

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANTİBİYOTİK (SÜLFADİAZİN VE ENROFLOKSASİN) ETKEN
MADDELERİNİN GÜN IŞIĞINA DAYALI LED FOTOOKSİDASYON
PROSESLERİ İLE GİDERİMİ

ONUR CAN YİGEN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2021

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ANTİBİYOTİK (SÜLFADİAZİN VE
ENROFLOKSASİN) ETKEN
MADDELERİNİN GÜN IŞIĞINA DAYALI
LED FOTOOKSİDASYON PROSESLERİ İLE
GİDERİMİ**

ONUR CAN YİGEN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. HÜSEYİN CENGİZ YATMAZ

GEBZE

2021

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

REMOVAL OF ANTIBIOTICS
(SULPHADIAZINE AND ENROFLOXACIN)
ACTIVE DRUG SUBSTANCES BY
DAYLIGHT LED PHOTO-OXIDATION
PROCESSES

ONUR CAN YİGEN
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. HÜSEYİN CENGİZ YATMAZ

GEBZE

2021

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU
----------------------------------	--------------------------------------

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 08/07/2021 tarih ve 2021/32 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 08/10/2021 tarihinde tez savunma sınavı yapılan ONUR CAN YİGEN'in tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Hüseyin Cengiz YATMAZ

ÜYE

: Prof. Dr. Koray ÖZTÜRK

ÜYE

: Doç. Dr. Derya YÜKSEL İMER

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu tez çalışmasında; laboratuvar ölçeğinde kesikli UV-LED reaktör ve fotokatalizörler kullanılarak sulu çözeltilerden, ilaç etken maddeleri olan (sülfadiazin ve enrofloksasin) kimyasallarının giderimi incelenmiştir. Biyolojik bozunmaya dirençli ve çevre açısından tehlikeli olan bu kimyasallar bir ileri oksidasyon prosesi olan fotokatalitik oksidasyon ile giderilmiştir.

Kullanılan ilaç etken maddeleri sülfadiazin (SD) ve enrofloksasin (ENR) kimyasallarıdır. Kullanılan katalizörler ise titanyum dioksit (TiO₂) Degussa P25, Hombikat UV100 ve çinko oksittir (ZnO).

Çalışma da gün ışığını temsilen UV LED ışık modülleri kullanılmıştır. Kullanılan bu LED modüllerin baskın dalga boyları ise 373 nm, 405 nm ve 437 nm'dir ve 35 Watt'lık bir güç harcamaktadırlar.

İlaç etken maddeleri ile çalışma yapmadan evvel Reactive Orange 16 (RO-16) boyar maddesi ile 50 mg/L, 500 mL'lik çözeltiler ile çalışılmıştır. Bu deneyler esnasında titanyum dioksit (TiO₂) Hombikat UV100 katalizörünün ve 437 nm dalga boylu LED modülünün verimsiz olduğu anlaşılmıştır. Bu sebeple ilaç etken maddeleri ile yapılacak çalışmalardan çıkarılmışlardır.

Sonraki çalışmalarda, 15 mg/L ilaç etken maddesi konsantrasyonuna sahip 500 mL'lik çözeltiler, reaktör içinde farklı dalga boylarında ki LED modüller ve farklı konsantrasyonda ki fotokatalizörlerle giderilmişlerdir. Çalışma da ki fotokatalizör miktarları ise 1 g/L, 0.5 g/L ve 0.25 g/L'dir.

İlaç etken maddelerinin 2 saatlik işlem sonrasında giderim verimleri %50 ila %100'e yakın bir aralık arasında değişmektedir. 405 nm'lik LED modül her iki katalizör (titanyum dioksit (TiO₂) Degussa P25 ve çinko oksit (ZnO)) için daha verimli sonuçlar vermiştir. 1 g/L'lik fotokatalizör miktarı her iki katalizör ile yapılan giderim deneylerinde daha verimli sonuçlar vermiştir.

Anahtar Kelimeler: Fotooksidasyon, Sülfadiazin, Enrofloksasin, Titanyum dioksit, Çinko oksit, LED.

SUMMARY

In this thesis study; the removal of active drug substances (sulfadiazine and enrofloxacin) from aqueous solutions was investigated using batch UV-LED reactors and photocatalysts at laboratory scale. These chemicals, resistant to biodegradation and dangerous for the environment, are removed by photocatalytic oxidation which is an advanced oxidation process.

The active drug substances used are sulfadiazine (SD) and enrofloxacin (ENR) chemicals. The catalysts used are titanium dioxide (TiO_2), Degussa P25, Hombikat UV100 and zinc oxide (ZnO).

In the study, UV LED light modules were used as the light source. The dominant wavelengths of these LED modules are 373 nm, 405 nm and 437 nm. These wavelengths represent daylight.

Before working with active drug substances, Reactive Orange 16 (RO-16) dye and 50 mg/L, 500 mL solutions were studied. During these experiments, it was found that the TiO_2 - Hombikat UV100 catalyst and the 437 nm LED module were inefficient. For this reason, they were excluded from studies to be conducted with active drug substances.

In subsequent studies, 500 mL solutions having a pollutant concentration of 15 mg/L were removed with LED modules of different wavelengths in the reactor and photocatalysts of different concentrations. The amounts of photocatalyst in the study are 1 g/L, 0.5 g/L and 0.25 g/L.

Removal efficiencies range from 50% to close to 100% in a 2-hour period. The 405 nm LED module gave more efficient results for both catalysts titanium dioxide (TiO_2), Degussa P25 and zinc oxide (ZnO). Photocatalyst load of 1 g/L also gave more efficient results in removal experiments with both catalysts.

Key Words: Photo-oxidation, Sulfadiazine, Enrofloxacin, Titanium dioxide, Zinc oxide, LED.

TEŞEKKÜR

Başta, yüksek lisans eğitimimde yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyip bilgisi ile bu çalışmanın yolunu açan danışmanım Prof. Dr. Hüseyin Cengiz YATMAZ'a, her türlü desteği ile yanımda duran babam Kemal YİGEN'e ve aileme teşekkürlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. İLAÇLARIN ÇEVREYE ETKİSİ	4
2.1. Sülfadiazin ve Çevreye Etkisi	5
2.2. Enrofloksasin ve Çevreye Etkisi	6
3. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ	8
3.1. Fotokataliz Prosesler ve Mekanizmaları	9
3.1.1. Fotokatalitik Aktiviteyi Etkileyen Faktörler	11
3.1.1.1. Fotokatalizör Miktarı	11
3.1.1.2. Çözeltinin pH'ı	12
3.1.1.3. Fotokatalizörün Yüzey Alanı ve Partikül Büyüklüğü	12
3.1.1.4. Reaksiyon Sıcaklığı	12
3.1.1.5. Kirleticinin Karakteri ve Konsantrasyonu	13
3.1.1.6. Ortamda Bulunan Metal ve İnorganik İyonların Varlığı	13
3.1.1.7. Çözünmüş Oksijen Miktarı	13
3.1.1.8. Işık Şiddeti, Temas Süresi ve Işığın Dalga Boyu	13
3.1.2. Çalışmada Kullanılan Fotokatalizörler	14
3.1.2.1. Titanyum Dioksit	14
3.1.2.2. Çinko Oksit	16
3.2. LED'ler ile Yapılmış Bazı Güncel Fotokatalizör Çalışmaları	19
4. MATERYAL VE YÖNTEM	20
4.1. Deney Düzenegi ve Deneysel Çalışma Yöntemi	20

4.2. Deneyde Kullanılan Araçlar ve Maddeler	21
4.2.1. Kullanılan LED Modüller	21
4.2.2. Kullanılan Fotokatalizörler	24
4.2.3. Kullanılan Boya ve İlaç Etken Maddeleri	25
4.2.4. Kullanılan Cihazlar	28
5. BULGULAR ve TARTIŞMA	30
5.1. Deney Verileri	30
5.1.1. Ön Çalışmalar ve Sonuçları	30
5.1.2. Sülfadiazin Giderim Çalışmaları ve Sonuçları	32
5.1.3. Enrofloksasin Giderim Çalışmaları ve Sonuçları	37
5.2. Deneylerde Karıştırıcının Etkisi	42
5.3. Genel Değerlendirme	44
6. SONUÇ	46
7. ÖNERİLER	48
KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ	57

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
m	: Metre
cm	: Santimetre
mm	: Mili metre
nm	: Nano metre
g	: Gram
kg	: Kilogram
L	: Litre
mL	: Mili litre
cm ³	: Santimetreküp
dk	: Dakika
sn	: Saniye
C ₀	: Başlangıç anındaki konsantrasyon
C _t	: t Anındaki konsantrasyon
λ	: Lambda (Işık dalgaboyu)
ϵ	: Boşluk oranı (%)
W	: Watt
mW	: Mili watt
E	: Enerji
eV	: Elektron volt
V	: Volt
mV	: Mili volt
A	: Amper
μ A	: Mikro amper
K	: Kinetik sabiti
R ²	: Korelasyon sayısı
T	: Zaman
H	: Planck sabiti
h ⁺	: Boşluk
h ⁺ _{vb}	: Valans bant boşluğu

e^-	: Elektron
e^-_{cb}	: İletken bant elektronu
^0C	: Santigrat derece
^{0}	: Derece
V_0	: Oksijen boşluğu
V_s	: Spesifik hacim
Zn_i	: Arayer konumunda ki çinko atomu
Gd^{3+}	: Gadolinyum III anyonu
Ti	: Titanyum
TiO_2	: Titanyum dioksit
Zn	: Çinko
ZnO	: Çinko oksit
ZnS	: Çinko Sülfid
$BiVO_4$	: Bizmut vanadat
Al_2O_3	: Alüminyum oksit
O_2	: Oksijen
$\cdot O_2^-$	: Süperoksit
O_3	: Ozon
H_2O_2	: Hidrojen peroksit
$\cdot OH$	: Hidroksil
OH^-	: Hidroksit
H_2	: Hidrojen
$SrTiO_3$	: Stronsiyum titanat
Abs	: Absorpsiyon
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
ANM	: Anzilin mavisi
AB	: Avrupa Birliği
AZM	: Azitromisin
BDK	: Baskılı devre kartı
BPA	: Bisfenol-A
CD	: Compact disc (Kompakt disk)
ENR	: Enrofloksasin
GTÜ	: Gebze Teknik Üniversitesi

İOP	: İleri oksidasyon prosesleri
PPM	: Parts per million (Milyonda bir birim)
PPT	: Parts per Trillion (Trilyonda bir birim)
RO-16	: Reactive Orange 16
RPM	: Revolutions per Minute (Dakika da devir sayısı)
SD	: Sülfadiazin
TOK	: Toplam organik karbon
US	: Ultrason
UV	: Ultraviyole
UV-A	: Ultraviyole A aralığı
UV-B	: Ultraviyole B aralığı
UV-BL	: Ultraviyole blacklight (siyah ışık)
UV-C	: Ultraviyole C aralığı
UV-DRS	: Ultraviolet diffuse reflectance spectroscopy (Ultraviyole dağınık yansıma spektroskopisi)

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: İlaç üretimi ve tüketiminde ki kirletici kaynaklarını gösteren illüstrasyon.	1
2.1: Sülfadiazinin moleküler yapısı.	5
2.2: Enrofloksasinin moleküler yapısı.	7
3.1: İOP'lerin sınıflandırılması.	8
3.2: Fotokatalitik mekanizma. Katalizör yüzeyinde ki, su ortamında meydana gelen kimyasal tepkimeler.	10
3.3: TiO ₂ kristal yapıları: a) Rutil, b) Anataz, c) Brokit.	14
3.4: Verimliliği yüksek ve toz haline alternatif olarak üretilen a) plaka şeklindeki, b) ağ yapılı, c) Al ₂ O ₃ üzerine TiO ₂ kaplama ve d) karo yüzeyine TiO ₂ kaplama çalışmalarına örnek mikroyapı görüntüleri.	16
3.5: Çinko Okside (ZnO) ait kristal yapılar: a) Kaya Tuzu, b) Çinko Sülfür (Zinc Blende) ve c) Wurtzite.	17
3.6: Fotokatalitik uygulamalar için ZnO yapısına ilişkin a) nano boyutlardaki çubuk form, b) karbon nanotüp yüzeyine yapılan kaplama, c) CD yüzeyinde çubuk şeklinde yapılan büyütme ve d) toz ZnO yüzeyine uygulanan grafen kaplama.	18
4.1: Deney düzeneğinin şeması a) Borosilikat cam kolon reaktör. b) içi yansıtıcı kompozit (PET- Alüminyum) film ile kaplı fotoreaktör gövdesi, c) LED'lerin ihtiyaç duyduğu doğru akım enerjiyi sağlayan ac/dc dönüştürücü güç kaynağı, d) ihtiyaç duyulan havayı sağlayan, basınçlı hava tesisatı vanası e) sisteme verilen hava miktarını kontrol etmeyi sağlayan bir şamandıralı gaz debimetresi f) Reaksiyon için ihtiyaç duyulan havanın cam kolona giriş yaptığı nokta g) LED'lerden kaynaklı oluşan ısıyı soğutmak için kullanılan havanın soğutulduğu düzenek. h) Soğuk havayı taşıyan hortum.	20
4.2: LED modülün reaktör üzerinde ki konumunu ve izometrik görünümü belirten görsel.	22
4.3: Güneşin yaydığı radyasyonu ve dalga boylarını ifade eden grafik.	23

4.4:	Birinci LED'e ait dalga boyu taraması grafiği.	23
4.5:	İkinci LED'e ait dalga boyu taraması grafiği.	24
4.6:	Üçüncü LED'e ait dalga boyu taraması grafiği.	24
4.7:	Fotokatalizörlere ait UV-DRS tarama değeri.	25
4.8:	Sülfadiazine ait dalga boyu- absorpsiyon taraması.	27
4.9:	Enrofloksasine ait dalga boyu- absorpsiyon taraması.	27
4.10:	Sülfadiazine ait absorpsiyon-konsatrasyon grafiği.	28
4.11:	Enrofloksasine ait absorpsiyon-konsatrasyon grafiği.	28
5.1:	ZnO, RO-16 giderim verimi (RO-16: 50 mg/L, ZnO:0.5 g/L, 500 mL çözelti).	31
5.2:	TiO ₂ – Degussa P25, RO-16 giderim verimi (RO-16: 50 mg/L, TiO ₂ -P25:0.5 g/L, 500 mL çözelti).	31
5.3:	TiO ₂ – Hombikat UV100, RO-16 giderim verimi (RO-16: 50 mg/L, TiO ₂ - UV100:0.5 g/L, 500 mL çözelti).	32
5.4:	ZnO ve 373 nm LED'lere ait SD giderim verimi (SD:15 mg/L, ZnO: 0.25-0.5-1.0 g/L, 500 mL çözelti).	33
5.5:	ZnO ve 373 nm LED'lere ait SD giderim reaksiyon kinetiği (SD:15 mg/L, ZnO: 0.25-0.5-1.0 g/L, 500 mL çözelti).	33
5.6:	ZnO ve 405 nm LED'lere ait SD giderim verimi (SD:15 g/L, ZnO: 0.25-0.5-1.0 g/L, 500 mL çözelti).	34
5.7:	ZnO ve 405 nm LED'lere ait SD giderim reaksiyon kinetiği (SD:15 mg/L, ZnO: 0.25-0.5-1.0 g/L, 500 mL çözelti).	34
5.8:	TiO ₂ Degussa P25 ve 373 nm LED'lere ait SD giderim verimi (SD:15 mg/L, TiO ₂ -P25: 0.25-0.5-1.0 g/L, 500 mL çözelti).	35
5.9:	TiO ₂ Degussa P25 ve 373 nm LED'lere ait SD giderim reaksiyon kinetiği (SD:15 mg/L, TiO ₂ -P25: 0.25-0.5-1.0 g/L, 500 mL çözelti).	35
5.10:	TiO ₂ Degussa P25 ve 405nm LED'lere ait SD giderim verimi (SD:15 mg/L, TiO ₂ -P25: 0.25-0.5-1.0 g/L, 500 mL çözelti).	36

5.11:	TiO ₂ Degussa P25 ve 405 nm LED'lere ait SD giderim reaksiyon kinetiği (SD:15 mg/L, TiO ₂ -P25: 0.25-0.5-1.0 g/L, 500 mL çözelti).	36
5.12:	ZnO ve 373nm LED'lere ait ENR giderim verimi (ENR:15 mg/L, ZnO: 0.25-0.5-1.0 g/L, 500 mL çözelti).	38
5.13:	ZnO ve 373 nm LED'lere ait ENR giderim reaksiyon kinetiği (ENR:15 mg/L, ZnO: 0.25-0.5-1.0 g/L, 500 mL çözelti).	38
5.14:	ZnO ve 405nm LED'lere ait ENR giderim verimi (ENR:15 mg/L, ZnO: 0.25-0.5-1.0 g/L, 500 mL çözelti).	39
5.15:	ZnO ve 405 nm LED'lere ait ENR giderim reaksiyon kinetiği (ENR:15 mg/L, ZnO: 0.25-0.5-1.0 g/L, 500 mL çözelti).	39
5.16:	TiO ₂ Degussa P25 ve 373 nm LED'lere ait ENR giderim verimi (ENR:15 mg/L, TiO ₂ P25: 0.25-0.5-1.0 g/L, 500 mL çözelti).	40
5.17:	TiO ₂ Degussa P25 ve 373 nm LED'lere ait ENR giderim reaksiyon kinetiği (ENR:15 mg/L, TiO ₂ -P25: 0.25-0.5-1.0 g/L, 500 mL çözelti).	40
5.18:	TiO ₂ Degussa P25 ve 405nm LED'lere ait ENR giderim verimi (ENR:15 mg/L, TiO ₂ P25: 0.25-0.5-1.0 g/L, 500 mL çözelti).	41
5.19:	TiO ₂ Degussa P25 ve 405 nm LED'lere ait ENR giderim reaksiyon kinetiği (ENR:15 mg/L, TiO ₂ -P25: 0.25-0.5-1.0 g/L, 500 mL çözelti).	41
5.20	ZnO ve 405 nm LED'lere ait, havalı ve havasız SD giderim verimleri (SD:15 mg/L, ZnO: 1.0 g/L, 500 mL çözelti).	43
5.21:	TiO ₂ - Degussa P25 ve 405 nm LED'lere ait, havalı ve havasız ENR giderim verimleri (ENR:15 mg/L, TiO ₂ P25: 1.0 g/L, 500 mL çözelti).	43
5.22:	TiO ₂ - Degussa P25 ve 405nm LED ile ENR gideriminin spektrofotometrik analiz ile TOK analizinin karşılaştırması (ENR:15 mg/L, TiO ₂ P25: 0.25 g/L, 500 mL çözelti).	44

- 5.23: ZnO ve 405nm LED ile ENR gideriminin spektrofotometrik analiz ile TOK analizinin karşılaştırması (ENR:15 mg/L, ZnO: 0.50 g/L, 500 mL çözelti). 45



TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
4.1: LED ile cıva buharlı lambalar arasında ki farklar.	22
4.2: Çalışmalar esnasında kullanılan fotokatalizörlerin zeta potansiyel değerleri (pH 7.1 için).	25
4.3: Çalışmalarda kullanılan sülfadiazinin pH'a bağlı zeta potansiyel değerleri.	26
4.4: Çalışmalarda kullanılan enrofloksasinin pH'a bağlı zeta potansiyel değerleri.	26
5.1: Sülfadiazin giderimine ait reaksiyon hız sabiti karşılaştırmaları.	37
5.2: Enrofloksasin giderimine ait reaksiyon hız sabiti karşılaştırmaları.	42

1. GİRİŞ

İlaç terimi Avrupa Birliği hukukunda şu şekilde tanımlanır: "İnsanlarda hastalığı tedavi etme veya önleme özelliklerine sahip olarak sunulan herhangi bir madde veya madde kombinasyonuna denir" [1]. İlaç olarak kullanılan kimyasallara farmasötik (medisinal) kimyasallar denir ve birçoğu organik kimyasallar sınıfına girer.

Dünya nüfusunun artışında, gelişen ilaçların payı inkar edilemez. Özellikle antibiyotiklerin keşfi ile birlikte hastalıklarla mücadele de başarımız artmış, erken ölümler azalmış ve ortalama insan ömrü uzamıştır. Bu ilaçlar sayesinde hayvancılık da gelişmiş ve daha fazla üretim yapılabilir noktaya gelinmiştir. Fakat zaman içinde ilaçların çevreye etkisi daha iyi anlaşılmaya başlanmıştır.

Çevre alanında çalışan bilim insanları, başlangıçta sadece ilaçların üretim sürecini ve atık ilaçları dikkate almışlardır. Ancak son yıllarda gelişen analiz yöntemleri sayesinde trilyonda bir (ppt) düzeyinde ölçüm yapabilmemiz bizi başka bir çevresel etki ile yüzleştirmiştir. Yüzey suları, yeraltı suları, içme suyu ve kentsel atıksuların hemen hepsinde farmasötik, ilaç etken maddelerine rastlanılmıştır. Bu kimyasallar sucul sistemlere, insan vücudundan atılmalarına bağlı olarak dışkı ve idrarla, ilaç metabolitleri halinde veya hiç değişmeden karışırlar [2]. Son zamanlarda yapılan birkaç çalışma, atıksu arıtma tesislerinin giriş ve çıkışlarında farmasötiklerin varlığını doğrulamıştır [3].



