak yalancı 1. Derece kinetik modeline göre değerlendirilmiştir. Eşitlik 7.1.' De bu kinetik modeli, Eşitlik 7.2.' de ise integrasyonu alınmış eşitliği gösterilmiştir.

$$-\frac{dC}{dt} = kC \quad (7.1.)$$

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = kt \quad (7.2.)$$

denkleminin birinci dereceden hız denklemdir.



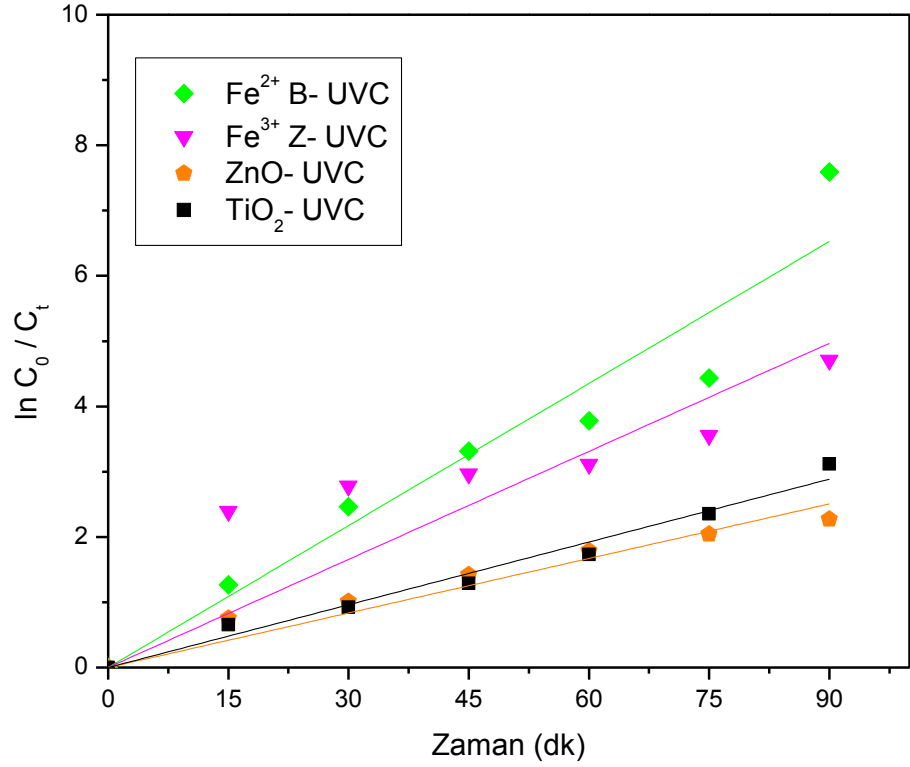
Şekil 7.7. Fe³⁺ - Z, Fe²⁺ - B, TiO₂ ve ZnO katalizörlerinin UVA ortamında giderim verimlerinin birinci derece hız doğruları.

Şekil 7.7.' de Fe³⁺ - Z, Fe²⁺ - B, TiO₂ ve ZnO katalizörlerinin UVA ortamında giderimlerinin kinetik çalışmaları karşılaştırılmıştır. Bu çalışmaya göre Fe³⁺-Z, ZnO ve TiO₂ katalizörleri birinci dereceden kinetik denklemine uyum göstermektedir. Bunun yanında Fe²⁺-B birinci dereceden kinetik denklemine uyum göstermemektedir.

7.8. Fe İyonları Yüklü Mineraller ve Yarı İletken Katalizörlerin UVC Dalga Boyunda Giderim Kinetiğinin Karşılaştırılması

Şekil 7.8.' de Fe³⁺ - Z, Fe²⁺ - B, TiO₂ ve ZnO katalizörlerinin UVC ortamında giderimlerinin kinetik çalışmaları karşılaştırılmıştır. Bu çalışmaya göre ZnO ve TiO₂ katalizörleri birinci dereceden kinetik denklemine uyum göstermektedir. Bunun