Şekil 1.1: İlaç üretimi ve tüketiminde ki kirletici kaynaklarını gösteren illüstrasyon.

Şekil 1.1’de büyüteç ile gösterilen kısım yukarıda bahsi geçen, ilaç kullanımı sonrası vücuttan parçalanmadan atılan ve atıksuya karışan kimyasal kirliliktir.

Bu kimyasallar, su ortamında ya çok yavaş bozunurlar ya da hiç bozunmazlar. Antibiyotikler deşarj ortamında özellikle dirençli bakterilerin gelişmesine katkıda bulunabilecekleri için tehlikelidir. Biyolojik olarak bozunamayan ve madde konsantrasyonu yüksek olan çeşitli tıbbi bileşikler doğrudan biyolojik arıtmaya verildiğinde iyi bir arıtma verimi elde edilemez. Bunun nedeni, tıbbi bileşiklerin aktif çamurda bulunan mikroorganizmalara inhibisyon etkisi göstermesidir. Bu organik kirleticilerin çevreye olabilecek muhtemel etkileri çoğunlukla bilinmemektedir [4]. Ancak nesli tükenen balık ve semenderlerin yok olmasında payları oldukları düşünülmektedir. Sonuç olarak bu kimyasallar, artık yeni bir kirletici sınıfı kabul edilmektedir [5]. Farmasotiklerin atıksudan giderilmesi için daha etkili ve gelişmiş teknolojilerin araştırılması gerekmektedir.

Organik kirleticilerin giderimi için potansiyeli en yüksek proseslerden biri, ileri oksidasyon prosesleridir [6]. Kirleticinin kimyasal yapısını değiştiren bu prosesler son derece etkilidir.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Bu tezin amacı; laboratuvar ölçeğinde kesikli UV-LED reaktörler ve fotokatalizörler kullanılarak sulu çözeltilerden, ilaç etken maddeleri olan (sülfadiazin ve enrofloksasin) kimyasallarının giderilmesini araştırmaktır. Biyolojik bozunmaya dirençli ve çevre açısından tehlikeli olan bu kimyasallar bir ileri oksidasyon prosesi olan fotokatalitik oksidasyon ile giderilmeye çalışılmıştır.

Kullanılan katalizörler titanyum dioksit (TiO_2) Degussa P25, Hombikat UV100 ve çinko oksittir (ZnO). Her bir katalizör için üç farklı miktar denenmiştir (0.25 g/L, 0.5 g/L, 1.0 g/L) ve optimum miktar belirlenmiştir.

Çalışma da ışık kaynağı olarak, yeni bir teknoloji olan UV LED ışık modülleri kullanılmıştır. Kullanılan bu LED modüllerin baskın dalga boyları ise 373 nm, 405 nm ve 437 nm’dir ve 35 W’lık bir güç tüketmektedirler. Bu dalga boyları gün ışığını temsil etmektedir. Geniş spektrumlu lambalara nazaran LED modüller ile etkin spesifik dalga boyu belirlemek mümkündür. Bu sebeple LED lambalar çalışma da önemli bir yer tutmuştur. Kirletici giderimin de konvansiyonel cıva buharlı lambalara alternatif

oldukları gözlemlenmiştir. LED'lerin eski tip cıva buharlı lambalara nazaran avantajları ve dezavantajları gözlemlenmiştir.



2. İLAÇLARIN ÇEVREYE ETKİSİ

Avrupa Birliği direktifleri uyarınca, tıbbi amaçlı kullanılan kimyasalların kullanımının ve bertarafının çevresel risk değerlendirmelerinin yapılması zorunludur [7]. Benzer düzenlemeler ABD ve Kanada gibi diğer ülkeler de bulunmaktadır. Risk değerlendirmeleri için her ülkenin belirlediği belli prosedürler bulunmaktadır.

Bu değerlendirmeler sonucunda da, sözde etkisiz konsantrasyon değerleri tahmin edilmektedir. Çevresel maruziyet, öngörülen pazar hacmi, hedef popülasyonun su tüketimi ve atıksuyun seyrelme faktörüne dayalı bir takım hesaplamalar yapılır. Elde edilen sonuçlar potansiyel riskin ilk tahminlerini verir [4].

Daha sonra akut toksisite testleri yapılır. Balık embriyoları, algler ve su pireleri gibi canlılar üzerinde bazı testler gerçekleştirilir. İlaç etken maddelerinin doğası göz önüne alındığında; basitleştirilmiş, kısa vadeli su testlerinin ekotoksikolojik özelliklerini belirlemekte yeterli olup olmadığı hep sorgulanmıştır. Henschel ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda görüldüğü üzere kısa süreli akut toksisite testleri yanıltıcı olabilmektedir [8].

Analiz yöntemlerinde yaşanan gelişmeler sayesinde trilyonda bir düzeyinde ölçümler yapabilmemiz mümkün oldu ve son yirmi yılda farmasötiklerin çevrede ki varlıklarına dair çok çarpıcı gerçekler ortaya çıktı. Bilim insanlarının bu kirlilik karşısında duydukları endişe ilaç kaynaklı kirlilikle mücadele adına birçok yeni çalışmaya motivasyon sağlamıştır [6].

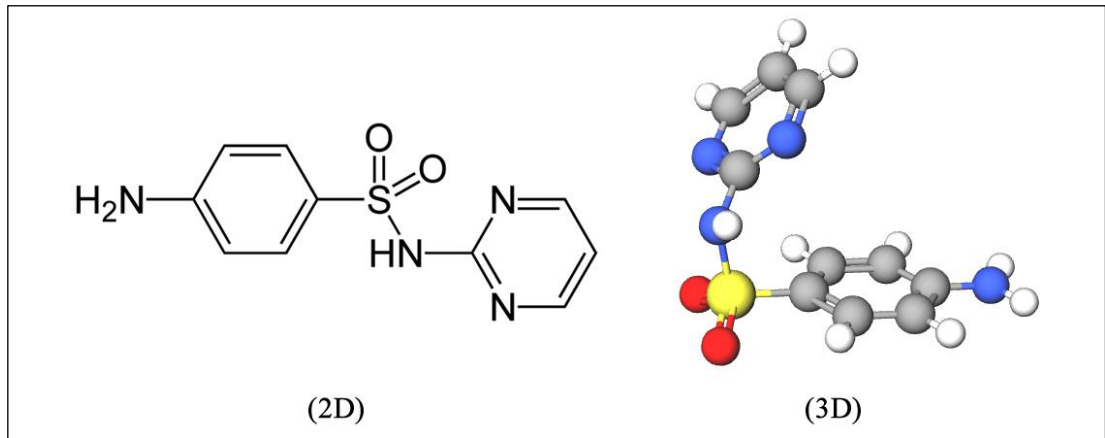
Bir ilaç etken maddesi insanlarda farklı, diğer canlılarda farklı bir etkiye sebep olabilir. Örneğin serotonin kimyasalı (5-hidroksi-triptamin, 5-HT) sadece insanlarda veya memelilerde değil, omurgasızlarda dahi olmak üzere bağlı oldukları tüm taksonomik şubeye mensup canlılarda bulunmaktadır. Fakat her canlı türünde farklı işlevlere sahip olabilmektedir. Bu kimyasal insanlarda iştahın düzenlenmesi, uyku, depresyon ve cinsel uyarılma gibi etkilerde bulunurken; protozoalarda sillerin yenilenmesi, deniz tavşanların da kas kasılmasının düzenlenmesi, kabuklular da yumurtalık büyümesinin düzenlenmesi gibi etkileri olmaktadır [9]. Bu durum antidepresan gibi ilaçların diğer canlıları da etkileyebileceğini bize göstermektedir. Suda yaşayan organizmaların bundan tam olarak nasıl etkilendiklerini belirlemek şu an için zordur. Her canlının özelinde deneyler yapılması gerekmektedir [4].

Antibiyotikler ise özellikle dirençli bakterilerin gelişmesine katkıda bulunabilecekleri için tehlikelidir. Bakterilerin direnç kazanması hastalıklarla mücadelede dezavantaj sağlamaktadır. Düşük ve orta gelirli ülkelerde antibiyotiklere bağlı kirlilik, gelişmiş ülkelere nazaran daha yüksektir. Antibiyotikler, mikrobiyal yaşamı ve biyojeokimyasal döngüleri değiştirmenin yanı sıra deniz organizmaları ve insan sağlığına tehdit oluşturmalar [10]. Vücuttan metobile olmadan atılan ve arıtma tesislerinde arıtıma uğramadan su kaynaklarına ulaşan bu mikrokirleticiler ciddi bir sorun olarak karşımızda durmaktadır.

Tezin araştırma konusu olan, sülfadiazin (SD) ve enrofloksasin (ENR) adında ki kimyasallar piyasa da sıkça kullanılan iki antibiyotik türevidir. Antibiyotiklerle ilgili detaylı bilgiler ilgili alt başlıklarda anlatılmaktadır.

2.1. Sülfadiazin ve Çevreye Etkisi

Sülfadiazin (SD) kimyasal bileşeni sülfanilamidden türetilen, sentetik geniş spektrumlu bir antibiyotik [11]. Dihidropteroat sentetaz enzimini inhibe ederek çalışır [12]. Şekil 2.1.'de SD'e ait moleküler yapı görünmektedir.



Şekil 2.1: Sülfadiazinin moleküler yapısı.

Bakteriyel enfeksiyonların önlenmesi ve tedavisinde kullanılan en eski antibakteriyel ilaçlardan biri olan sülfonamidler, geniş antibakteriyel spektrumları, stabilite ve düşük maliyetleri nedeniyle tıp ve hayvancılık endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [13], [14].

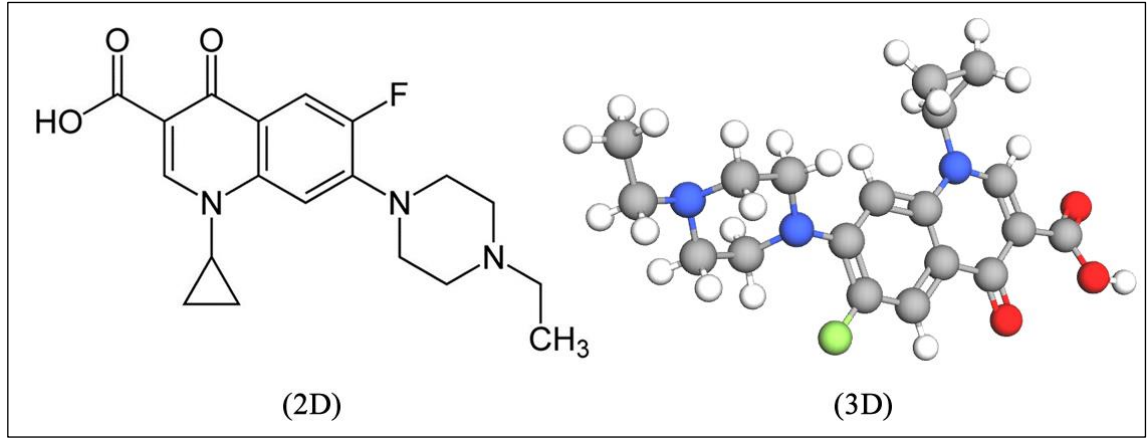
Ancak sülfonamidler vücutta tam olarak metabolize olamazlar (emilip, vücutta parçalanamazlar) ve büyük bir kısmı doğrudan dışarıya, dolayısıyla çevreye atılır [15]. Sülfonamid ilaçları arasında yer alan SD, yaygın kullanımı nedeniyle çevre kirliliğine sebep olan bir sülfonamid antibiyotik türüdür. Son yıllarda su ortamlarında tespit edilmiştir [16], [17]. Bu antibiyotikler biyolojik bozunmaya karşı son derece dirençlidir ve bu nedenle mikroorganizma üremesini inhibe etme veya bazı türleri teşvik etme etkisi ile çevrede uzun süre kalırlar. Mikroorganizmalar üzerindeki doğrudan etkiye ek olarak, sülfonamidlerin ortamdaki kalıcılığı da ekosistem dengesini etkileyebilir [18].

Son yıllarda antibiyotiklerin aşırı reçete edilmesi, birçok mikroorganizmada ilaç direncinin gelişmesine yol açarak çevre ve insan sağlığı için yadsınamaz bir tehdit oluşturmuştur [19]. Toprakta ve suda antibiyotik kalıntılarının kalıcılığı büyük ölçüde dikkat çekmiştir [16], [20]-[22].

Şu anda, atık sudaki sülfonamidleri arıtmanın ana yöntemleri arasında adsorpsiyon [23], iyon değişimi [24], biyolojik bozunma [25], [26] ve ileri oksidasyon prosesleri bulunmaktadır [27]-[31]. Gelişmiş bir oksidasyon yöntemi olarak fotooksidasyon, organik kirleticilerin kaderini etkilemenin önemli bir yoludur ve antibiyotik içeren atık suların arıtılmasında kullanılır [32]-[35]. Fotooksidasyon, yüksek mineralizasyon oranı ve enerji tasarrufu ile sonuçlanabileceğinden, çevreye de büyük fayda sağlar [19].

2.2. Enrofloksasin ve Çevreye Etkisi

Enrofloksasin (ENR), hayvanlarda gram pozitif ve gram negatif bakteriyel enfeksiyonların neden olduğu hastalıkların etkin tedavisinde yaygın olarak kullanılan bir florokinolon antibiyotik türüdür. Veteriner hekimleri tarafından hayvanların tedavisinde kullanılmaktadır. Şekil 2.2.'de ENR'ye ait moleküler yapı görülmektedir.



Şekil 2.2: Enrofloksasinin moleküler yapısı.

ENR insanlarda nörolojik bozukluklara, kardiyotoksisiteye ve embriyon ölümüne neden olur ve hayvanlarda ki sık kullanımı mikrobiyal kalıntılara ve ilaç direncinin oluşmasına neden olmaktadır [36]. Ek olarak, ekotoksitesi nedeniyle ENR, biyoakümülyasyon ve biyomagnifikasyon etkileri ile çevresel bir tehlike oluşturur [37].

Biyokümülyasyon bir kimyasalın bir canlı organizmasında birikmesidir. Biyomagnifikasyon ise bir kimyasalın besin zincirinin bir halkasından diğerine geçerken, her halkada birikime uğraması ve konsantrasyonun artmasıdır. Bu etkiler göz önüne alındığında, bu ilaç etken maddesi arıtım/giderim işlemleri için incelenmelidir.

ENR kalıntıları içeren hayvan gübrelerinin toprağa ve suya karışması kirliliğin başlıca kaynağı kabul edilir.

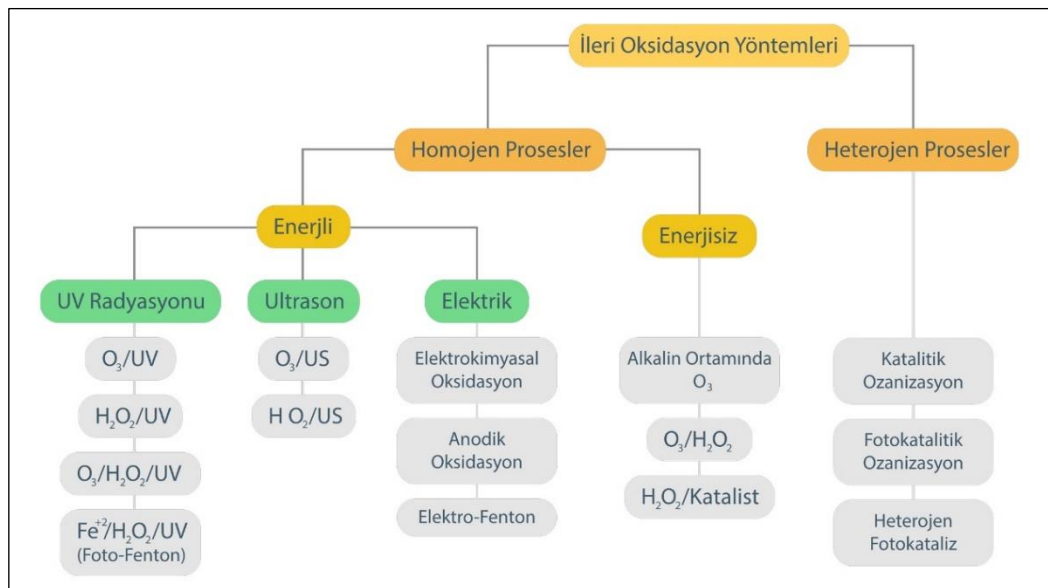
3. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ

Suyun arıtımı, kirleticinin su fazından uzaklaştırılması ile olur. Uygulanan arıtma işlemi, kirleticinin kimyasal yapısını değiştirmeden; kimyasalı konsantre ederek ve fazını değiştirerek olabildiği gibi (membran filtreler, buharlaştırma, yumaklaştırma vb.) kirleticinin kimyasal yapısını değiştirerek te gerçekleştirilir.

İleri oksidasyon proseslerinin de, kirleticinin kimyasal yapısı değiştirilerek giderim gerçekleştirilmektedir. Özellikle mikrokirleticiler olarak adlandırılan, biyolojik ve konvansiyonel arıtım teknikleri ile giderilemeyen çevreye zararlı kimyasal kirleticiler ileri oksidasyon proseslerinin ilgi alanına girmektedirler. İOP'ler organik maddeleri seçici olmadan, hızlı, etkili bir şekilde okistleyerek parçalarlar.

Bu proseslerde su fazının içerisinde oluşturulan yüksek reaktif (hidroksil ($\cdot\text{OH}$), hidrojen peroksit (H_2O_2), ozon (O_3) ve süperoksit anyon ($\cdot\text{O}_2^-$) radikalleri kirleticiyi parçalar ve su (H_2O), karbondioksit (CO_2), mineral tuzlara veya asitlere dönüştürür. Her ne kadar ortamda hidroksil ($\cdot\text{OH}$) harici radikaller de üretilmiş olsa da giderimin esas gücü hidroksiller kabul edilir ve diğer radikaller pek önemsenmez [38].

İOP'lerin kimyası, ilgili birçok reaksiyon nedeniyle çok karmaşıktır. Proses verimliliğinin iyileştirilmesine ilişkin pek çok detayın hala bilinmemesi de bundandır [39]. İOP'ler serbest radikal üretim biçimlerine göre ikiye ayrılırlar. Şekil 3.1'de sınıflandırmaları gösterilmiştir.



Şekil 3.1: İOP'lerin sınıflandırılması.

3.1. Fotokataliz Prosesler ve Mekanizmaları

Fotokataliz, ışık ve fotokatalizör (yarı iletken maddeler) kullanılarak gerçekleşen reaksiyonlara denmektedir. Fotokatalitik reaksiyonlar homojen veya heterojen türde olabilmektedirler.

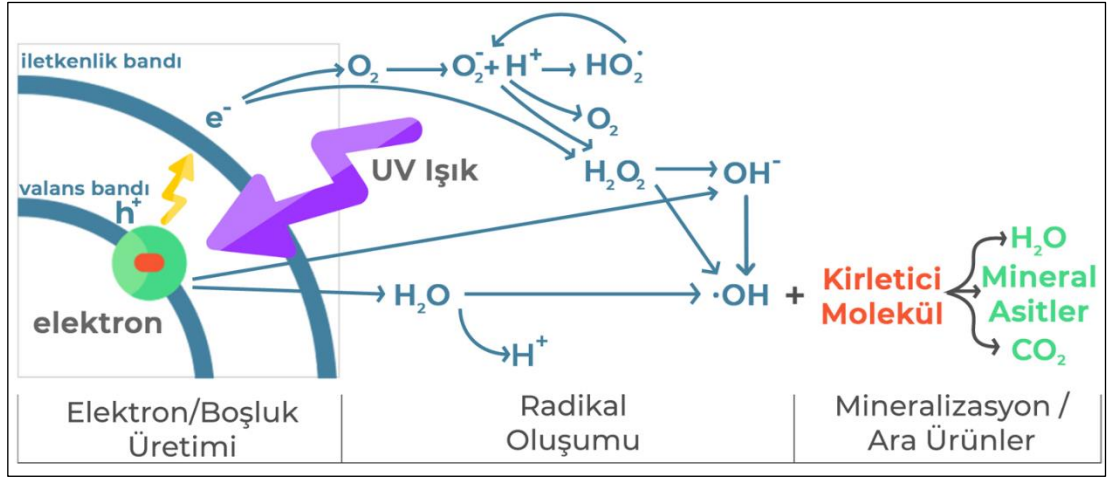
- i. Homojen fotokataliz: Fotokatalizör ve reaktant (reaksiyona giren madde) aynı fiziksel halde ve aynı fazdadır.
- ii. Heterojen fotokataliz: Fotokatalizör ve reaktant farklı fazdadır [40].

Yapılan bu çalışma, ileri oksidasyon proseslerinden heterojen fotokataliz prosesi sınıfına girmektedir. Heterojen fotokatalitik reaksiyonlar su ve atıksu arıtımında beş basamakta gerçekleşmektedir;

- i. Reaktanların katalizör yüzeyinde difüzyonu (yayılımı).
- ii. Reaktanların katalizör yüzeyinde adsorpsiyonu (tutunumu).
- iii. Yüzeyde reaksiyonun gerçekleşmesi.
- iv. Oluşan ürünlerin yüzeyden desorpsiyonu (ayrışması).
- v. Desorbe olan ürünlerin difüzyonu [39].

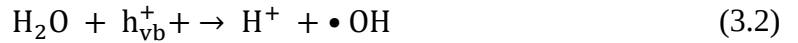
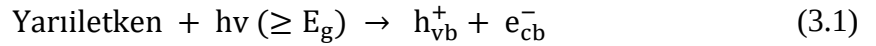
İleri oksidasyon prosesi olan fotokataliz süreci, ışık enerjisinin bir katalizörle etkileşimi sonucu hidroksil radikali ($\cdot\text{OH}$) oluşması ve atık suda çözünmüş haldeki organik maddelerin bu radikal tarafından parçalanmasıdır [41]. Yeterli enerjiye sahip belirli bir dalga boyunda ki ışınım, yarıiletken (fotokatalizör) ile etkileşime girerek elektronları valans bandından iletkenlik bandına taşır ve böylece elektron-boşluk çifti açığa çıkar.

Bu ışınımın sürekliliği olduğunda ise elektron-boşluk çifti üretimi bir döngüye girer ve bir dizi indirgenme ve yükseltgenme tepkimelerine yol açar. Başlangıçta ki reaktan ara ürünlere dönüşür, sonrasında ise nihai ürün olarak CO_2 , H_2O ile bir takım inorganik bileşikler (nitratlı, fosfatlı bileşikler veya diğer oksitler) açığa çıkar [42]. Fotokatalitik mekanizma aşağıda yer alan Şekil 3.2’de ki gibidir [43].

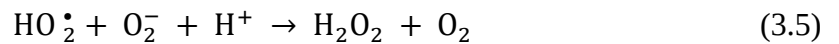


Şekil 3.2: Fotokatalitik mekanizma. Su ortamında, katalizör yüzeyinde meydana gelen kimyasal tepkimeler.

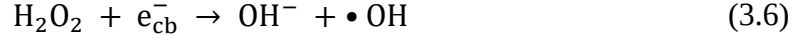
Yarıiletken yüzeyinde ışık ile oluşan elektron-boşluk çifti ayrı ayrı tepkimeye girer (Eşitlik 3.1). Sulu ortamda gerçekleşen bu fotokataliz sürecinde boşluklar su ile (Eşitlik 3.2), elektronlar ise ortamdaki oksijen ile (Eşitlik 3.3) tepkimeye girerek kararsız oksijen (süperoksit radikalleri) ve hidrojen iyonları oluştururlar. Daha sonra, süperoksit radikalleri (O_2^-) ve hidrojen iyonları hidroperoksi radikalleri ($HO_2^\bullet$) oluştururlar (Eşitlik 3.4).



Şekil 3.2’te görüldüğü üzere oklar gerçekleşen tepkimeleri göstermektedir. Buna göre, süperoksit (O_2^-) radikalleri ile hidroperoksi radikalleri ($HO_2^\bullet$) ile birleşerek tepkimeler neticesinde hidrojen peroksit (H_2O_2) oluşturur (Eşitlik 3.5).



Nihai olarak hidrojen peroksit, elektronlarla etkileşir ve hidroksil iyonları ile hidroksil radikali oluşturur (Eşitlik 3.6). Oluşan hidroksil iyonları ise boşluklarla etkileşir ve hidroksil radikali oluşturur (Eşitlik 3.7).



Oluşan bu hidroksil radikalleri, nihayetinde ortamda kararsızlığa yol açar ve kirletici moleküllerle reaksiyona girerek onları parçalar (Eşitlik 3.8). Bu reaksiyon sonucunda olayı meydana karbondioksit (CO₂), su (H₂O) ve ara ürünler çıkar.



Fotokatalitik reaksiyonlarda yarıiletkenin yüzeyi giderim sürecinin gerçekleştiği bölge olarak tanımlanmaktadır. Yarıiletkenin bant aralığı enerjisi yüzeyde gerçekleşen tepkimelerde önemlidir. Bu enerji, elektron-boşluk çiftlerinin varlığını sürdürebilmek için kullanılmaktadır. Işık enerjisi ile etkileşime geçen yarıiletken yüzeyinde ki fotokatalitik süreç, elektron-boşluk çiftlerinin ömürleriyle doğru orantıdadır [44].

3.1.1. Fotokatalitik Aktiviteyi Etkileyen Faktörler

3.1.1.1. Fotokatalizör Miktarı

Fotokatalizör miktarı ile heterojen fotokatalitik reaksiyon hızı arasında doğru orantılı bir pozitif ilişki vardır. Fakat belli bir doygunluk noktasına ulaşıldıktan sonra reaksiyonun durduğu hatta azaldığı gözlemlenmiştir. Ortamda aşırı katalizör olduğunda ışıkla etkileşime giren katalizör yüzey alanı azalır ve böylece reaksiyon azalır [45], [46].

3.1.1.2. Çözeltinin pH'ı

Çözeltinin pH değeri, kullanılan katalizör parçacıklarının yükünü dolayısıyla çözelti içinde ki hareketlerini etkiler. Katalizörlerin oluşturduğu agrega boyutları, iletkenlik ve valans bantlarının konumu pH'tan etkilenir ve bu sebeple tüm yarı iletkenler üzerinde önemli bir etkisi vardır. Ayrıca, çözeltide yer alan organik maddelerin adsorpsiyon özelliklerini ve çözelti içindeki hareketlerini etkiler.

Bu sebepler neticesinde, herhangi bir çalışma yapmadan önce, uygun pH seçimi yapılarak çalışmaya başlamak gerekmektedir [45]-[47].

3.1.1.3. Fotokatalizörün Yüzey Alanı ve Partikül Büyüklüğü

Fotokatalizasyon işlemi, katalizör yüzeyinde adsorpsiyon ile gerçekleştiği için katalizörün (partikülün) boyutu ve yüzey alanı önemlidir. Partikül boyutu büyüdükçe, katalizör yüzeyinde elektron/boşluk çiftinin reaksiyon öncesi kütle transfer mesafesi artar. Bu nedenle, büyük partiküller için fotokatalitik aktivite oranı az olabilir.

Fakat pratikte bu teorinin tutarlı olmadığı durumlarda söz konusu. Örneğin, aynı şartlar altında TiO₂, Degussa P25 (% 70 anataz, % 30 rutil, d = 30 nm) ve Hombikat UV100 (% 100 anataz, d = 10 nm)'ün fotokatalitik aktiviteleri araştırılmış ve P25'in UV100'den daha aktif olduğu tespit edilmiştir. Kristalin yüzey alanı, partikül boyutunun yanı sıra, aynı katalizörün farklı çeşitlerini değerlendirirken üretim yöntemlerini de dikkate almak gerekebilmektedir. [45], [46], [48].

3.1.1.4. Reaksiyon Sıcaklığı

Elektron/boşluk çiftinin oluşturulmasında ki bant enerjisi termal olarak etkinleştirilemeyecek kadar yüksek bir enerjidir. Bu sebeple fotokatalizasyon reaksiyonu için sıcaklığın katkısı olmadığı varsayılmaktadır ve ışın enerjisi bu işlem için birincil kaynaktır.

Fakat sıcaklığın düşük olması katalizörün aktivasyon enerjisini arttıracığından olumsuz bir etkide bulunur. İdeal olanı aktivasyon enerjisinin sıfır veya sıfıra yakın olmasıdır. Aynı şekilde sıcaklığın 80°C'nin üzerine çıkması da olumsuz etkiler.

Organik maddelerin, TiO_2 gibi katalizörlerin yüzeyine adsorpsiyonu azalır. İdeal olan çalışma sıcaklıkları 20-80°C arasındır [45], [46].

3.1.1.5. Kirleticinin Karakteri ve Konsantrasyonu

Kirleticinin bozunma hızı, kimyasal karakterine, konsantrasyonuna ve ortamda ki diğer etmenlere bağlıdır. Kirletici konsantrasyonun arttırılması fotokatalitik aktiviteyi belirli bir seviyeye kadar arttırır ancak belirli miktardan sonra doyma davranışı denen olay gerçekleşir ve fotokataliz etkinliği azalır. Bu sebeple kirletici konsantrasyonun çok yüksek olması durumunda bu durum düşünülerek uygulama planı yapılmalıdır [45], [48].

3.1.1.6. Ortamda Bulunan Metal ve İnorganik İyonların Varlığı

Atık su içerisinde bulunan; demir, çinko, bakır, magnezyum, fosfat, bikarbonat, nitrat, klorür ve sülfat gibi çeşitli inorganik iyonlar katalizör yüzeyindeki aktif alanlara yaklaşarak adsorplanabilirler ve fotokatalitik bozunma hızını etkileyebilirler. Tuzların çözeltide ki varlığı kolloidal kararlılığını azaltır, kütle transferini artırır ve fotokatalizör ile kirletici kimyasal arasındaki yüzey temasını azaltır. Yüzey tıkanmasını önlemek için iyon değiştirici reçineler kullanarak ön arıtım yapmak mümkündür. Yapılan deneysel çalışmaların çoğu sentetik çözeltilerle yapılan çalışmalardır ve gerçek su matrisinde ki koşulları sağlamazlar. Bu sebeple farklı iyonların bulunduğu çözeltilerle de ayrıca çalışmak daha doğru sonuçlar verecektir [46], [48].

3.1.1.7. Çözünmüş Oksijen Miktarı

Çözünmüş oksijenin ortamda ki varlığının, fotokatalizasyon üzerinde önemli etkisinin olduğu deneylerle gözlemlenmiştir. Oksijen yokluğunda reaksiyonların neredeyse tamamen baskılandığı ortaya çıkmıştır [45].

3.1.1.8. Işık Şiddeti, Temas Süresi ve Işığın Dalga Boyu

Fotokatalizasyon işleminin başlaması için, fotokatalizörün bant boşluğu enerjisine eşit veya daha fazlası bir ışığın malzeme yüzeyine ulaşması gerekmektedir. Işığın şiddetine ve dalga boyunda ki yüzdeye bağlı olarak reaksiyon kinetiği değişebilmektedir. Birim yüzey alana (cm^2) düşen 0-20 (mW) arası enerjiye sahip ışık doğru orantılı şekilde reaksiyon hızını artırır. Belirli bir noktadan (yaklaşık olarak 25 mW) sonra reaksiyonun hızı ışık şiddetinin kareköküne oranlı şekilde artacaktır. Çok daha yüksek şiddette ise ışık şiddetinden bağımsız olarak reaksiyon hızı sürecektir.

Güneş ışığı ile yapılan çalışmalarda reaksiyon hızının başlangıçta arttığı daha sonra sabit bir hızda seyrettiği gözlemlenmiştir. Işık şiddetinin belli bir noktadan sonra sabit olmasının buna neden olduğu düşünülmektedir [45], [47], [48].

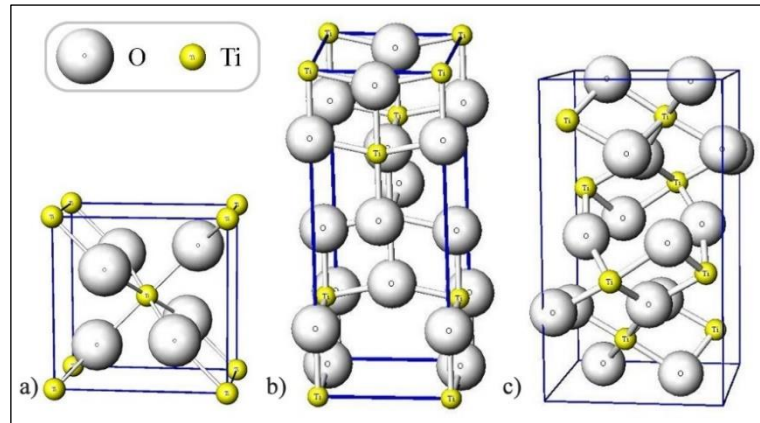
Işık ile temas süresi devam ettiği müddetçe reaksiyon devam eder dolayısıyla organik kirleticinin parçalanma yüzdesi süreye bağlı olarak artar.

3.1.2. Çalışmada Kullanılan Fotokatalizörler

3.1.2.1. Titanyum Dioksit

Modern zamanda titanyum dioksit (TiO_2) sanayi için önemli bir hammaddedir. Kozmetik ürünlerinde kıvam artırıcı, boya pigmenti, güneş kremlerinde UV inhibitörü ve kimyasal proseslerde fotokatalizör olarak kullanımı oldukça yaygındır [49], [50].

TiO_2 'in üç farklı moleküler yapısı bulunmaktadır; Rutil (tetragonal) [51], anataz (tetragonal) [52], ve brokit (ortorombik) [53]. Kristal yapıları birbirinden farklı olan bu maddeler Şekil 3.3'te gösterilmiştir. [54].



Şekil 3.3: TiO_2 kristal yapıları: a) Rutil, b) Anataz, c) Brokit.

Tane boyutuna bağılı olarak bu üç faz arasında kararlılık durumu vardır. Rutil fazı daha büyük toz boyutlarında kararlı iken anataz fazı görece mikron altı parçacık boyutlarında kararlılık göstermektedir [55]. Doğada en kararlı halde bulunan faz ise rutildir.

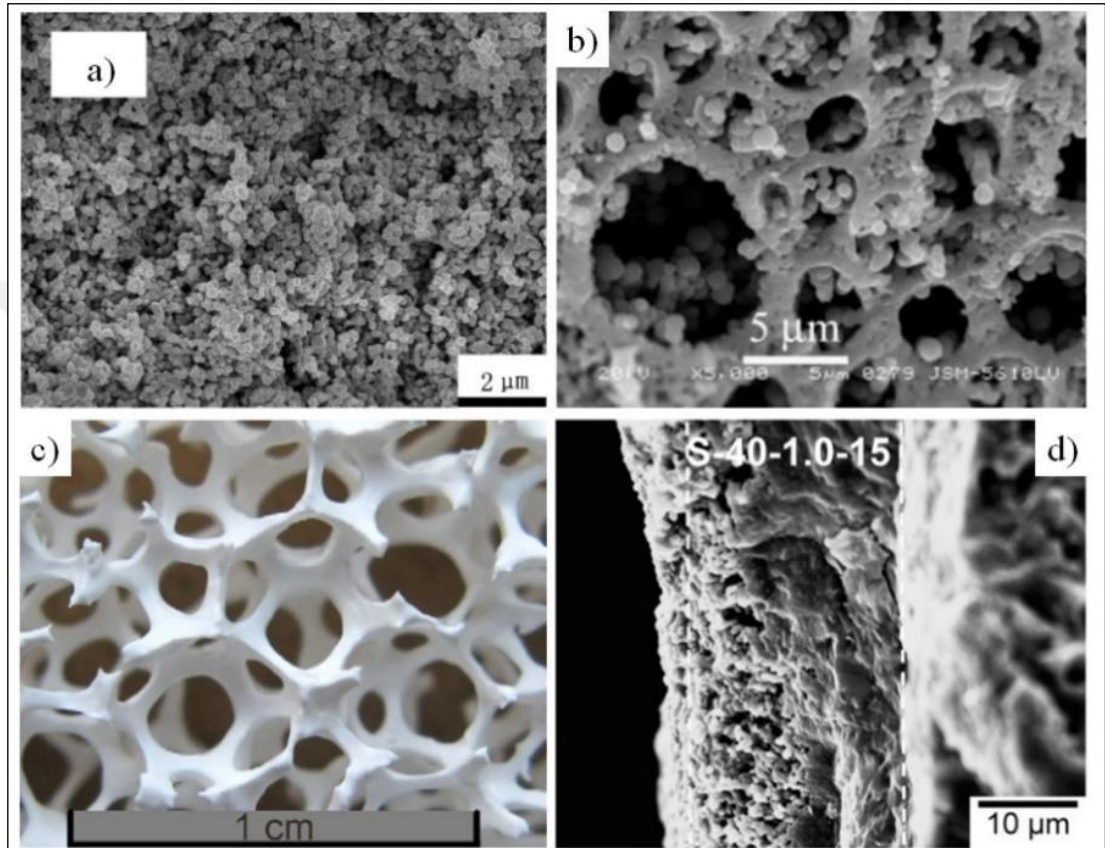
Bu üç yapı incelendiğinde farklı şekillerde TiO_6 oktahedralarından oluştukları görülmektedir. Rutil fazında iken (Şekil 3.3-a), yapının $[0\ 0\ 1]$ yönünde ve doğrusal zincir olarak köşelerinden paylaşıldığı görülmektedir. Anataz da ise dört eksenli yapısından dolayı, kenarlarından paylaşım vardır. Bu oktahedraları büyük bir yapıda düşündüğümüzde, zig-zag bir zincir gibi, her kafesin kenarlarından paylaşılmaktadır. Brokit de ise iki yapıya da benzer olarak oktahedralar, hem kenar hem de köşelerden paylaşarak ortorombik yapı meydana gelmektedir. Brokit, rutil ve anataz yapılarının polimorfudur ve genellikle suni yöntemlerle sentezlenerek elde edilir, doğada çoğu zaman rutil ile birlikte bulunur [56].

Anataz yapısı ısıtıldığında 1000°C 'de [20], brokit yapısı ise 750°C civarında rutile dönüşmektedir [57]. Isı enerjisi ile yapılarındaki simetri değişir, TiO_6 oktahedralarının düzen değiştirmesi ile dönüşüm gerçekleşir. TiO_6 oktahedra zincirleri arasındaki Ti-O bağlarının kırılır ve titanyumlar daha kararlı bölgelere yerleşerek yeni bir düzen oluşturur, böylece yeni bir TiO_6 oktahedrası oluşur [58]. Bu yapı değişikçe elektronların düzenleri de değişmiş olur. [59]. Elektronların değişen bu düzeni, üç fazında farklı bant aralığı enerjilerine ve buna bağılı olarak ta farklı fotokatalitik aktiviteye sahip olmalarını açıklamaktadır. Anataz için 3.21 eV, rutil için 3.0 eV, brokit için 3.13 eV [60].

Akira Fujishima ve Kenichi Honda'nın 1972 yılında yaptıkları çalışma ile TiO_2 'nin fotokatalitik süreçlerde de kullanılabileceği ortaya çıkmıştır [61]. Sonraki yıllarda yapılan çalışmalar TiO_2 'nin değişik fazları üzerine yoğunlaşmış ve her üç faza yönelik değişik sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışmalara göre TiO_2 'nin oldukça aktif olduğu ve fazlar içersinde en aktif olduğu fazında anataz yapısı olduğu tespit edilmiştir [62].

Fotokatalizasyonla giderim/arıtım proseslerinde TiO_2 , kendisine oldukça geniş bir yer bulmaktadır. Birçok araştırmacı organik kirleticilerin giderilmesi amacıyla TiO_2 'yi farklı metotlar ile üretmiş ve kullanım potansiyelini arttırmak istemiştir. Toz halinde kullanıldığında sahip olduğu yüksek yüzey alanı sayesinde aktivite değeri de azami seviyeye ulaşır. Ancak bu tozun ortamdan geri kazanımı oldukça zor bir süreçtir.

Bu sebeple araştırmacılar toz haline alternatif olacak çalışmalar denemişlerdir. Yüzey alanı geniş destekler üzerinde tutunmuş, veya kendi kendini destekleyen bazı yapılar üretmişlerdir. Şekil 3.4’de örnek yapılar görünmektedir [63], [64]. Bu yapılar katı, rijit kütleleri ile uygulama da toza nazaran daha çok avantaj sağlamışlardır. Teze konu olan çalışma da TiO_2 ’nin toz halleri kullanılmıştır.