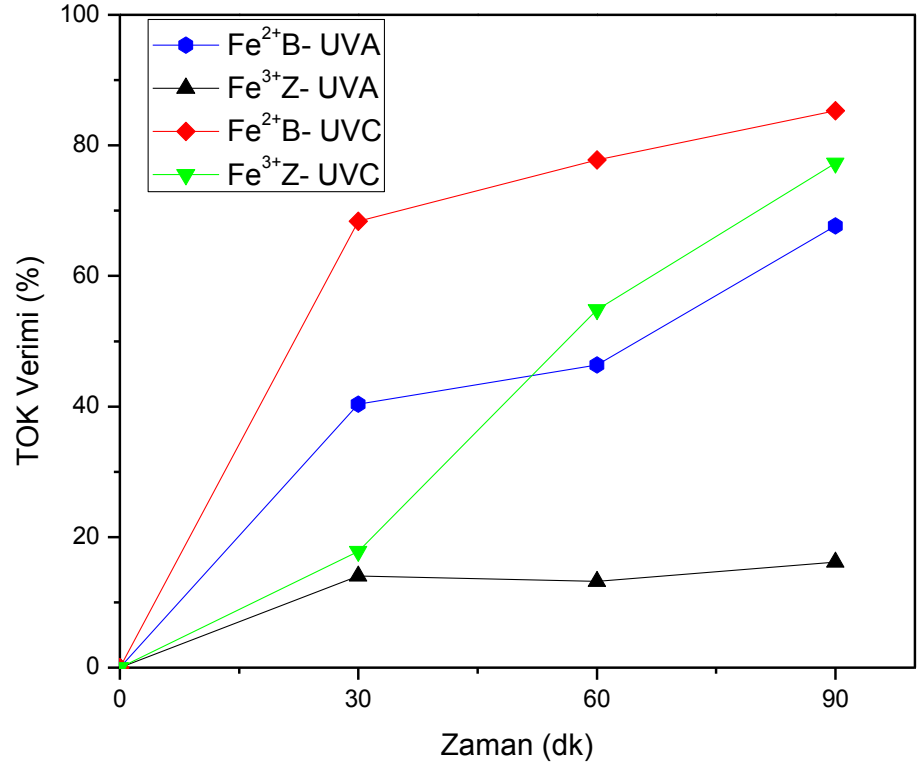
yanında Fe^{3+} -Z ve Fe^{2+} -B birinci dereceden kinetik denkleminde uyum göstermemektedir.



Şekil 7.8. Fe^{3+} - Z, Fe^{2+} - B, TiO_2 ve ZnO katalizörlerinin UVC ortamında giderim verimlerinin birinci derece hız doğruları.

7.9. Fe^{3+} Zeolit ve Fe^{2+} Beydellit Katalizörlerinin TOK Verimlerinin Karşılaştırılması

Şekil 7.9.' da Fe^{3+} Zeolit ve Fe^{2+} Beydellit katalizörlerinin UVA ve UVC dalga boylarında TOK verimleri karşılaştırılmaktadır. Bu grafiğe göre UVC dalga boyundaki verimler daha yüksektir. Fe^{2+} Beydellit katalizörünün TOK verimi Fe^{3+} Zeolit' e göre daha yüksektir.



Şekil 7.9. Fe³⁺ -Z ve Fe²⁺ - B katalizörlerinin UVA ve UVC ortamında TOK verimlerinin karşılaştırılması.

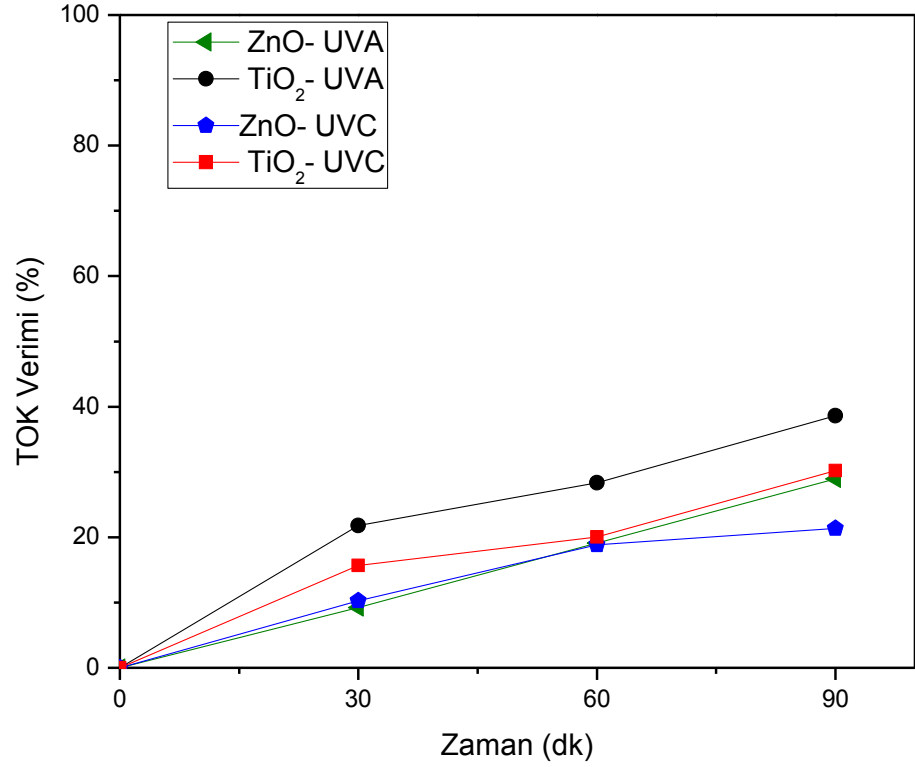
(500 mL, 100 mg/L Enrofloksasin, 1 g/L Fe²⁺ - B, 1 g/L Fe³⁺ - Z, 15 mmol H₂O₂, 35°C)

Ayrıca homojen proseslerle yapılan deneylerde ise TOK verimlerinde ilk 30 dakikada % 70-80 oranında verim alındığı ve proses tamamlanana kadar bu oranların çok değişmediği gözlenmiştir.

7.10. TiO₂ ve ZnO Katalizörlerinin TOK Verimlerinin Karşılaştırılması

Şekil 7.10.' de TiO₂ ve ZnO katalizörlerinin UVA ve UVC dalga boylarında, TOK verimleri karşılaştırılmaktadır. Diğer katalizörler ile karşılaştırıldığında yarı

iletken katalizörler UVA dalga boyunda daha yüksek TOK verimine sahiptir ve TiO_2 'nin mineralizasyon verimi ZnO 'ya göre daha yüksektir.

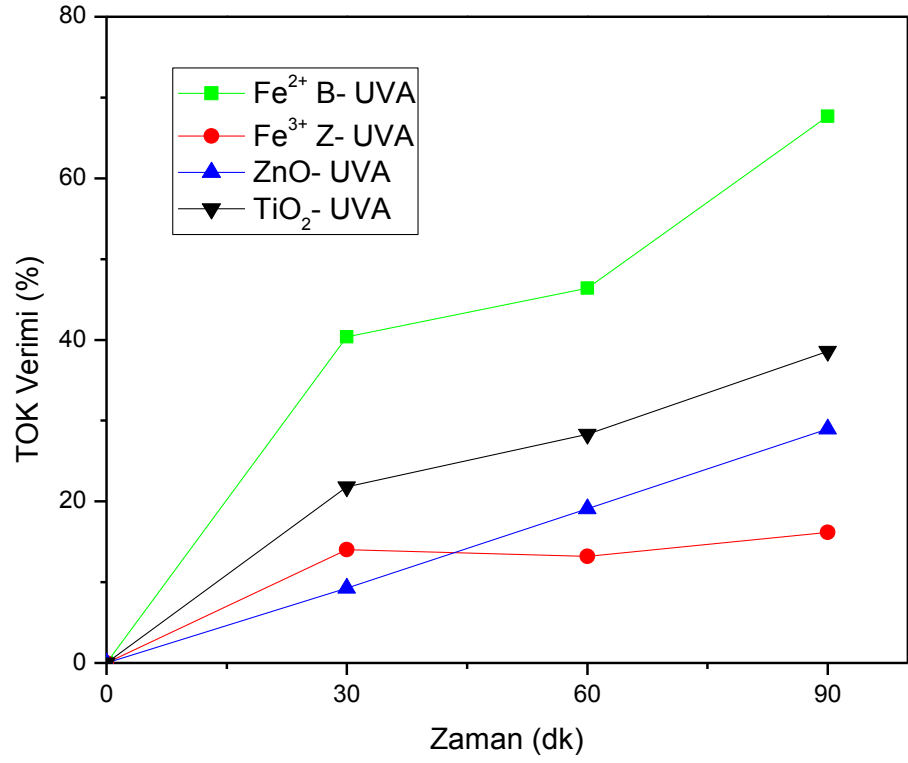


Şekil 7.10. TiO_2 ve ZnO katalizörlerinin UVA ve UVC ortamında TOK verimlerinin karşılaştırılması.

(500 mL, 100 mg/L Enrofloksasin, 1 g/L TiO_2 , 1 g/L ZnO , 30°C)