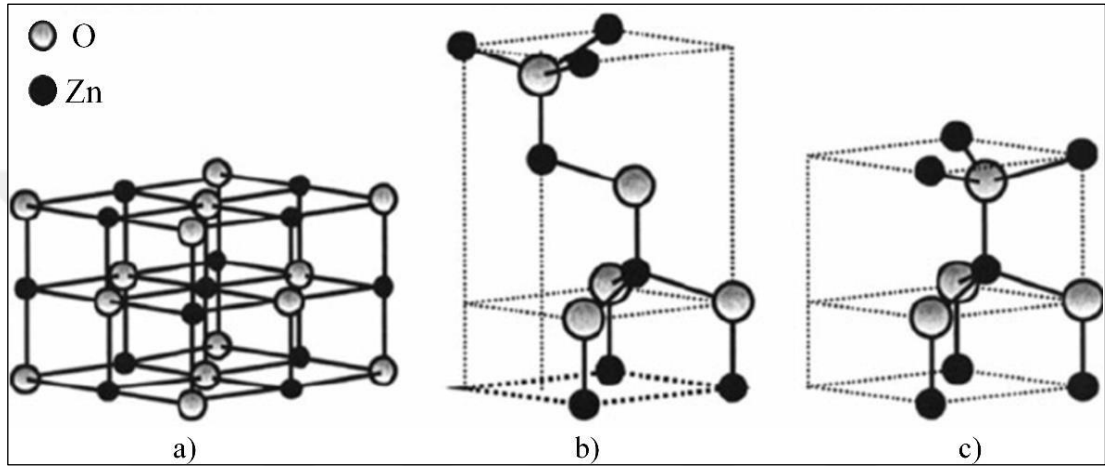
Şekil 3.4: Verimliliği yüksek ve toz haline alternatif olarak üretilen a) plaka şeklindeki, b) ağ yapılı, c) Al_2O_3 üzerine TiO_2 kaplama ve d) karo yüzeyine TiO_2 kaplama çalışmalarına örnek mikroyapı görüntüleri.

3.1.2.2. Çinko Oksit

Çinko oksit (ZnO) yarıiletkeni TiO_2 gibi günümüzde birçok alanda değerlendirilmektedir. Yüksek ısı iletkenliği [65], yüksek kırınım indisi [66], antibakteriyel olması [68] ve UV ışınla olan etkileşimi [68], [69] gibi fiziksel, kimyasal özellikleri bu bileşiği önemli yapar. Kullanım alanları TiO_2 ile benzerlik gösterir; pigment olarak [70], seramiklerde sırlama işlemlerinde [71], yemeklerde katkı maddesi olarak ve tıp alanında kullanılmaktadır. Tıbbın dış hekimliği branşında diş

protezlerinde görsel amaçlar için kullanılmaktadır [72]. UV ışını ile etkileşim göstermesinden ötürü bu madde güneş kremlerinde UV-A ve UV-B ışınlarına karşı koruma sağlaması için de kullanılır [73].

ZnO, II-VI grubuna dahil bir n-tipi yarıiletkenidir. 3.2 eV'lik geniş, bant aralığı enerjisine sahiptir [74], doğada bulunan en kararlı hali hegzagonal kristal halidir ve wurtzite prototipi ile bilinir. Şekil 3.5'de ZnO'ya ait kristal yapılar belirtilmiştir [75], [76].



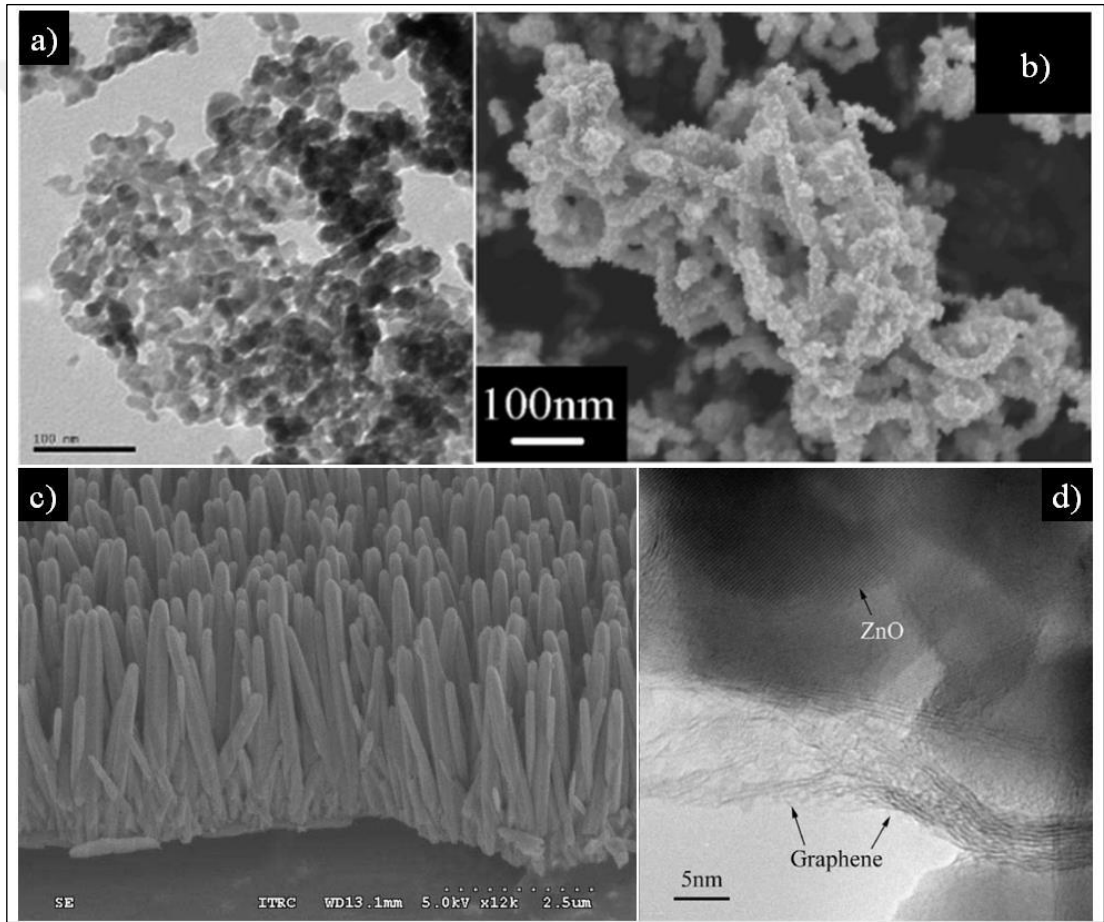
Şekil 3.5: Çinko Okside (ZnO) ait kristal yapılar: a) Kaya Tuzu, b) Çinko Sülfür (Zinc Blende) ve c) Wurtzite.

Kafes yapısına ilaveten, kübik bir yapı da mevcuttur. Çinko sülfür'ün oluşturduğu bu yapı (Şekil 3.5b) üzerine yapılan büyütme süreçleriyle elde edilir ve ZnS'nin de yapısı olduğu "Zinc Blende" yapısında kristalleşmektedir [77].

ZnO sahip olduğu tipik sp^3 hibritleşmesi yapan kovalent tetrahedral bağlantılar TiO_2 'e benzer şekilde polar bir simetriye yol açmaktadır. Fakat IV-A grubu elementlerin bu şekilde tamamen kovalent bir bağ oluşturmalarına karşın; bileşik şeklindeki yarıiletkenin yaptığı bağlar tamamen kovalent değildir, ZnO önemli derecede iyonik bağlara sahiptir [78].

ZnO tamamen hatasız olarak üretilebilseydi (noktasal hatalar, safsızlıklar, tane sınırları ve dislokasyonlar olmadan) yalıtkan bir malzeme olurdu. Yapısında ki stokiyometri bozukluğu sayesinde n-tipi bir yarıiletken olmaktadır. Yapısında ki oksijen boşlukları (Vo) ya da ara yer konumunda ki çinko iyonlarından (Zn_i) ötürü bozukluklar oluşmaktadır [79].

En yüksek yüzey alanına sahip olan toz formu fotokatalitik aktivitesi en yüksek, en verimli halidir. Fakat TiO_2 'de olduğu gibi bu toz halinin kullanımı çeşitli dezavantajları beraberinde getirir. Tozu tekrar tekrar kullanabilmek için geri kazanmak gerekmektedir. Bu durum ekstra bir maliyete yol açmaktadır. Bunun için alternatif yöntemler denenmektedir; toz formu kadar verimli olmasa da plaka şeklinde veya göznekli bir yapı üzerinde büyütme yaparak alternatif formlar üretilir. Şekil 3.6'da toz [80], [81] ve yüzey üzerinde biriktirme uygulamalarına örnekler gösterilmektedir [82], [83]. Yüzeyinde ZnO bulunan bu materyaller UV ışın ile kendilerini temizleyebilmektedirler.



Şekil 3.6: Fotokatalitik uygulamalar için ZnO yapısına ilişkin a) nano boyutlardaki çubuk form, b) karbon nanotüp yüzeyine yapılan kaplama, c) CD yüzeyinde çubuk şeklinde yapılan büyütme ve d) toz ZnO yüzeyine uygulanan grafen kaplama.

Birim kütle başına düşen ışık-yüzey temas oranını yükseltebilmek, fotokatalitik aktiviteyi arttırmak için gereklidir. Bunun için makro gözenekli seramik yapılar tercih edilmektedir.

3.2. LED’ler ile Yapılmış Bazı Güncel Fotokatalizör Çalışmaları

LED’ler ışık yayan diyotlardır; enerjiyi ışığa dönüştürmede ki yüksek verimleri, mekanik dayanımları, uzun vadede ekonomik olmaları ve çevre dostu olmaları cazip yanlarıdır [84]. Son yıllarda LED teknolojisi ile yapılan başarılı birçok fotokatalizör çalışması bulunmaktadır.

Nelson ve arkadaşlarının; gün ışığı, UV-LED ve konvansiyonel siyah ışık (UV-BL) ile birlikte titanyum dioksiti (TiO_2) kullanarak, bisfenol-A (BPA) giderim çalışmasından bu başlık altında bahsetmek uygun olacaktır [85]. Geleneksel fotokatalitik atık su arıtma sistemlerine kıyasla daha temiz ve daha sürdürülebilir teknolojileri belirlemek için yapılan bu çalışma da UV-LED’lerin diğer ışık kaynaklarına göre daha verimli olduğu gözlemlenmiştir. Çalışma da 2.5 mg/L BPA çözeltisine 0.250 g/L olacak şekilde TiO_2 P25 yüklemesi yapılmıştır. 150 mL’lik çözeltiler yarım saatlik adsorpsiyon-desorpsiyon (karanlık) evresinden sonra ışığa maruz bırakılmışlardır. UV-LED ile 20 dakika, UV-BL ile 30 dakika ve gün ışığı ile 120 dakika sonra kirletici su ortamından giderilmiştir.

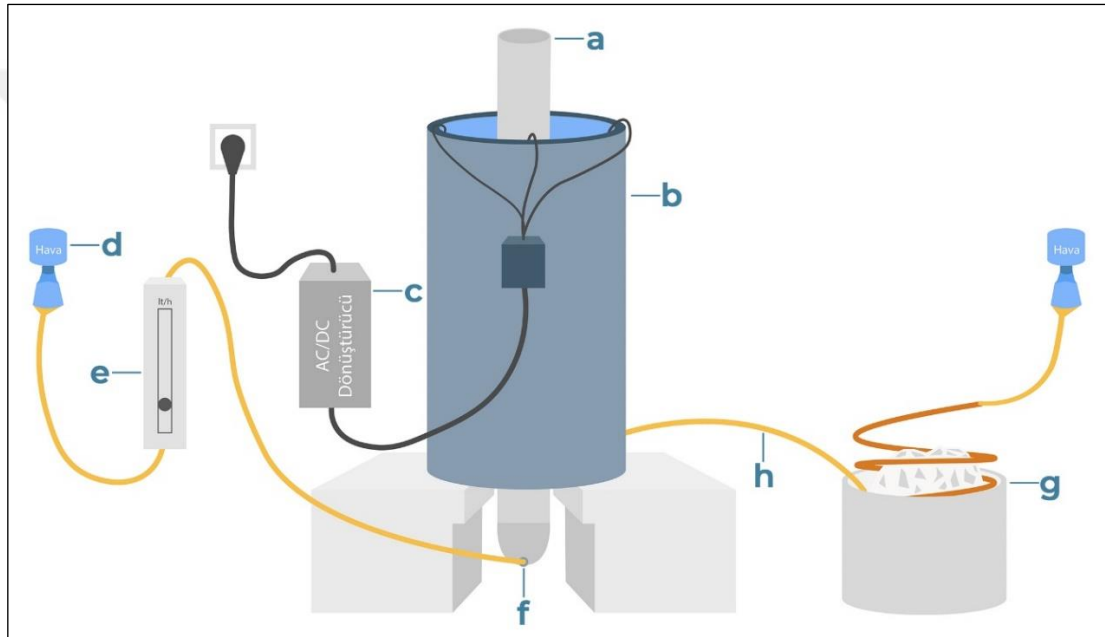
Benzer bir çalışma ise Tenzin ve arkadaşlarına aittir [86]; stronsiyum titanat (SrTiO_3) fotokatalizörü ve UV-LED kullanılarak, anilin mavisi boya (ANM) ve azitromisin antibiyotiği (AZM) giderilmiştir. 70 mL distile suda çözülmüş 20 mg/L’lik ANM ve 15 mg/L’lik AZM çözeltileri katalizör ilavesi ile birlikte yarım saatlik karanlık evreden sonra 4 saat boyunca ışığa maruz bırakılmıştır. Dört farklı katalizör konsantrasyonu denenmiştir (10 mg/L, 30 mg/L, 40 mg/L, 60 mg/L). Organik boyar madde olan ANM 90 dakika sonra, bir antibiyotik olan AZM ise 4 saat sonra %95’ten fazla bir oranla maksimum giderime ulaşmıştır.

Bir diğer çalışma da ise, gadolinyum (Gd^{3+}) katyonu katkılı bizmut vanadat (BiVO_4) ve görünür dalga boyunda ki LED lambalar kullanılarak yapılan bisfenol-A, bisfenol-S and bisfenol-AF’nin giderim çalışmasıdır. 1 g/L fotokatalizör miktarlı, 50 mL’lik BPA çözeltisi (10 mg/L) 30 dakikalık karanlık evrede karışımdan sonra 36 Wattlık LED lambaya üç saat boyunca maruz bırakılmıştır. Birinci dereceden bir kinetik ile giderim sonucunda %77’ye varan verim tespit edilmiştir [87].

4. MATERİYAL VE YÖNTEM

4.1. Deney Düzenegi ve Deneysel Çalışma Yöntemi

Yapılan deneylerde amaç; su ortamında çözünmüş halde bulunan ilaç etken maddelerinin fotokatalizör ve ışık yardımıyla parçalanıp giderilmesini sağlamak ve giderim verimlerini gözlemlemektir. Şekil 4.1’de deney düzeneginin şeması bulunmaktadır. Reaktör, laboratuvar ölçekli kesikli bir reaktörüdür.



Şekil 4.1: Deney düzeneginin şeması a) Borosilikat cam kolon reaktör. b) içi yansıtıcı kompozit (PET- Alüminyum) film ile kaplı fotoreaktör gövdesi, c) LED’lerin ihtiyaç duyduğu doğru akım enerjisi sağlayan ac/dc dönüştürücü güç kaynağı, d) ihtiyaç duyulan havayı sağlayan, basınçlı hava tesisatı vanası e) sisteme verilen hava miktarını kontrol etmeyi sağlayan bir şamandıralı gaz debimetresi f) Reaksiyon için ihtiyaç duyulan havanın cam kolona giriş yaptığı nokta g) LED’lerden kaynaklı oluşan ısıyı soğutmak için kullanılan havanın soğutulduğu düzenek. h) Soğuk havayı taşıyan hortum.

Çözelti cam kolon içerisine doldurulur Şekil 4.1.a), burada ışığa maruz kalır. Lambaların soğutulması buz dolu bir kap ve kabın içerisine konmuş bakır boru düzenegi ile gerçekleştirilir Şekil 4.1.g). Hava bu bakır borudan geçerek soğur ve led modüller ile borosilikat reaktör arasında dağılır.

Reaktör içerisine çözelti konulmadan evvel, hava vanası açılmış ve reaktöre hava verilmiştir. Debimetre yardımıyla hava akışı 1 L /dk olacak şekilde ayarlanmıştır. Daha sonra reaktör içerisine distile su ile hazırlanmış katalizör ve ilaç etken maddesi içeren 500 mL'lik çözelti eklenmiştir. Tüm çalışmalarda çözelti miktarı 500 mL'ye ayarlanmıştır. Hava akışı sayesinde bu heterojen çözelti sürekli disperse halinde olmuştur.

İlk 15 dakikalık evrede LED'ler çalıştırılmamıştır. Bu evreye karanlık evre denilmektedir. Karanlık evre de katalizörün kirletici ile adsorpsiyon-desorpsiyon dengesi kurması beklenir. Bu süre boyunca bir miktar kirletici madde, katalizör yüzeyine tutunur, giderim olmamasına rağmen konsantrasyon da azalma gerçekleşir.

Deneylerde 15 dakikanın sonunda numune alınmış ve ışıklar açılmıştır. Numunenin konsantrasyonu ile başlangıçta ki konsantrasyon farkı; karanlık evrede katalizör yüzeyinde adsorplanan madde miktarını vermiştir. Işıkların açılması ile aynı esnada soğutma havası da ortama verilmeye başlanmıştır. LED'lerin yaydığı ısı bu sayede kontrol edilmiştir.

Işıklar açıldıktan sonra sırasıyla 30., 45., 60., 90. ve 120. dakikalarda numune alınmıştır. Numune miktarı 6 ml'dir. Toplam numune miktarı toplam çözelti miktarının %10'un dan azdır.

Santrifüj tüpüne konan numuneler 6000 devir/dakika ile 10 dakika boyunca santrifüjlenmiştir. Ardından 0.45 μm 'lik naylon bir şırınga filtresinden geçirilip spektrofotometre cihazında absorpsiyon değeri okutulmuştur. Önceden hazırlanmış, absorpsiyona karşılık gelen konsantrasyon grafiği ile konsantrasyon miktarı tespit edilmiştir. Okunan konsantrasyon değeri ilk konsantrasyondan çıkarılarak giderim verimi hesap edilmiştir.

4.2. Deneyde Kullanılan Araçlar ve Maddeler

4.2.1. Kullanılan LED Modüller

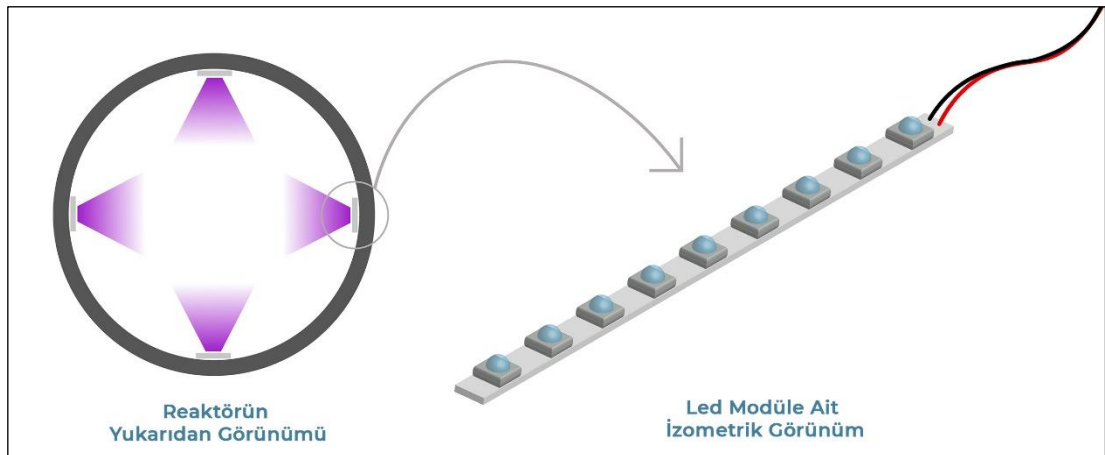
Çalışmanın en büyük amaçlarından birisi de konvansiyonel cıva buharlı lambalara alternatif olarak LED'lerin kullanılmasıdır. LED'lerin sahip olduğu potansiyeli gözlemlemek, bu ürünün sahada ki kullanımı için ön çalışma değeri taşımaktadır. LED'lerin spesifik bir aralıkta ışık üretmesi etkin dalga boyunu

belirlemeye fayda sağlayacaktır. Sadece etkin dalga boyunda ışık üreten bir ışık kaynağı enerji açısından daha verimli olacaktır. Tablo 4.1’de konvansiyonel cıva buharlı lambalar ile LED’ler arasında ki farklar yer almaktadır [88].

Tablo 4.1: LED ile cıva buharlı lambalar arasında ki farklar.