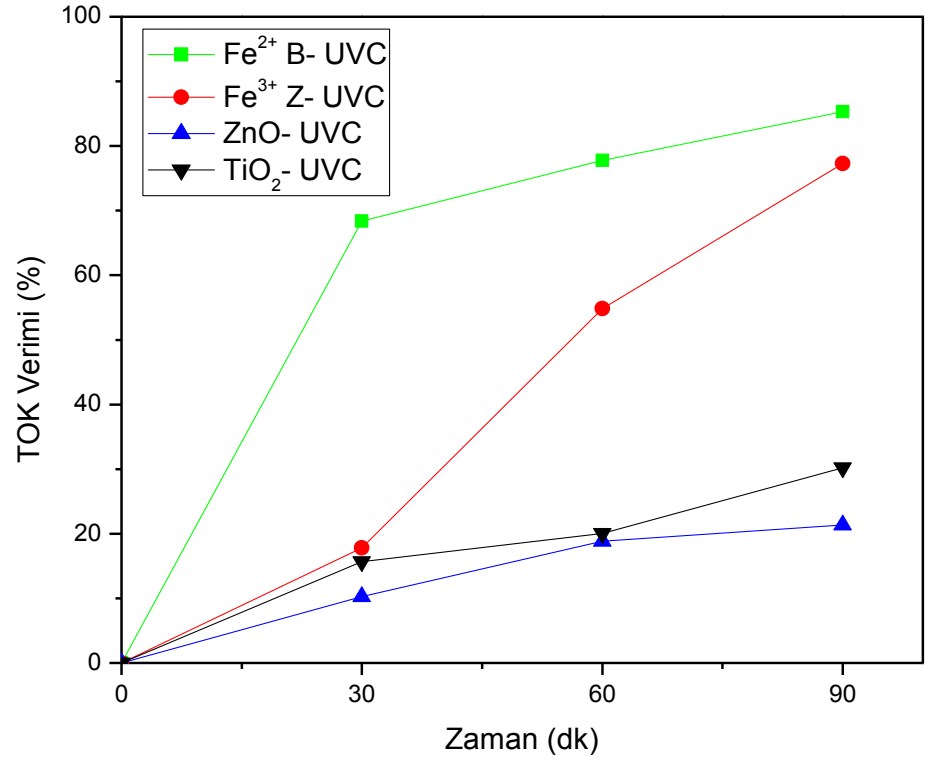
7.11. Fe İyonları Yüklü Mineraller ve Yarı İletken Katalizörlerin Farklı Dalga Boylarında TOK Verimlerinin Karşılaştırılması

Şekil 7.11. 'de Fe^{3+} - Z, Fe^{2+} - B, TiO_2 ve ZnO katalizörlerinin UVA dalga boyunda TOK verimleri karşılaştırılmaktadır. UVA dalga boyundaki TOK verimlerinde de yine UVA dalga boyundaki giderim verimlerindeki gibi sonuç elde edilmiştir. En yüksek verim Fe^{2+} - B'ye aittir. Onu sırasıyla TiO_2 , ZnO ve Fe^{3+} -Z takip etmiştir.



Şekil 7.11. Fe³⁺ - Z, Fe²⁺ - B, TiO₂ ve ZnO katalizörlerinin UVA dalga boyunda TOK verimlerinin karşılaştırılması.
(500 mL, 100 mg/L Enrofloksasin, 1 g/L Fe²⁺ - B, 1 g/L Fe³⁺ - Z, 15 mmol H₂O₂, 35°C ve 1 g/L TiO₂, 1 g/L ZnO, 30°C)

Şekil 7.12. 'de Fe³⁺ - Z, Fe²⁺ - B, TiO₂ ve ZnO katalizörlerinin UVC dalga boyunda TOK verimleri karşılaştırılmaktadır. Fe iyonları yüklü mineral katalizörler, yarı iletken katalizörlere oranla daha iyi performans göstermişlerdir. UVC dalga boyunda da en yüksek TOK verimini Fe²⁺ - B katalizörü vermiştir.



Şekil 7.12. Fe³⁺ - Z, Fe²⁺ - B, TiO₂ ve ZnO katalizörlerinin UVC dalga boyunda TOK verimlerinin karşılaştırılması.

(500 mL, 100 mg/L Enrofloksasin, 1 g/L Fe²⁺ - B, 1 g/L Fe³⁺ - Z, 15 mmol H₂O₂, 35°C ve 1 g/L TiO₂, 1 g/L ZnO, 30°C)

8. SONUÇ ve ÖNERİLER

8.1. Sonuçlar

Bu çalışmada yapay olarak hazırlanmış Enrofloksasin çözeltisinin Fe^{3+} iyonu ile modifiye edilmiş Zeolit, Fe^{2+} iyonu ile modifiye edilmiş Beydellit mineralleri ve ZnO ve TiO_2 yarı iletken katalizörleri varlığında fotokatalitik oksidasyonu ile giderim verimleri incelenmiştir. Zeolit üzerine yüklü Fe^{+3} , Beydellit üzerine yüklü Fe^{+2} iyonlarının giderim verimleri incelenmiş ve homojen foto Fenton prosesi ile verim karşılaştırması yapılmıştır. Çalışmada güneş enerjisi verimliliğinden yararlanmak amacıyla UVA dalga boyunda çalışılmış ve UVC dalga boyu ile kıyaslama yapılmıştır.