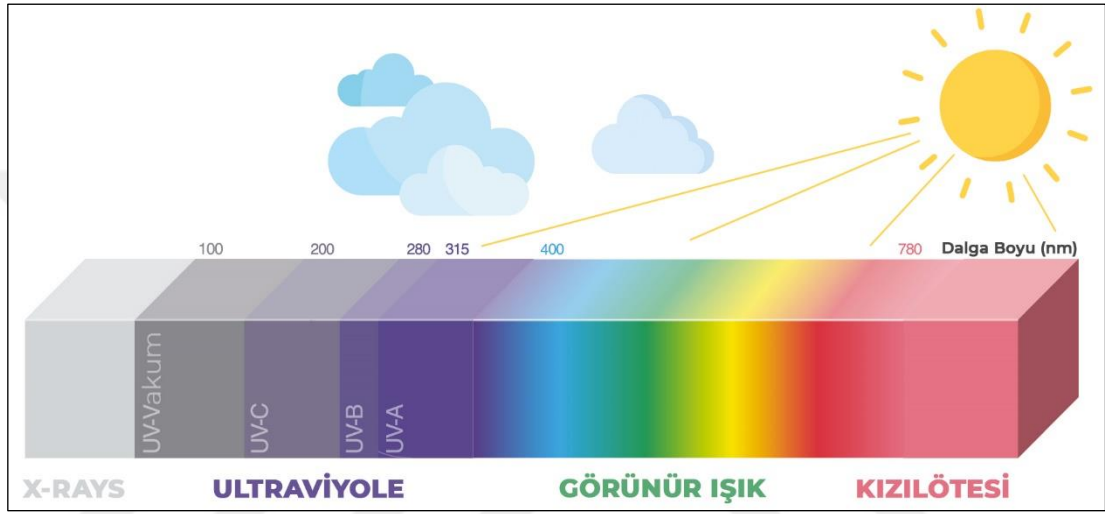
LED Lambalar	Cıva Buharlı Lambalar
✓ Kullanıma hazırdır. ✓ Enerjinin çoğu ışık için harcanmaktadır. ✓ Doğru akım bir güç kaynağı ile basit bir şekilde kontrol edilebilir, çalıştırılabilir. ✓ Uzun ömürlüdür. Parlaklığı zamanla az miktar değişim gösterir. ✓ Daha dayanıklı malzemelerden imal edilir. Dış etmenlerden daha az etkilenir. ✓ Kullanım sonrası çevre açısından büyük bir tehlike içermez.	✓ Kullanıma hazır olmadan evvel ısınması için beklemek gerekmektedir. Bu süre 10 dakikayı bulabilir. ✓ Işık ile birlikte ısı da üretmektedir. Bu ısı sayesinde ışık üretir. Daha az verimlidir. ✓ Balast gibi daha karmaşık kontrol ekipmanlara gerek duyar. Doğrudan güç kaynağına takarak kullanmak mümkün değildir. ✓ Daha kısa ömürlüdür. Parlaklığı zamanla ciddi şekilde azalır. ✓ Daha kırılığandır. Hassasiyet gerektirir. ✓ Cıva içerir, çevre için tehlikedir.
✗ İlk maliyeti biraz daha yüksektir.	✗ Daha ekonomiktir.

Kullanılan LED’ler bir baskılı devre kartına (bdk) seri halde lehimlenmiş ve modül haline getirilip reaktör içerisine yerleştirilmiştir. Şekil 4.2.’de bdk üzerinde ki LED’ler betimlenmiştir. LED reaktörlerin her biri 35 Watt’lık güç kaynağı ile beslenmektedir.



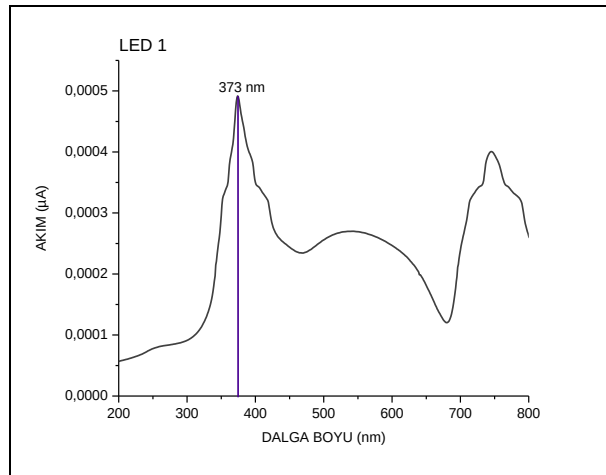
Şekil 4.2: LED modülün reaktör üzerinde ki konumunu ve izometrik görünümü belirten görsel.

Çalışmalarda güneş ışığını simüle etmek için üç farklı dalga boyuna sahip UV-LED'ler kullanılmıştır. Güneşten çıkan radyasyonun %7'si UV-A, %1.5'i UV-B, %0.5'i ise UV-C dalga boyundadır; fakat UV-C dalga boyu atmosfer sebebiyle yeryüzüne ulaşamamaktadır [89]. LED'lerin UV aralığında seçilme sebepleri ise katalizörlerin etkinleştiği esas dalga boylarının bu aralıkta bulunmasıdır. Şekil 4.3.'te güneşin yaydığı radyasyonu ve bu radyasyonların dalga boylarını gösteren grafik yer almaktadır.

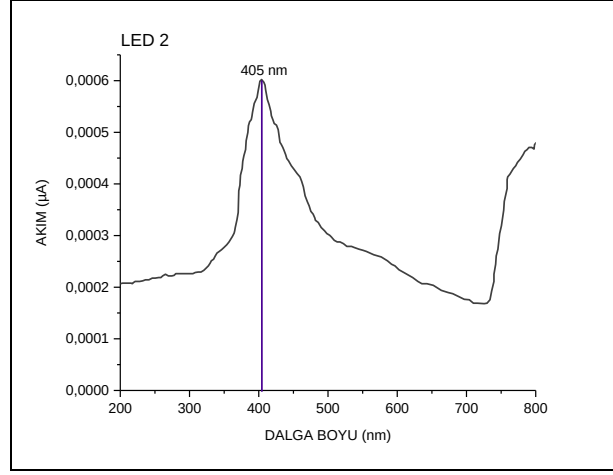


Şekil 4.3: Güneşin yaydığı radyasyonu ve dalga boylarını ifade eden grafik.

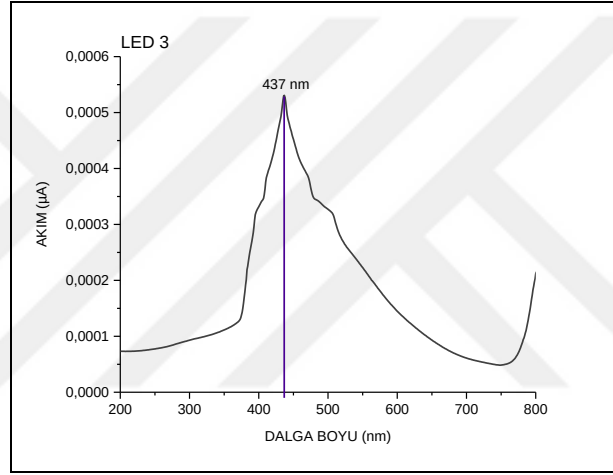
LED'lerin Dalga boyu ölçümleri için Hamamatsu 1527 PMT ve 900V beslemeli Triax 550 spektrometresi kullanılmıştır. Aşağıda bu LED'lere ait dalga boyu tarama grafikleri yer almaktadır (Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6).



Şekil 4.4: Birinci LED'e ait dalga boyu taraması grafiği.



Şekil 4.5: İkinci LED'e ait dalga boyu taraması grafiği.

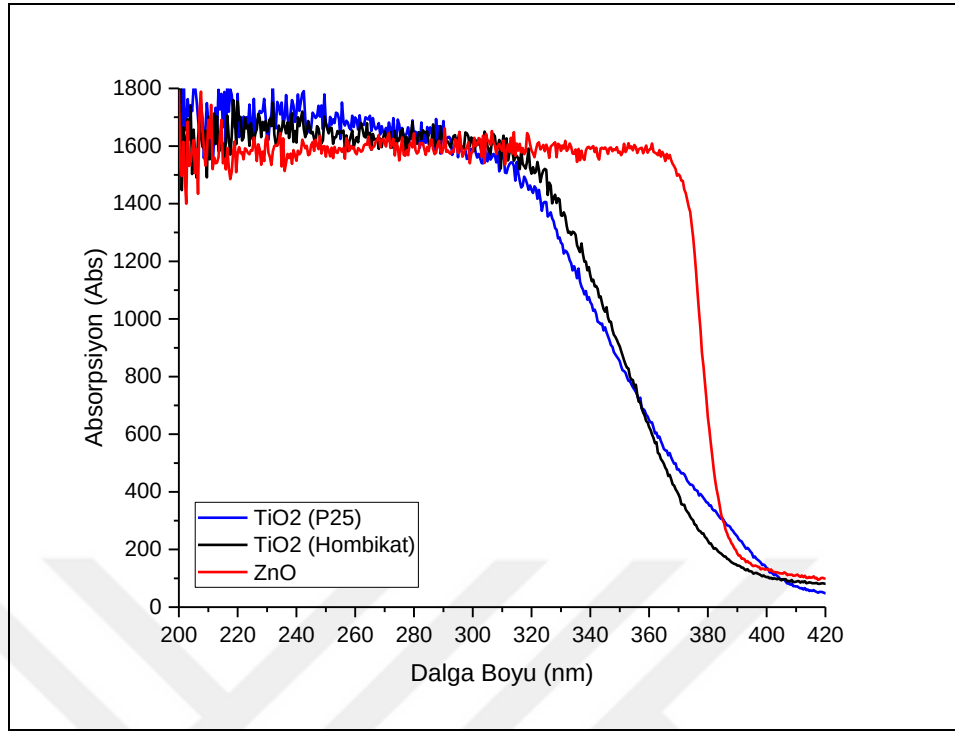


Şekil 4.6: Üçüncü LED'e ait dalga boyu taraması grafiği.

4.2.2. Kullanılan Fotokatalizörler

Fotooksidasyon prosesinin LED'ler kadar önemli olan diğer bir bileşeni de fotokatalizörlerdir. Fotokatalizörlerin türü, seçilecek ışığın dalga boyunu da belirler. Fotokatalizörlerin ışığa verecekleri tepkiyi tahmin edebilmek verimleri hakkında bilgi edinmek için Shimadzu UV-2600 cihazı kullanarak UV-DRS ölçümü yapılmıştır (Şekil 4.7).

Ölçümü yapılan katalizörler; TiO_2 - Degussa P25, Hombikat UV100 ve ZnO 'dur. Fotokatalizörlerin ve organik kirleticilerin zeta potansiyel eğrisini kıyaslayarak çözelti matrisinin ideal pH'ı belirlenmiştir. Bu sayede maksimum çözünme ve temas koşulları sağlanır. Tablo 4.2'de katalizörlere ait zeta potansiyel değeri yer almaktadır [90]. Ölçümler Malvern Instruments marka, Zetasizer Nano-ZS model cihaz ile yapılmıştır.



Şekil 4.7: Fotokatalizörlere ait UV-DRS tarama değeri.

Tablo 4.2: Çalışmalar esnasında kullanılan fotokatalizörlerin zeta potansiyel değerleri (pH 7.1 için).

Zeta Potansiyel Değeri (mV)	
ZnO	TiO ₂
15.2	18

4.2.3. Kullanılan Boya ve İlaç Etken Maddeleri

Bu çalışma daha önceden de bahsi geçtiği üzere ilaç etken maddesi olan iki antibiyotik ile ilgilidir; SD ve ENR .

SD kimyasal bileşeni sülfanilamiddan türetilen, sentetik geniş spektrumlu bir antibiyotiktir [12]. ENR ise, hayvanlarda gram pozitif ve gram negatif bakteriyel enfeksiyonların neden olduğu hastalıkların etkin tedavisinde yaygın olarak kullanılan bir florokinolon antibiyotiktir [37].

Bu kimyasallardan 15 mg/L'lik çözeltiler hazırlanıp gün aşırı olacak şekilde manyetik karıştırıcılarda iyice karıştırılmıştır. Bu iki kimyasalın zeta potansiyel ölçüleri sonucunda, pH düzeltilmesi yapmanın gereksiz olduğu görülmüştür. Nötr

pH’da negatif olan zeta potansiyel değerleri, pozitif değere sahip katalizörlerle uyum arz etmektedir. Çözeltilerin 6-7 arası olan mevcut pH değerleri uygun kabul edilmiştir.

Antibiyotiklerle çalışmadan evvel, deney düzeneğinin ve fotokatalizörlerin genel anlamda performansını görebilmek için Reactive Orange 16 (RO 16 - $C_{20}H_{17}N_3Na_2O_{11}S_3$) boyar maddesi kullanılmıştır. Bu kimyasalın da nötr halde iken ki zeta potansiyel değeri negatiftir [91]. Bu sebeple pozitif olan katalizörlerle uygundur. Bu ön çalışma da 50 mg/L’lik çözeltiler hazırlanmıştır. Boya ve ilaç etken maddeleri ile yapılan tüm çalışmalar da 500 mL’lik numuneler kullanılmıştır.

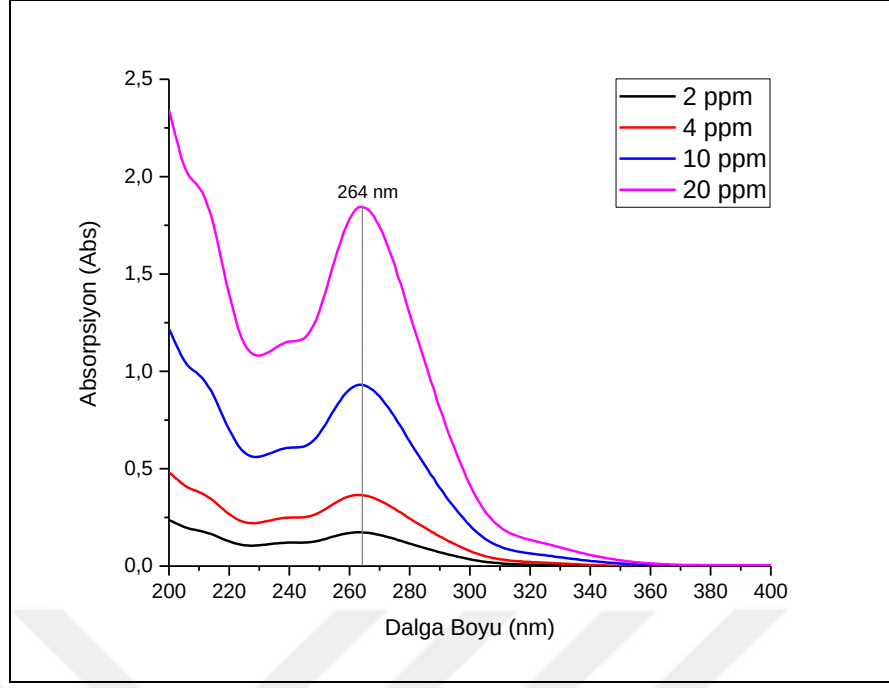
Tablo 4.3: Çalışmalarda kullanılan sülfadiazinin pH’a bağlı zeta potansiyel değerleri.

pH	Zeta Potansiyeli (mV)
2.20	1.09
5.58	-13.60
11.60	-35.40

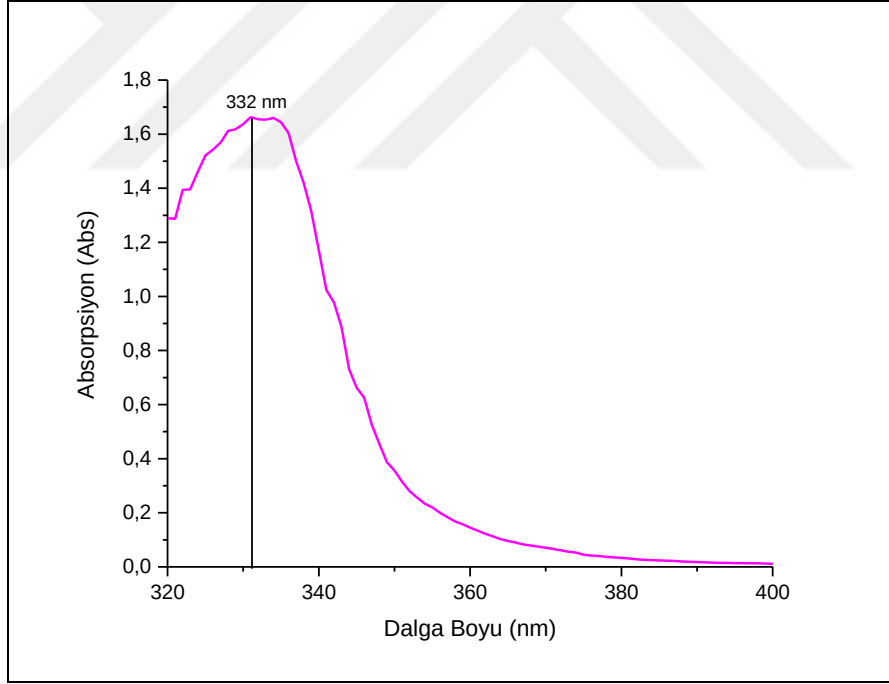
Tablo 4.4: Çalışmalarda kullanılan enrofloksasinin pH’a bağlı zeta potansiyel değerleri.

pH	Zeta Potansiyeli (mV)
2.21	-0.02
6.71	-18.90
11.60	-37.30

Giderim ölçümleri spektrofotometre cihazı ile yapılmıştır. Ölçümler için ilk başta okuma yapılacak kimyasalın dalga boyu taraması yapılmıştır. Şekil 4.8’de ve 4.9’da bu taramalara ait grafikler görünmektedir. SD için birden fazla konsantrasyon da (2 mg/L, 4 mg/L, 10 mg/L ve 20 mg/L) tarama yapıp okuma yapılacak pik noktasından emin olunmuştur. ENR için ise 20 mg/L’lik çözelti ile dalga boyu taraması yapılmıştır.



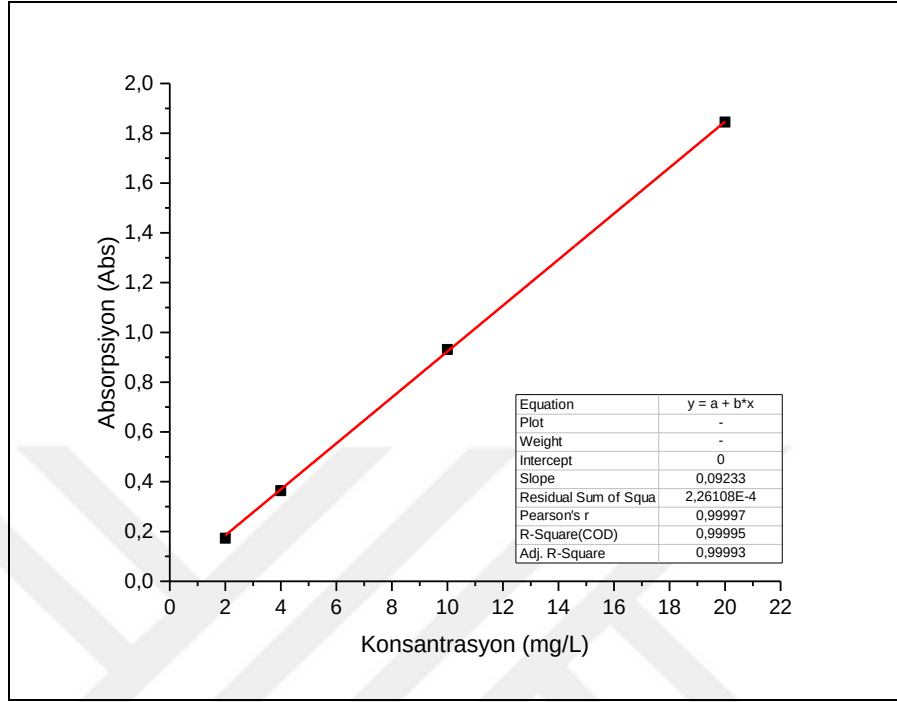
Şekil 4. 8: Sülfadiazine ait dalga boyu- absorpsiyon taraması.



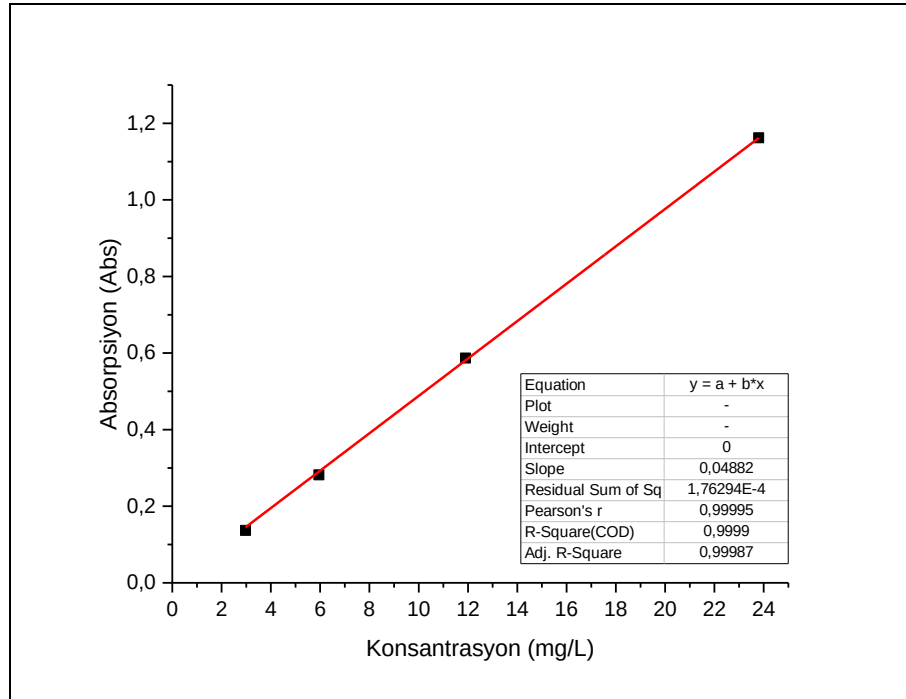
Şekil 4.9: Enrofloksasine ait dalga boyu- absorpsiyon taraması.

Taramalarda elde edilen zirve noktalara karşılık gelen dalga boyları belirlenmiştir. Konsantrasyonları bilinen seyreltilmiş çözeltiler bu dalga boylarında ölçülmüş ve absorbans değerleri kayıt edilmiştir. Bu veriler ile OriginPro yazılımı kullanılarak

doğrusal bir X (konsanstrasyon) – Y (Absorpsiyon) grafiği oluşturulmuştur (Şekil 4.10 ve Şekil 4.11).



Şekil 4.10: Sülfadiazine ait absorpsiyon-konsantrasyon grafiği.



Şekil 4.11: Enrofloksasine ait absorpsiyon-konsantrasyon grafiği.

4.2.4. Kullanılan Cihazlar

Çalışma da sıklıkla kullanılan cihazlar; Key Instruments firmasına ait şamandıralı gaz debimetresi, KERN ABJ marka hassas terazi, Thermoyline manyetik karıştırıcısı, Hach Lange DR3800 ve Hach Lange DR6000 model spektrofotometre cihazları oldu.

Çalışmanın başında ise LED'lerin Dalga boyu ölçümleri için Hamamatsu 1527 PMT ve 900V beslemeli Triax 550 spektrometresi kullanılmıştır. Katalizörler için UV-DRS analizi Shimadzu UV-2600 cihazı kullanarak yapılmıştır. Zeta potansiyeli ölçümleri ise Malvern Zetasizer Nano-ZS marka model cihaz ile yapılmıştır. Toplam organik karbon (TOC) ölçümleri ise Shimadzu TOC-L CPH cihazında yapılmıştır.



5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Her deneyin başlangıcında fotokatalizör ile kirletici arasında adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinin sağlanması için 15 dakikalık bir karanlık evre safhası uygulanmıştır. Fotokatalizörü çözelti içinde disperse etmek ve reaksiyon için fayda sağlayan oksijenin seviyesini artırmak için ortamına 1 L/dk debide hava verilmiştir.

Giderim verimleri başlangıç konsantrasyonu C_0 baz alınarak hazırlanmıştır. Kimyasalların giderim kinetikleri, yalancı birinci dereceden kinetik olarak kabul edilmiştir.

$$-\frac{dC}{dt} = kC \quad (5.1.)$$

$$\ln \frac{C_0}{C} = -kt \quad (5.2.)$$

C_0 başlangıç anında ki konsantrasyonu, C t zamanındaki konsantrasyonu ve k 'da 1. derece reaksiyon hız sabitini ifade eder. k hız sabiti fotokatalitik reaktiviteyi değerlendirmede kullanılmaktadır.

5.1. Deney Verileri

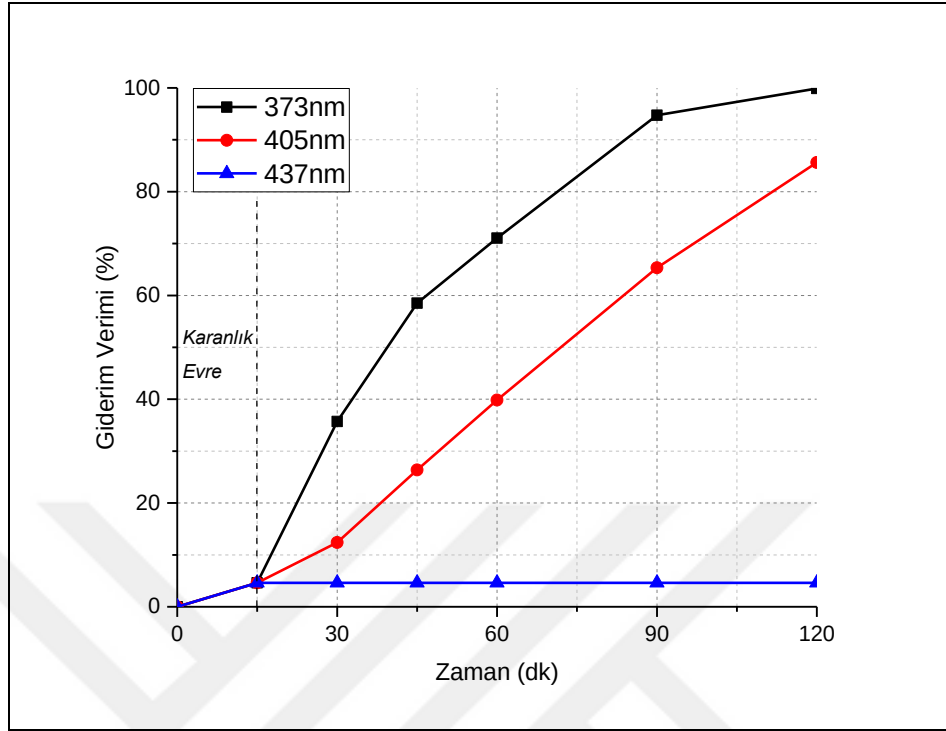
5.1.1. Ön Çalışmalar ve Sonuçları

İlaç etken maddeleri ile çalışma yapmadan evvel, kalitatif gözleme de imkan veren RO-16 boyar maddesi kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir.

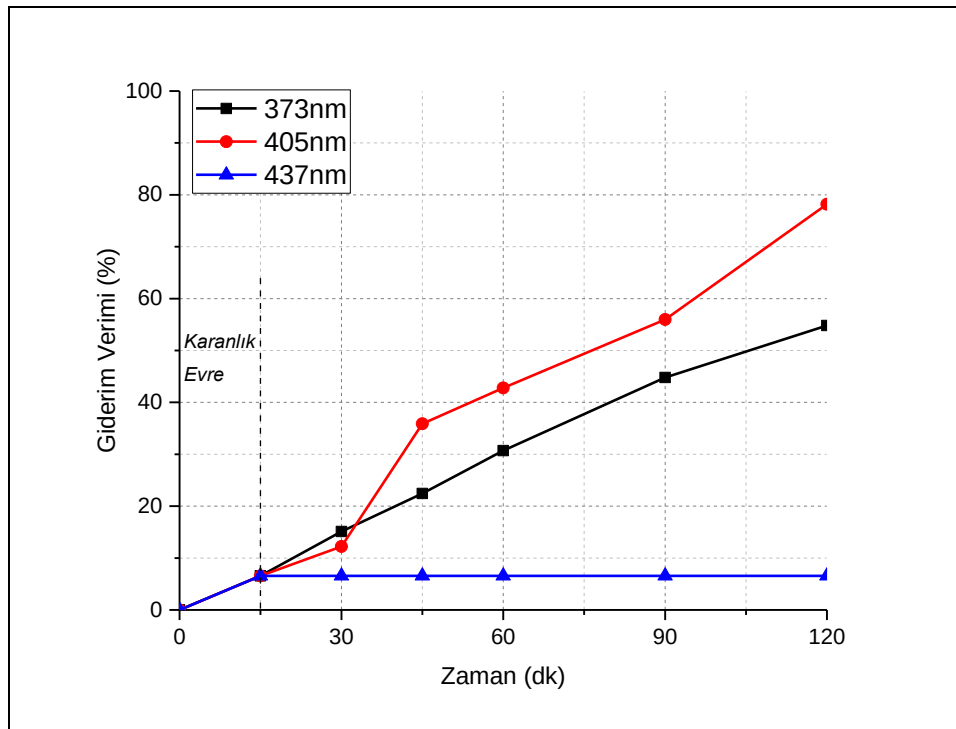
Distile su ile hazırlanmış 500 mL'lik RO-16 çözeltileri (50 mg/L) , üç farklı LED reaktörde, 0.5 g/L'lik katalizör ilavesi ile giderilmeye çalışılmıştır.

Bu ön çalışma sonucunda TiO_2 - Hombikat UV100 katalizörü ve 437 nm baskın dalga boyuna sahip üçüncü LED reaktörün düşük verimli oldukları tespit edilmiştir. Bu sebeple de ilaç etken maddeleri ile yapılacak deney programından çıkarılmışlardır.

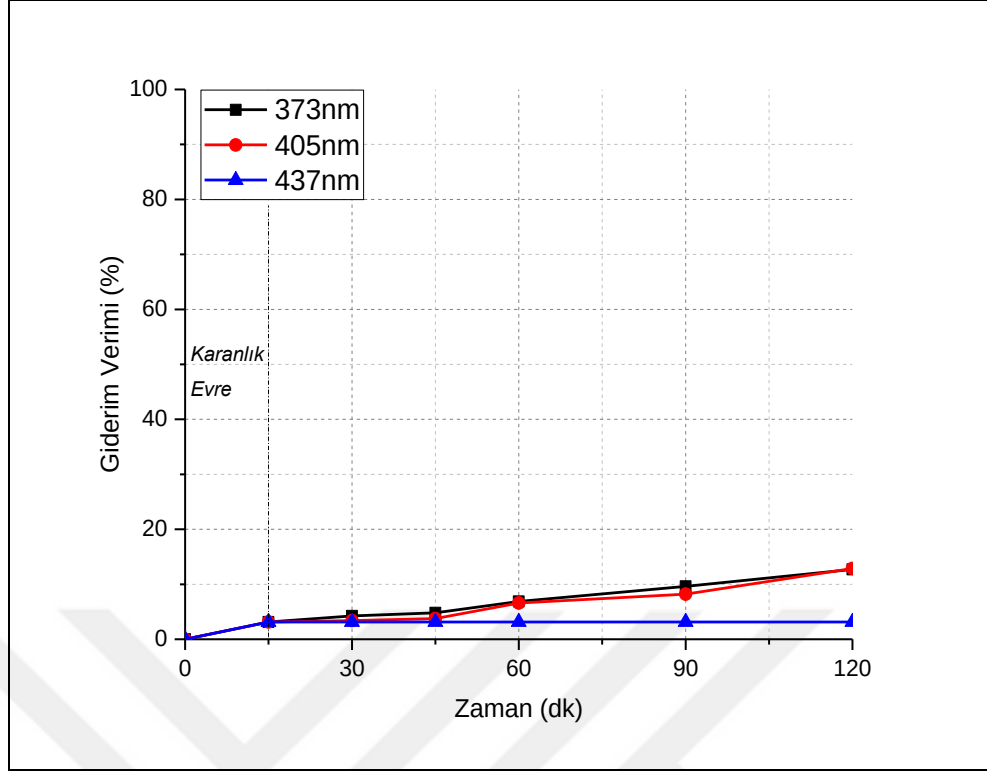
Aşağıda bu giderim çalışmalarına ait grafikler (Şekil 5.1., Şekil 5.2., Şekil 5.3.) yer almaktadır.



Şekil 5.1: ZnO, RO-16 giderim verimi (RO-16: 50 mg/L, ZnO:0.5 g/L, 500 mL çözelti).



Şekil 5.2: TiO₂ – Degussa P25, RO-16 giderim verimi (RO-16: 50 mg/L, TiO₂ - P25:0.5 g/L, 500 mL çözelti).



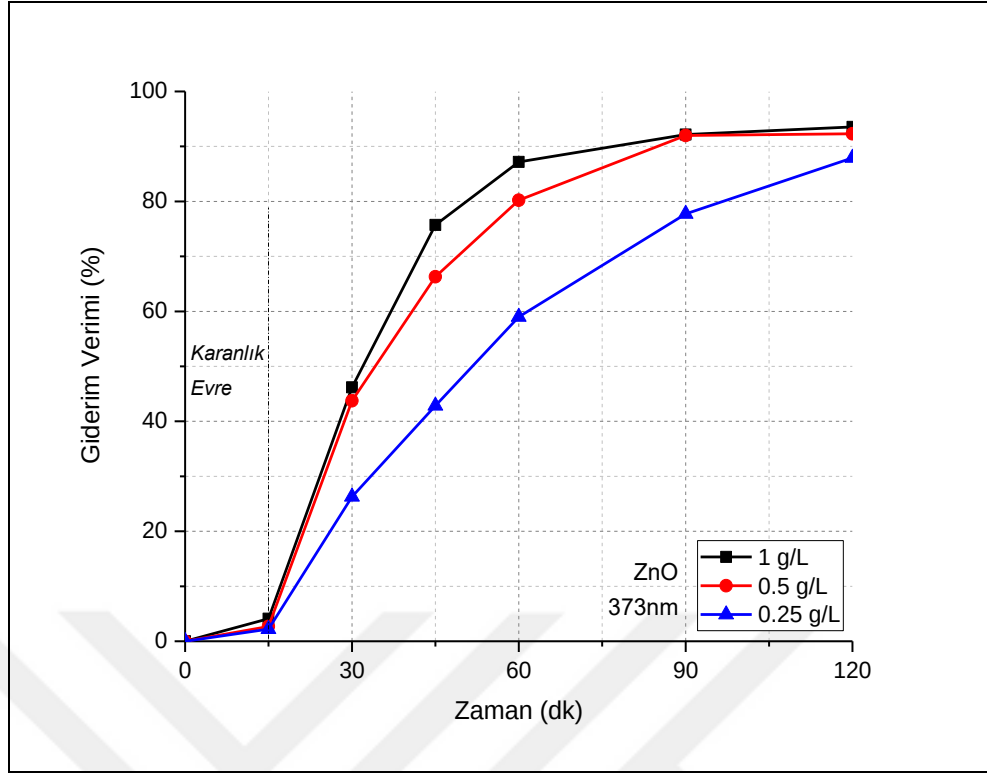
Şekil 5.3: TiO₂ – Hombikat UV100, RO-16 giderim verimi (RO-16: 50 mg/L, TiO₂ - UV100:0.5 g/L, 500 mL çözelti).

Bu çalışmalardan da görüldüğü üzere 437nm ışığın fazla bir etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir, aynı şekilde TiO₂ - Hombikat UV100 fotokatalizörü de istenen verimi sağlamamıştır. Bu sebepler doğrultusunda bu unsurlar sonraki çalışmalardan çıkarılmışlardır.

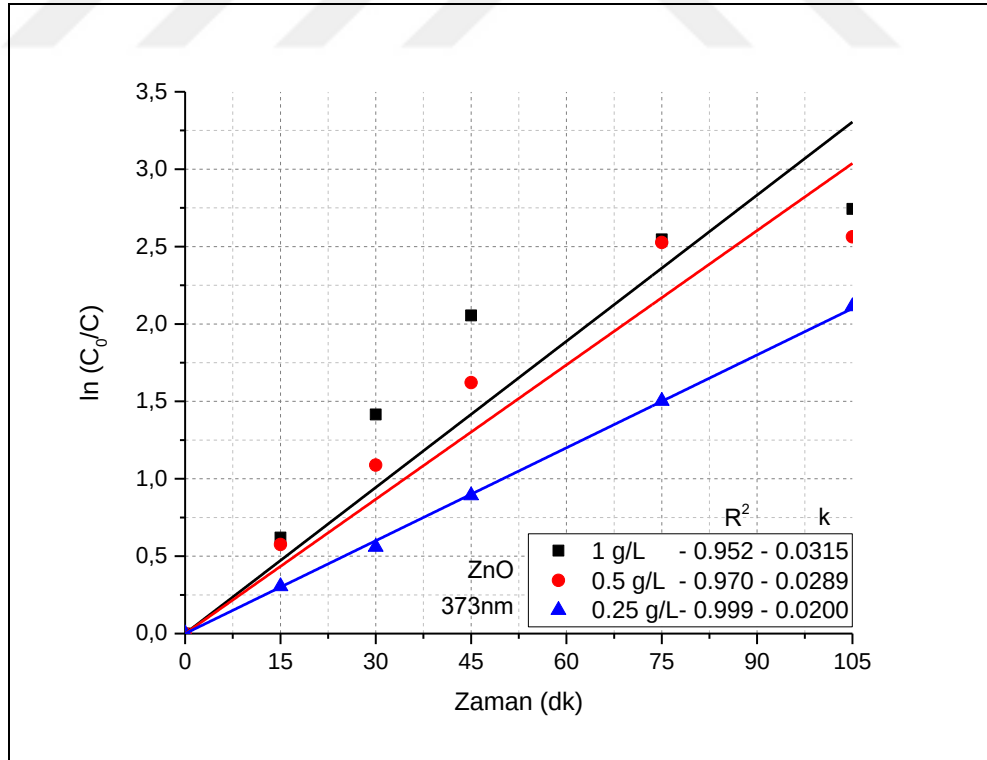
5.1.2. Sülfadiazin Giderim Çalışmaları ve Sonuçları

15 mg /L hazırlanan 500 mL SD çözeltisi, ZnO ve TiO₂-P25 katalizörleri ile üç farklı miktarda (0.25 g/L, 0.5 g/L, 1.0 g/L) ve iki farklı LED reaktörde denenmiştir.

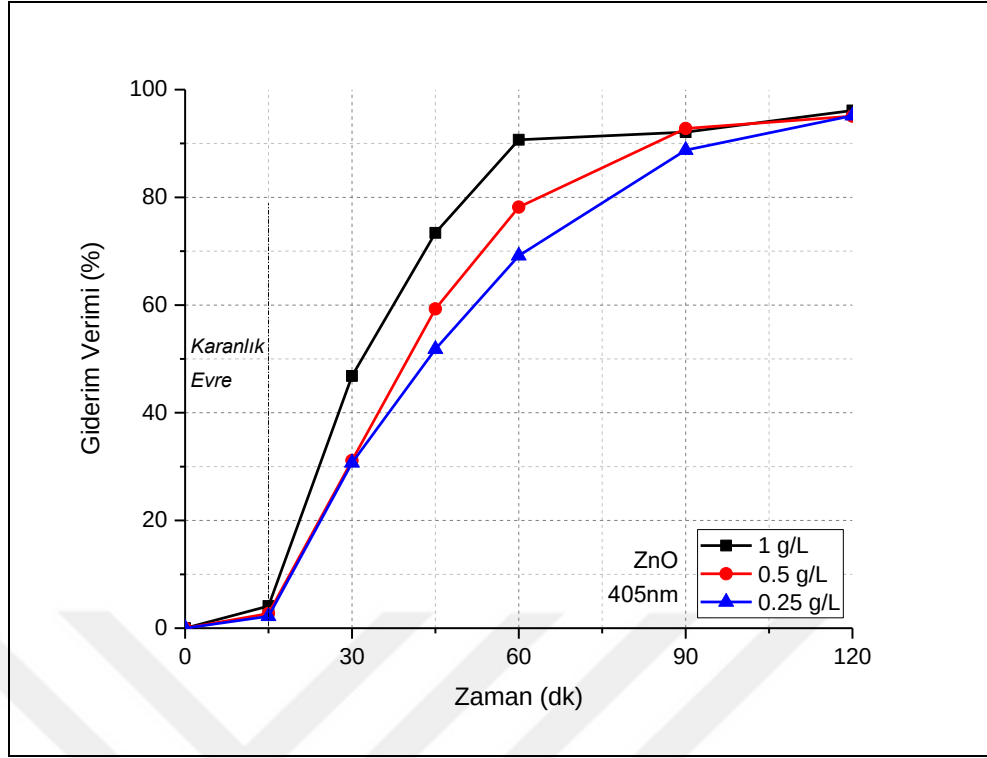
Fotokatalizör miktarı ile giderim hızı arasında doğru orantı gözlemlenmiştir fakat 2 saatlik işlem sürecinin sonunda giderim değerleri yakın çıkmaktadır. SD'nin gideriminde ZnO'nin giderim hızı TiO₂-P25'ten fazla olmuştur. 405 nm baskın dalga boyu her iki katalizör içinde daha verimli sonuç vermiştir. ZnO için optimum miktar 0.5 g/L, TiO₂-P25 için 1 g/L kabul edilebilir. Reaksiyon kinetikleri 15. dakikadan (karanlık evre) sonrasını ifade etmektedir (Şekil 5.5, Şekil 5.7, Şekil 5.9 ve Şekil 5.11).