UVA ışığı varlığında 90 dakikalık reaksiyon süresi sonunda Fe^{+2} yüklü Beydellit'in (%99), Fe^{+3} yüklü Zeolit'e (%72) göre daha iyi giderim verimi gösterdiği görülmüştür, ancak her iki katalizörle UVC ışığı varlığında daha kısa sürede (60 dk) antibiyotik çözeltisinin tam giderimi sağlanmıştır. Her iki iyonun mineral olmadan kullanıldığı homojen proseslerde ise her iki ışık dalga boyunda 90 dk.'lık süre sonunda aynı şekilde tam giderim verimine ulaşılmıştır. Homojen ve heterojen proseslerde genel olarak UVC dalga boyunda daha iyi verim elde edilmekle birlikte, birbirine çok yakın oranlarda seyreden giderim verimlerinden yalnızca Fe^{3+} yüklü Zeolit' in UVA dalga boyunda verdiği %72' lik verim en düşük kalmıştır. Yapılan toplam organik karbon (TOK) ölçümlerinde ise yine aynı şekilde Fe^{2+} Beydellit daha iyi sonuç vermiştir ancak antibiyotik giderimine göre 90 dk.'lık süre sonunda en iyi verim UVC dalga boyunda elde edilmiştir ve max. %80' lerde kalmıştır. UVC dalga boyunun enerjisinin daha yüksek olması nedeniyle foto Fenton reaksiyonlarında UVA dalga boyuna göre daha yüksek verimin gerçekleştiği bilinmektedir.

Yarı iletken katalizörlerle gerçekleştirilen fotokatalitik proseslerde, her iki dalga boyunda genel olarak her iki katalizör de hemen hemen aynı verimleri

sağlamışlardır, ancak TOK verimlerine göre TiO_2 UVA dalga boyunda daha iyi verim vermektedir. Şekil 6.8.' deki TiO_2 ve ZnO ' in 200-400 nm arasındaki spektral dağılımından görüldüğü üzere TiO_2 ' in 350 nm altında yani UVC alanında daha yüksek absorbanans değeri vardır ancak proste kullanılan UVC dalga boyunda ısıma yapan lambaların ışık şiddetleri UVA' dan daha düşük olması nedeniyle (Şekil 6.3. ve 6.4.) UVA dalga boyunda daha yüksek verim verdiği gözlenmiştir.

Minerallerle yarı iletken katalizörler kıyaslandığında; UVA dalga boyunda en yüksek verimi Fe^{+2} Beydellit vermiştir ve onu sırasıyla TiO_2 , ZnO ve Fe^{+3} Zeolit takip etmiştir. UVC dalga boyunda ise Fe yüklü mineraller ve yarı iletken katalizörler kendi aralarında benzer verimler verirken, Fe yüklü minerallerde daha iyi giderim verimi sağlanmıştır.

Yapılan toplam organik karbon (TOK) ölçümlerinde ise; Fe yüklü mineraller ile heterojen ve homojen foto Fenton proseslerinde UVC dalga boyunda UVA' ya göre daha iyi TOK verimi elde edilirken, yarı iletken katalizörlerde ise UVA dalga boyunda UVC dalga boyuna göre daha yüksek mineralizasyon elde edilmiştir.

Fe yüklü mineral katalizörlerde yüksek enerjili UVC ışıını yapan lambalar daha etkin olmasına rağmen yarı iletken katalizörlerde dalga boyundan ziyade ışığın şiddeti etkin olmaktadır.

8.2. Öneriler

- Çalışmanın Enrofloksasin gibi antibiyotik yapay çözeltiler yerine ilaç endüstrisi atık suyundan alınmış numuneler üzerinde gerçekleştirilmesi.

- Fotokatalitik oksidasyon proseslerinde yapay ışık yerine güneş ışığı kullanılarak antibiyotik atıksularının giderim verimlerinin araştırılması.

- Farklı reaktör tipleri (kesikli, sürekli – kesikli birleşik sistemi) kullanılarak fotokatalitik oksidasyon parametrelerinin ve uygulaması yapılan arıtım sisteminin antibiyotik giderim verimleri üzerine etkilerinin araştırılması.

- Farklı iyon ve iyon karışımlarının zeolit ve beydellit üzerine farklı şartlar ve konsantrasyonlarda yükleme yapılarak, zeolit ve beydellit üzerindeki yüklü miktarların oksidasyon prosesi üzerine etkilerinin araştırılması.

- Heterojen foto oksidasyon prosesinde farklı kil mineralleri üzerine yüklenecek farklı iyon tipleri kullanılarak çeşitli heterojen katalizörlerin geliştirilmesi.

KAYNAKLAR

Akbal F., Balkaya N., 2002. Toksik organik kirleticilerin gideriminde ileri oksidasyon teknolojileri. Derleme yazısı, YTÜD, 2002/4.