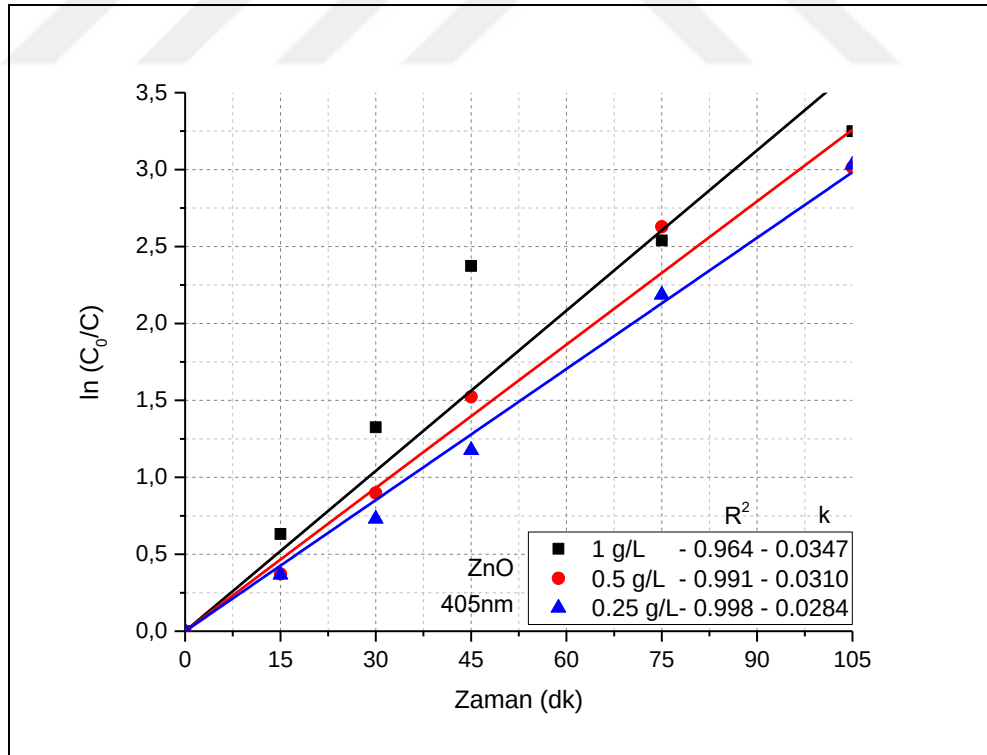
Şekil 5.4: ZnO ve 373 nm LED'lere ait SD giderim verimi (SD:15 mg/L, ZnO: 0.25-0.5-1.0 g/L, 500 mL çözelti).



Şekil 5.5: ZnO ve 373 nm LED'lere ait SD giderim reaksiyon kinetiği (SD:15 mg/L, ZnO: 0.25-0.5-1.0 g/L, 500 mL çözelti).

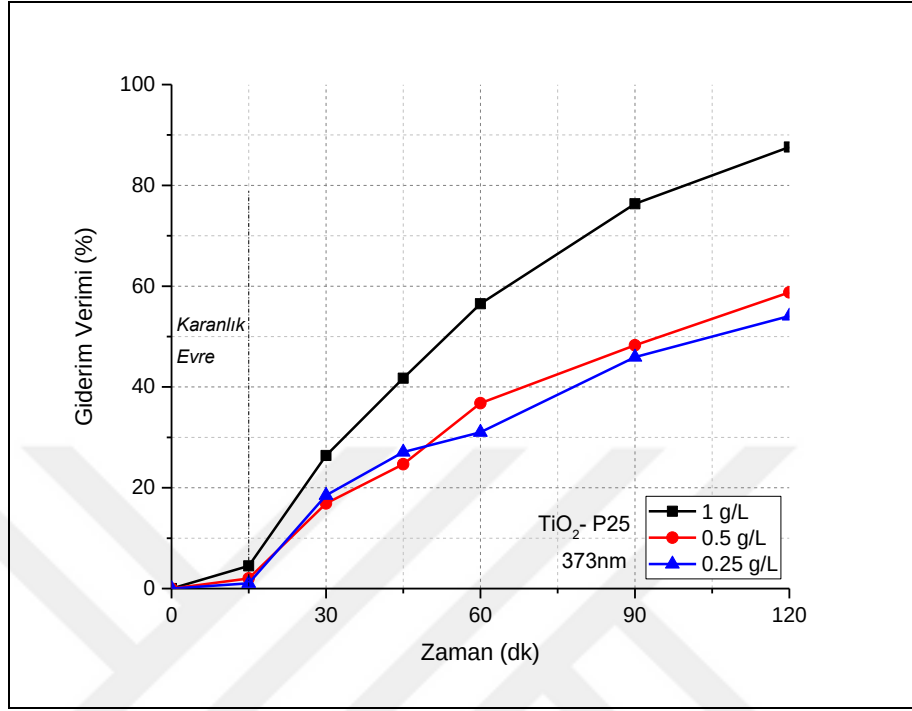


Şekil 5.6: ZnO ve 405 nm LED'lere ait SD giderim verimi (SD:15 g/L, ZnO: 0.25-0.5-1.0 g/L, 500 mL çözelti).

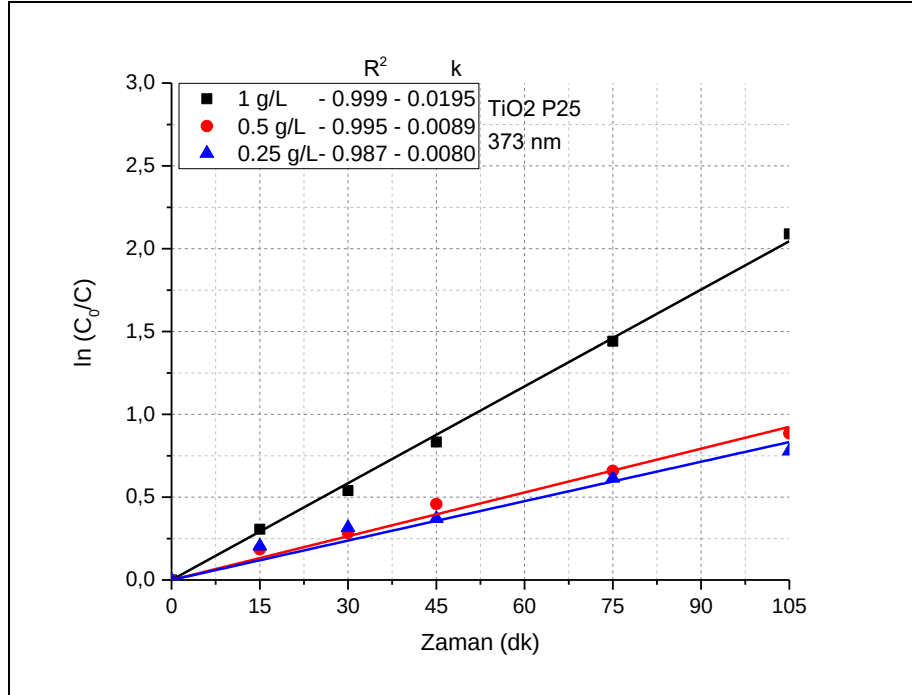


Şekil 5.7: ZnO ve 405 nm LED'lere ait SD giderim reaksiyon kinetiği (SD:15 mg/L, ZnO: 0.25-0.5-1.0 g/L, 500 mL çözelti).

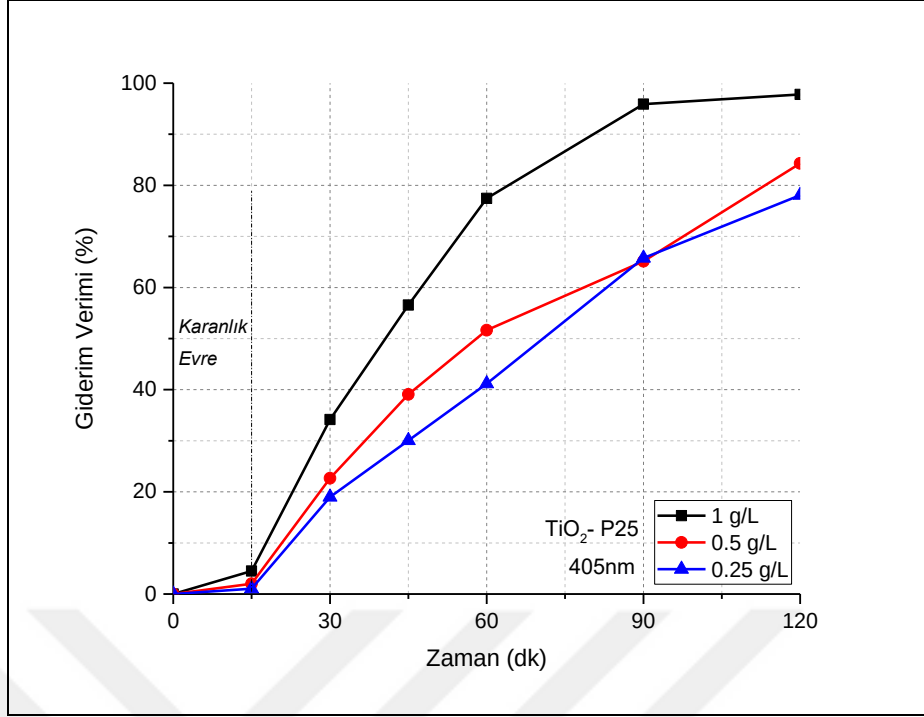
TiO₂ - Degussa P25'e ait giderim çalışmaları ise aşağıda ki gibidir. Üç farklı katalizör miktarı (0.25 g/lt, 0.5 g/lt, 1.0 g/lt) iki farklı LED reaktörde denenmiştir.



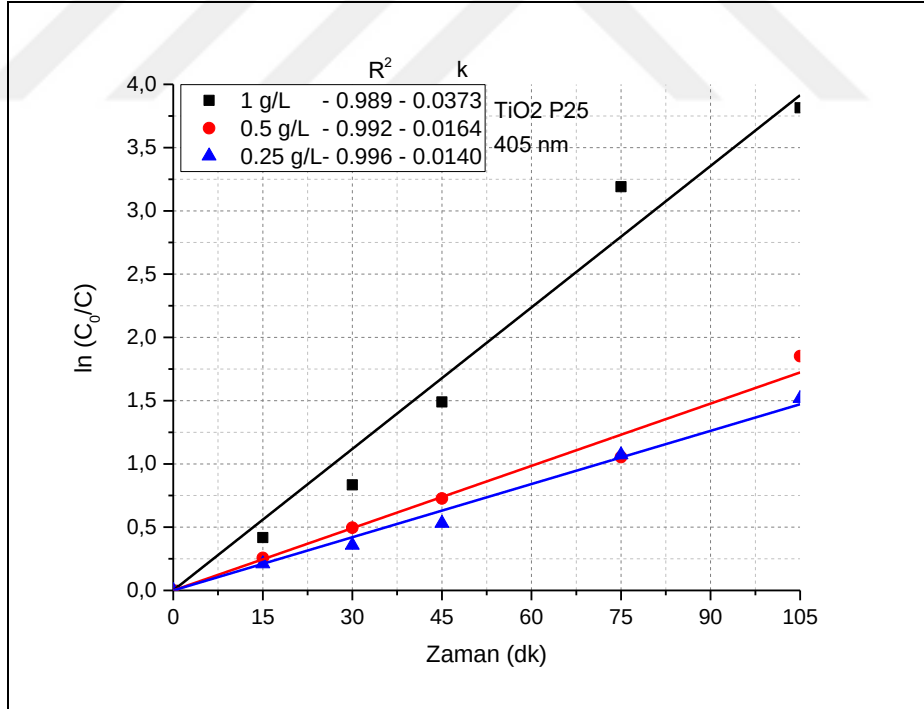
Şekil 5.8: TiO₂ Degussa P25 ve 373 nm LED'lere ait SD giderim verimi (SD:15 mg/L, TiO₂-P25: 0.25-0.5-1.0 g/L, 500 mL çözelti).



Şekil 5.9: TiO₂ Degussa P25 ve 373 nm LED'lere ait SD giderim reaksiyon kinetiği (SD:15 mg/L, TiO₂-P25: 0.25-0.5-1.0 g/L, 500 mL çözelti).



Şekil 5.10: TiO₂ Degussa P25 ve 405nm LED'lere ait SD giderim verimi (SD:15 mg/L, TiO₂-P25: 0.25-0.5-1.0 g/L, 500 mL çözelti).



Şekil 5.11: TiO₂ Degussa P25 ve 405 nm LED'lere ait SD giderim reaksiyon kinetiği (SD:15 mg/L, TiO₂-P25: 0.25-0.5-1.0 g/L, 500 mL çözelti).

Tablo 5.1 incelendiğinde; her iki katalizörde de, katalizör miktarı arttıkça reaksiyon hız sabitleri artmıştır. 405 nm dalga boyunda 373 nm'ye göre daha fazla

giderim olduğu tespit edilmiştir. Bu dalga boyunda 1 g/L TiO₂-P25 ile %100'e yakın SD giderimi olmuştur. ZnO hem 373 nm hem de 405 nm dalga boyunda daha verimli olmuştur fakat; 405 nm ışık altında, 1 g/L TiO₂-P25 az bir farkla daha iyi sonuç vermiştir.

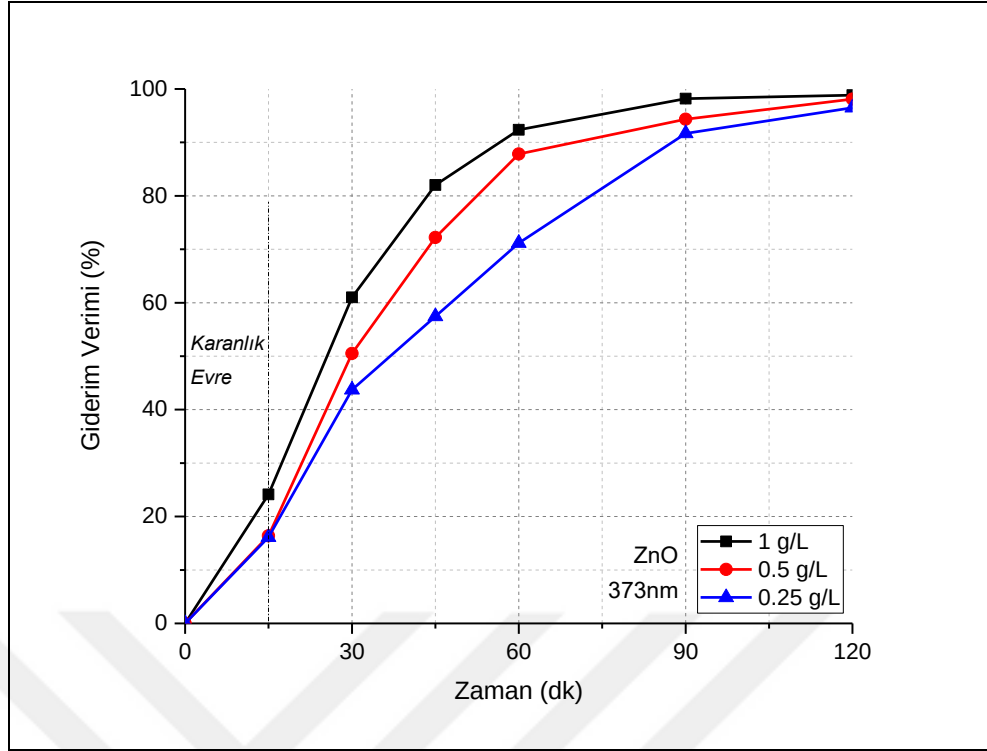
Tablo 5.1: Sülfadiazin giderimine ait reaksiyon hız sabiti karşılaştırmaları.

		373 nm	405 nm
ZnO	0.25 g/L	0.0200	0.0284
	0.50 g/L	0.0289	0.0310
	1.00 g/L	0.0315	0.0347
TiO ₂ -P25	0.25 g/L	0.0080	0.0140
	0.50 g/L	0.0089	0.0164
	1.00 g/L	0.0195	0.0373
		k (dk ⁻¹)	

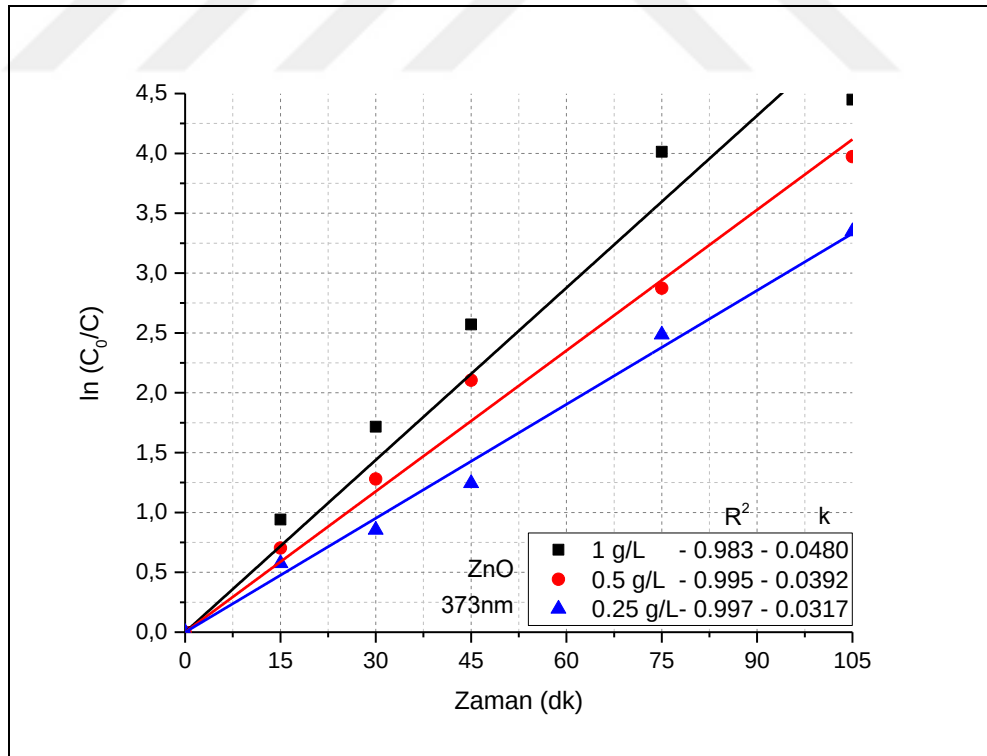
5.1.2. Enrofloksasin Giderim Çalışmaları ve Sonuçları

ZnO'ya ait giderim çalışmaları Şekil 5.12, Şekil 5.14'te ifade edilmiştir. TiO₂-P25'e ait çalışmalar ise Şekil 5.16, Şekil 5.18'te ifade edilmiştir. 15 mg/L hazırlanan 500 mL'lik çözeltilerle giderim deneyleri yapılmıştır. Üç farklı katalizör miktarı denenmiştir (0.25 g/L, 0.5 g/L, 1.0 g/L).

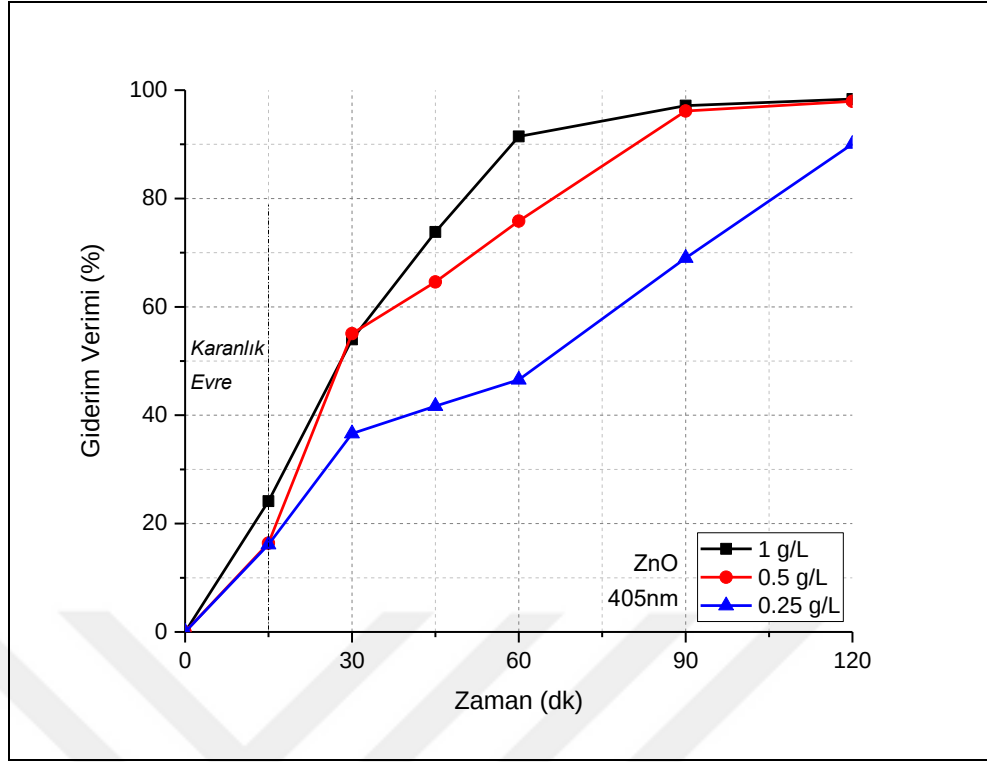
ZnO ile yapılan deneylerin başlangıç aşamasında katalizör miktarına bağlı olarak köpürme gerçekleşmiştir ve bu köpürme, katalizör-kirletici dispersiyonunu etkilemiştir. Bu köpürme yaklaşık yarım saat sonra kendi kendine sönmülenerek ortadan kaybolmuştur. Ancak ZnO deneylerinde, 15. dakika da (karanlık evre sonrasında) alınan numunelerin doğruluğu etkilenmiştir; bu sebeple adsorpsiyon değeri gerçekte olduğundan daha yüksek okunmuştur (Şekil 5.12 ve Şekil 5.14) .