Akyol A., 2010. Fotokatalitik Oksidasyon Prosesi İçin Uygun ZnO Tutuklama Yöntemi ve Reaktör Konfigürasyonunun Geliştirilmesi, Doktora Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze.

Akyol A., Bayramoglu M., 2008. The degradation of an azo dye in a batch slurry photocatalytic reactor. Chemical Engineering and Processing, 47, 2150-2156.

Alanis A.J., 2005. Resistance to antibiotics: Are we in the post-antibiotic era? Archives of Medical Research 36, 697–705.

Al-Rasheed R.A., 2005. Water treatment by heterogeneous photocatalysis an overview. Presented at 4th SWCC Acquired Experience Symposium held in Jeddah.

Altan A., Altan Ö., Alçiçek A., Nalbant M. ve Akbaş Y., 1998. Tavukçulukta Doğal Zeolit Kullanımı I., Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, Cilt 35, No.1-2-3, s. 9-16, ISN 1018-6651, İzmir.

Amadelli R., Battisti A.D., Girenko D.V., Kovalyov S.V., Velichenko A.B., 2000. Electrochemical oxidation of trans-3, 4-dihydroxycinnamic acid at PbO₂ electrodes: direct electrolysis and ozone mediated reactions compared. Electrochimica Acta, 46, 341-347.

Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R., 1999. Advanced oxidation Processes (AOP) for water purification and recovery. Catalysis Today, 53, 51-59.

Arslan Alaton I., Akmehmet Balcioglu I., Bahnemann D.W., 2002. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O_3 , H_2O_2 /UV-C and TiO_2 /UV-A processes. Water Research, 36, 1143–1154.

Arslan Alaton I., Gürses F., 2004. Penisilin Prokain G Antibiyotik Formülasyon Atıksuyunun Fenton-Benzeri ve Foto-Fenton-Benzeri İleri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi’’ SKDD Cilt 14 Sayı 1 sh. 11-16.

Arslan H., 2007. Kesikli Reaktörde Fotokatalitik Proseslerle Pestisit Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze.

Ataman G., 1997. Batı Anadolu Zeolitleri Oluşumları. Yerbilimleri, 3, 85-94.

Ayaz Z., 21. Yüzyılın Hammaddesi: Zeolit 1.Sayı, Ocak - Mart 2004.

Baldrian P.,Merhautova’ V., Gabriel J.,Nerud F., Stopka P., Hruby’ M., Benes’ M.J., 2006. Decolorization of Synthetic Dyes by Hydrogen Peroxide with Heterogeneous Catalysis by Mixed Iron Oxides, Applied Catalysis B: Environmental 66:258–264.

Baquero F., Martí’nez J.L., Canto’ n R., 2008. Antibiotics and antibiotic resistance in water environments. Current Opinion in Biotechnology 19, 260–265.

Bhatia S., 1989. Zeolite Catalysis: Principles and Applications, Chapter 2, CRC Pres., Inc. Boca Raton, Florida.

Carbajo M., Beltra’n F. J., Gimeno O., Acedo B., Rivas F. J., 2007. Ozonation of phenolic wastewaters in the presence of a perovskite type catalyst. Applied Catalysis B: Environmental, 74, 203–210.

Chitra S., Paramasivan K., Sinha P.K., Lal K.B., 2004. Ultrasonic treatment of liquid waste containing EDTA. Journal of Cleaner Production, 12, 429–435.

Çelebi H., Sponza D., 2007. Antibiyotiklerin çevresel etkileri, toksisiteleri ve anaerobik arıtılabilirlikleri. TMMOB Çevre Mühendisleri Odası, 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 367-373.

Çoban F., 1999. Türkiye Jeoloji Bülteni Geological Bulletin of Turkey Cilt. 425 Sayı 1,47-55.

Daneshvar N., Salari D., Khataee A., R., 2004. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 162, 317–322.

Data Fact Sheet for TiO₂ Degussa.

Data Fact Sheet for ZnO Sigma Aldrich.

Data Sheet for Enrofloxacin, The Merck Manuals for Healthcare Professionals, 2004.

Data Sheet for Philips.

De Laat J., Gallard H., Ancelin S., Legube B., 1999. Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H₂O₂/UV, Fe(III)/UV, Fe(III)/H₂O₂/UV and Fe(II) or Fe(III)/H₂O₂. Chemosphere, 39(15), 3693-2706.

Diaz-Cruz M.S., Lopez de Alda M.J., Barceló D., 2003. Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge. Trends in Analytical Chemistry, 22, 340–351.

Doğan H. , 2003. Doğal ve Sentetik Zeolitler ve Uygulama Alanları, Bor Teknolojileri ve Mineraller Grubu, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi.

DPT, 2001. Sekiz Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara.

Dyer A.,1988. An Introduction to Zeolite Molecular Sieves, Wiley, 149 p.

Elmolla E.S., Chaudhuri M., 2009. Degradation of the antibiotics amoxicillin, ampicillin and cloxacillin in aqueous solution by the photo-fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1476-1481.

Elmolla E.S., Chaudhuri M., 2010. Comparison of different advanced oxidation processes for treatment of antibiotic aqueous solution. *Desalination* 256, 43–47.

Elmolla E.S., Chaudhuri M., 2010. Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process. *Journal of Hazardous Materials*, 173, 445–449.

Elmolla E.S., Chaudhuri M., 2010. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis. *Desalination* 252, 46–52.

EPA, 1982. Development Document for Effluent Limitations Guidelines and Standards for the Pharmaceutical Manufacturing Point Source Category. Environmental Protection Agency, 440/1-82/084, Washington D.C.

EPA, 1998. Development Document for Final Effluent Limitations Guidelines and Standards for the Pharmaceutical Manufacturing Point Source Category. U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C.

Esenli F., Özpeker I., 1993. Gördes Çevresindeki Neojen Havzanın Zeolitik Diyajenezi ve Hoylandit-Klinoptilolitlerin Minerolojisi, Türkiye Jeoloji Kurultayı Bülteni, 8, 1-18.

Garcia J.C., Oliveira J.L., Silva A.E.C., Oliveira C.C., Nozaki J., De Souza N. E., 2007. Comparative Study of the Degradation of Real Textile Effluents by Photocatalytic Reactions Involving UV/TiO₂/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ Systems, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 105-110.

Glaze W.H., Kwang J.W., Chapin D.H., 1987. Chemistry of water treatment process involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Science and Technology*, 9(4), 335-352.

Gottardi G., Galli E., 1985. *Natural Zeolites, Mineral and Rock*, Springer Verlag, 18, 409 p.

Güvenç S., 2009. Fe^{3+} İyonu ile Modifiye Edilmiş Zeolit Minerali Varlığında Tekstil Endüstrisi Banyo Boyama Atıksuyunun Heterojen Fotooksidasyonu, Yüksek Lisans Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze.

Halling-Sørensen B., Nielsen S.N., Lanzky P.F., Ingerslev F., Lu^{tz}zhøft H.C.H., Jørgensen S.E., 1998. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment—A review. *Chemosphere*, 36(2), 357–394.

He Z., Song S., Ying H., Xu L., Chen J., 2007. P-Aminophenol degradation by ozonation combined with sonolysis: operating conditions influence and mechanism. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14, 568-574.

Hirsch R., Ternes T., Haberer K., Kratz K.L., 1999. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of the Total Environment*, 225, 109–118.

Hsueh C.L., Huang Y.H., Wang C.C., Chen C.Y., 2005. Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system, *Chemosphere*, 58, 1409–1414.

Huang C.P., Dong C., Tang Z., 1993. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment, *Waste Management*, 13, 361-377.

Ikehata K., Naghashkar N.J., El-Din M.G., 2006. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: A review. *Ozone: Science and Engineering*, 28, 353–414.

Kara S., Bektaş N., 2004. Removal of Lead from Aqueous Solutions by Natural Clinoptilolite: equilibrium and kinetic studies, *Separation and Purification Technology*, 39(3): 189-200.

Kaya A., Durukan S., Ören A.H., Yükselen Y., 2006. Bentonit- Zeolit Karışımlarının Mühendislik Özelliklerinin Belirlenmesi. *İMO Teknik Dergi*, 3879-3892, Yazı 256.

Kemper N., 2008. Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment. *Ecological Indicators*, 8, 1-13.

Kitis M., Adams C.D., Daigger G.T., 1999. The effects of Fenton's reagent pretreatment on the biodegradability of non-ionic surfactants. *Water Research* 33(11), 2561-2568.

Köktürk U., 1995. Zeolit Madenciliği ve Çevre Sağlığına Etkileri, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Bornova, İzmir.

Kümmerer K., 2009. Antibiotics in the aquatic environment –A review– Part I. *Chemosphere* 75, 417–434.

Larsen T.A., Lienert J., Joss A., Siegrist H., 2004. How to avoid pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Biotechnology*, 113(1–3), 295–304.

Momani F.A., 2007. Degradation of cyanobacteria anatoxin-a by advanced oxidation processes. *Separation and Purification Technology*, 57, 85–93.

Neyens E., Baeyens J., 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, B98, 33–50.

Nishad N., Rathinam Aravindhana F., Raghava Rao J., Nair B.U., 2008. Dye House Wastewater Treatment Through Advanced Oxidation Process Using Cu-

exchanged Y Zeolite: A Heterogeneous Catalytic Approach, *Chemosphere* 70: 1146-1151.

Oncel M.S., 2007. Adsorption of copper(II) from aqueous solution by beidellite, GYTE.

Onur M., 2007. Demir (Fe^{3+}) İyonu ile Modifiye Edilmiş Zeolit Katalizi Eşliğinde Pestisit Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze.

Oppenländer T., 2003. Photochemical Purification of Water and Air. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag.

Papić S., Vujević D., Koprivanac N., Šinko D., 2009. Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes, *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1137–1145.

Peralta-Hernández J.M., Meas-Vong Y., Rodríguez F.J., Chapman T.W., Maldonado M.I., Godínez L.A., 2008. Comparison of hydrogen peroxide-based processes for treating dye-containing wastewater: Decolorization and destruction of Orange II azo dye in dilute solution. *Dyes and Pigments*, 76, 656-662.

Pirkanniemi K., Sillanpää M., 2002. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere*, 48, 1047–1060.

Poyatos J.M., Muñio M.M., Almecija M.C., Torres J.C., Hontoria E., Osorio F., 2010. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: State of the art. *Water Air Soil Pollution*, 205, 187–204.

Regulation (Ec) No 1831/2003 Of The European Parliament and of the Council of 22 September 2003, on additives for use in animal nutrition, Official Journal of the European Union.

Rozas O., Contreras D., Mondaca M.A., Perez-Moya M., Mansilla H.D., 2010. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of ampicillin solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 1025–1030.

Ryer A.D., 1997. *Light Measurement Handbook* Technical Publications Department, International Light Inc., Newburyport, MA, USA.

Sadik W.A., Nashed A.W., El-Demerdash Abdel-Ghaffar M., 2007. Photodecolourization of panceau 4R by heterogeneous photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 189, 135-140.

Sarmah A.K., Meyer M.T., Boxall Alistair 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.

Shemer H., Narkis N., 2005. Trihalomethanes aqueous solutions sono-oxidation. *Water Research*, 39, 2704–2710.

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Yayımlandığı Resmi Gazete, Sayı: 25687, Tarih 31 Aralık 2004.

Tanaka K., Abe K., Hisanaga T., 1996. Photocatalytic water treatment on immobilized TiO₂ combined with ozonation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, 101, 85-87.

Tekbaş M., 2007. Demir (Fe³⁺) İyonu ile Modifiye Edilmiş Zeolit Kataliziile Azo Boyar Çözeltilisinin Fotooksidasyonu, Yüksek Lisans Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze.

Tekbaş M., Yatmaz H.C., Bektaş N., 2008. Heterogeneous photo-Fenton oxidation of reactive azo dye solutions using iron exchanged zeolite as a catalyst, *Microporous and Mesoporous Materials* 115, 594–602.

The American Mineralogist, 1962. vol. 47. January-February.

VanLoon G.W.,Duffy S.L.,2000. Enviromental Chemistry, A Global Perspective, Oxford University Pres,Oxford.

Vizyon 2023 Teknoloji Öngörü Projesi, Sağlık ve İlaç Paneli Sonuç Raporu, 2003, Ankara.

Vogelpohl A., 2007. Applications of AOPs in wastewater treatment. Water Science and Technology, 55(12), 207-211.

Walling C., Goosen A., 1973. Mechanism of the ferric ion catalysed decomposition of hydrogen peroxide: effects of organic substrate. Journal of the American Chemical Society, 95(9), 2987-2991.

www.hayvancilikhaber.com

www.mindat.org/min

www.mineralienatlas.de

www.mta.gov.tr/madenler/turmaden/zeolit.htm

Yalılı Kılıç M., Kestioğlu K., 2008. Endüstriyel atıksuların arıtımında ileri oksidasyon proseslerinin uygulanabilirliğinin araştırılması. Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 13, Sayı 1.

Zhang Y., Dou X., Liu J., Yang M., Zhang L., Kamagata Y., 2007. Decolorization of Reactive Brilliant Red X-3B Heterogeneous photo-Fenton Reaction Using an Fe-Ce Bimetal Catalyst. Catalysis Today, 126: 387-393.

Zhou H., Smith D.W., 2002. Advanged technologies in water and wastewater treatment. Journal of Environmental Engineering and Science,. 1: 247-264.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Bursa’da doğmuştur. İlk ve orta öğrenimini Bursa’da tamamlamıştır. İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü lisans programını 2003 yılında bitirmiştir. 2003 yılından itibaren İstanbul’da çeşitli özel kuruluşlarda Kimyager olarak görev yapmıştır. 2007 yılının güz döneminde Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimine başlamıştır. Halen bu bölümde Yüksek Lisans öğrenimine devam etmekte olup, aynı zamanda T.C. Kültür ve Turizm Bakanlığı’nda çalışmaktadır.