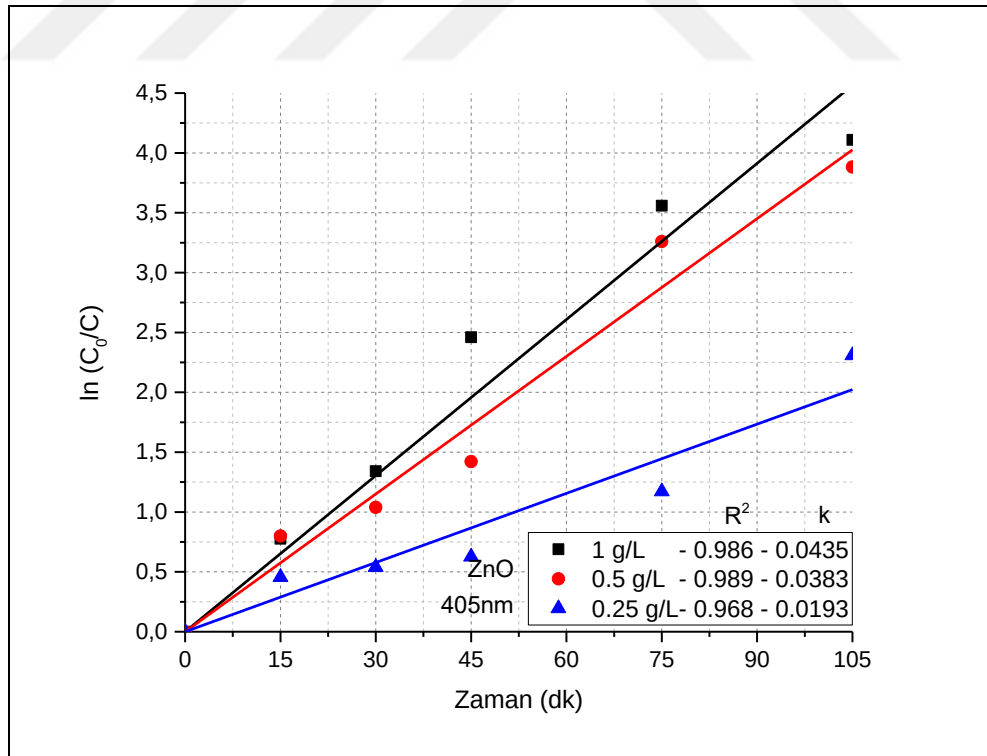
Şekil 5.12: ZnO ve 373nm LED'lere ait ENR giderim verimi (ENR:15 mg/L, ZnO: 0.25-0.5-1.0 g/L, 500 mL çözelti).



Şekil 5.13: ZnO ve 373 nm LED'lere ait ENR giderim reaksiyon kinetiği (ENR:15 mg/L, ZnO: 0.25-0.5-1.0 g/L, 500 mL çözelti).

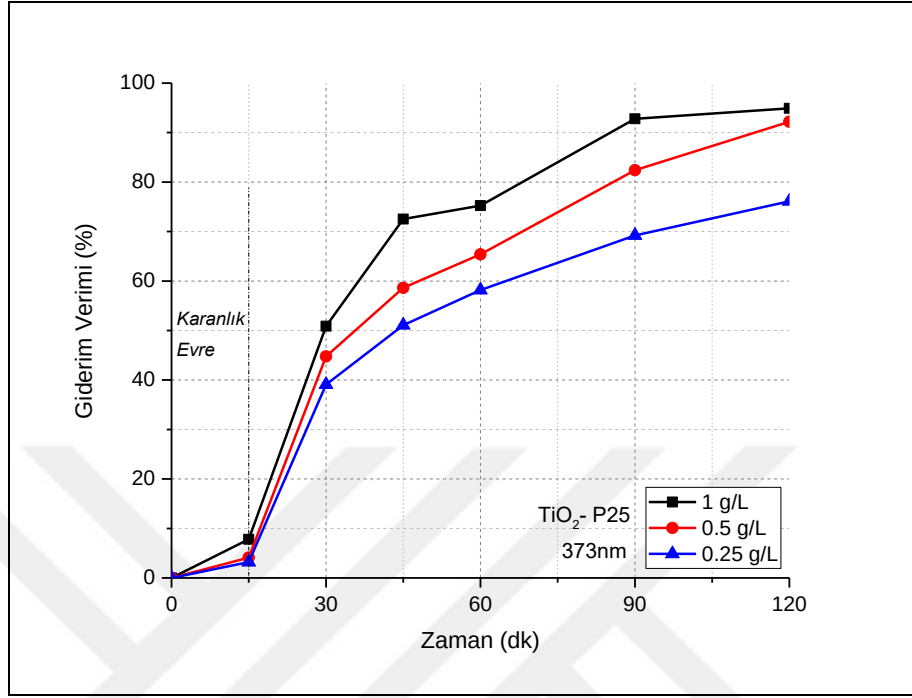


Şekil 5.14: ZnO ve 405nm LED'lere ait ENR giderim verimi (ENR:15 mg/L, ZnO: 0.25-0.5-1.0 g/L, 500 mL çözelti).

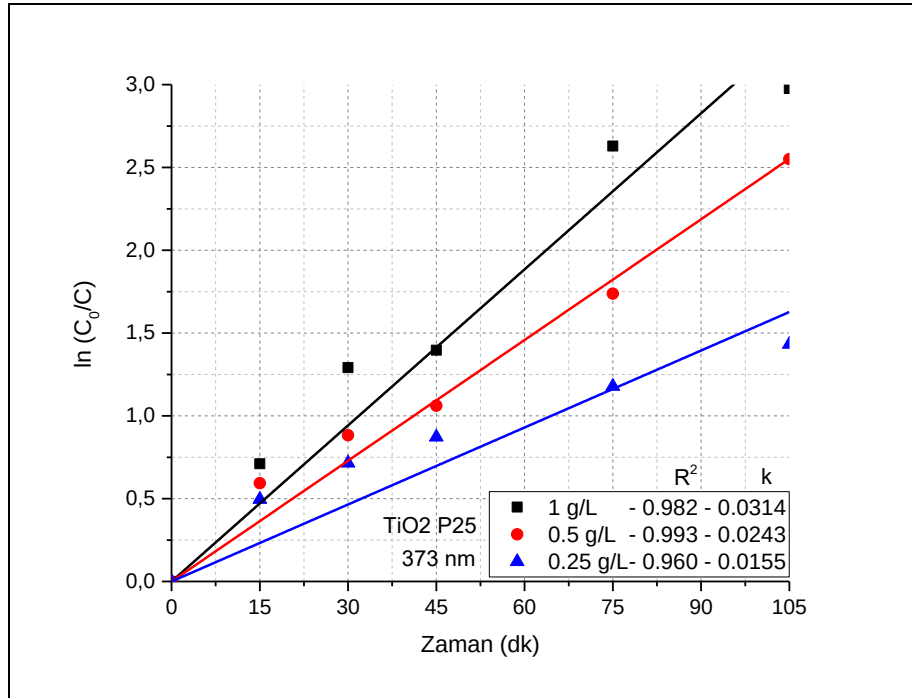


Şekil 5.15: ZnO ve 405 nm LED'lere ait ENR giderim reaksiyon kinetiği (ENR:15 mg/L, ZnO: 0.25-0.5-1.0 g/L, 500 mL çözelti).

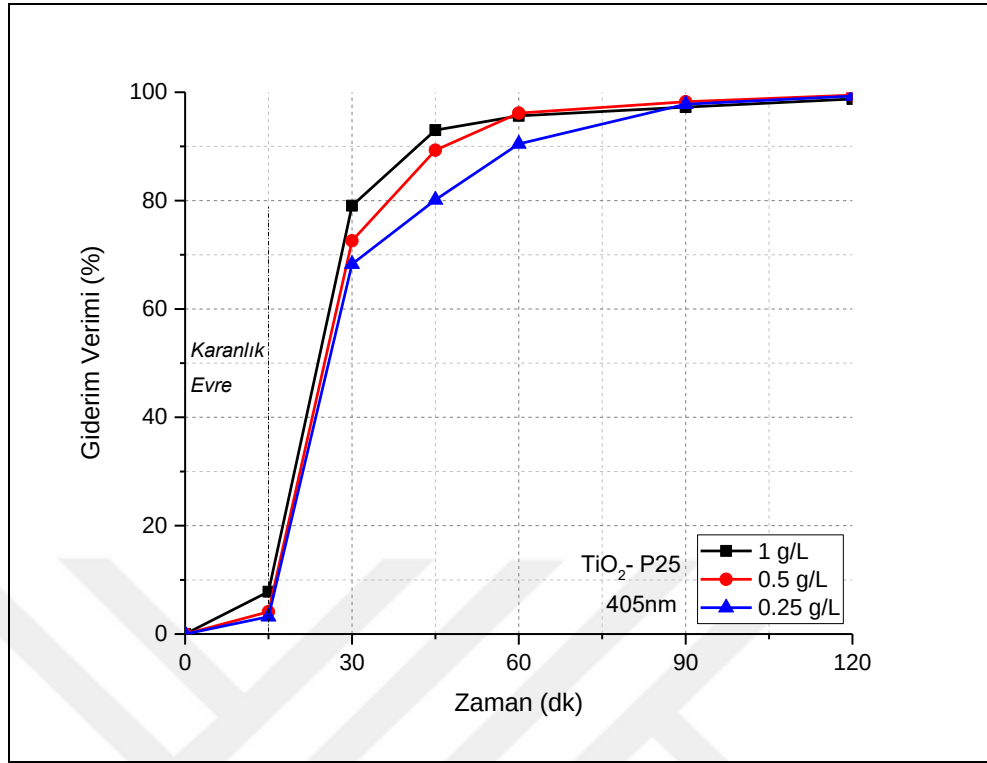
TiO₂ - Degussa P25'e ait giderim çalışmaları ise aşağıda ki gibidir. Üç farklı katalizör miktarı denenmiştir (0.25 g/L, 0.5 g/L, 1.0 g/L).



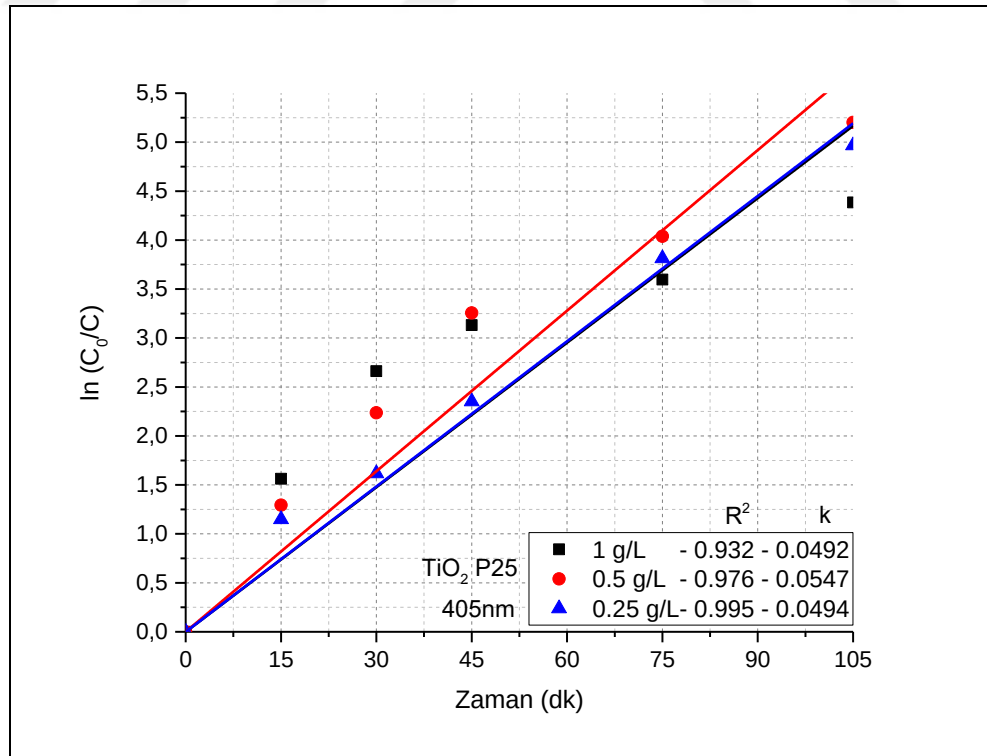
Şekil 5.16: TiO₂ Degussa P25 ve 373 nm LED'lere ait ENR giderim verimi (ENR:15 mg/L, TiO₂ P25: 0.25-0.5-1.0 g/L, 500 mL çözelti).



Şekil 5.17: TiO₂ Degussa P25 ve 373 nm LED'lere ait ENR giderim reaksiyon kinetiği (ENR:15 mg/L, TiO₂-P25: 0.25-0.5-1.0 g/L, 500 mL çözelti).



Şekil 5.18: TiO₂ Degussa P25 ve 405nm LED'lere ait ENR giderim verimi (ENR:15 mg/L, TiO₂ P25: 0.25-0.5-1.0 g/L, 500 mL çözelti).



Şekil 5.19: TiO₂ Degussa P25 ve 405 nm LED'lere ait ENR giderim reaksiyon kinetiği (ENR:15 mg/L, TiO₂-P25: 0.25-0.5-1.0 g/L, 500 mL çözelti).

ENR genel anlamda SD'ye göre daha yüksek verimde giderilmiştir. Düşük konsantrasyonlarda ki katalizör miktarlarında bile iyi bir giderim söz konusudur.

ZnO burada sülfadiazin ile yapılan deneylere nazaran 373 nm dalga boyu yerine 405 nm dalga boyunda daha verimli sonuçlar vermiştir. TiO₂-P25 ise 405 nm dalga boyunda ki verimini tekrarlamıştır.

Tablo 5.2: Enrofloksasin giderimine ait reaksiyon hız sabiti karşılaştırmaları.

		373 nm	405 nm
ZnO	0.25 g/L	0.0317	0.0193
	0.50 g/L	0.0392	0.0383
	1.00 g/L	0.0480	0.0435
TiO ₂ -P25	0.25 g/L	0.0155	0.0494
	0.50 g/L	0.0243	0.0547
	1.00 g/L	0.0314	0.0492
		k (dk ⁻¹)	

5.2. Deneylerde Karıştırıcının Etkisi

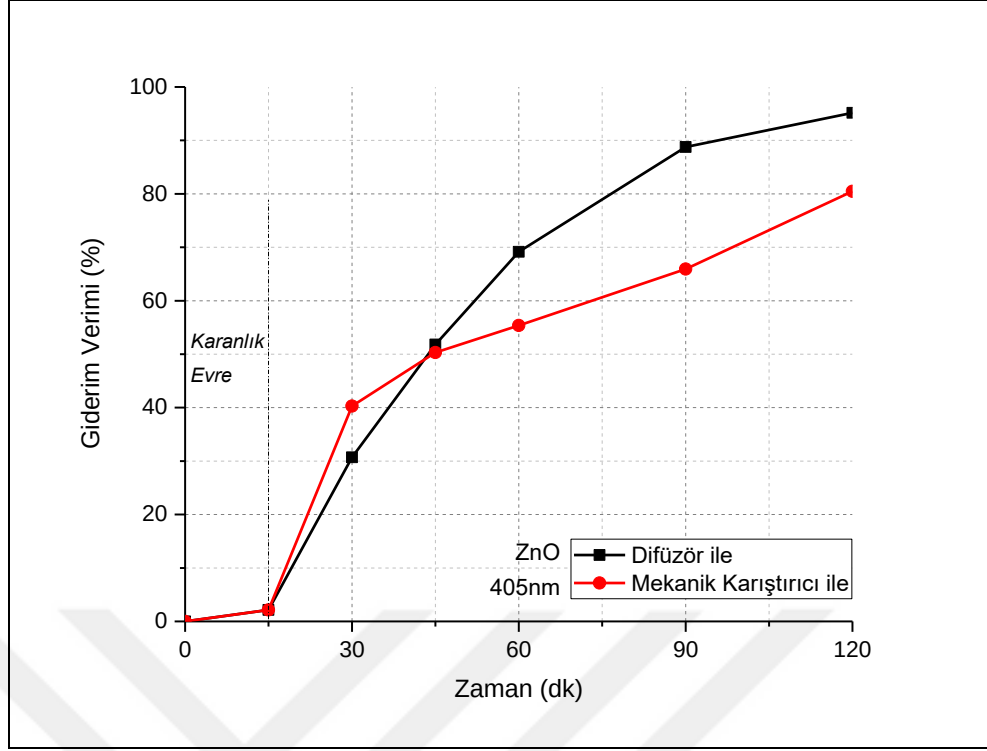
Fotokatalitik oksidasyonun, ortamda ki oksijen miktarından etkilendiği bilinen bir durumdur. Ortamda oksijen eksikliği reaksiyonları baskılayabilir [46].

Deneyler boyunca reaksiyona hava, alt kısımdan difüzör yolu ile verilmiş ve çözelti disperse edilmiştir. Bu havanın kesilerek, mekanik bir karıştırıcının yerine ikame etmesinin ne gibi etki edeceğini gözlemlemek için aşağıdaki deneyler yapılmıştır (Şekil 5.20 ve Şekil 5.21). Reaktöre hava vermeden, sadece karıştırıcı ile disperse ederek deneyler yapılmıştır.

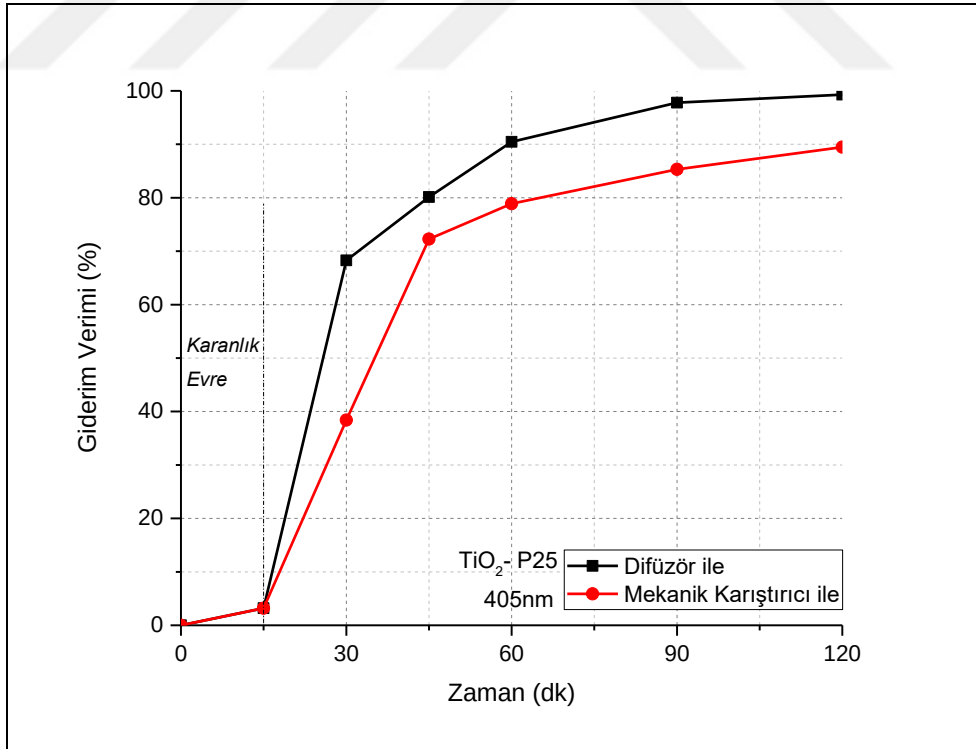
Çok düşük devirli, bir mikser gibi çalışan karıştırıcı düşük devrine rağmen bir miktar oksijenin çözeltiye geçmesine sebep olmuştur.

Mekanik karıştırıcı ile yapılan SD giderim deneyinde %95'e karşılık %80.5 giderim verimlerine ulaşılmıştır (Şekil 5.20). Yaklaşık %15'lik bir fark tespit edilmiştir.

ENR gideriminde ise %99'a karşılık %89 giderim verimlerine ulaşılmıştır. Yaklaşık %10'luk bir fark tespit edilmiştir (Şekil 5.21).



Şekil 5.20: ZnO ve 405 nm LED'lere ait, difüzör ve mekanik karıştırıcı ile gerçekleşen SD giderim verimleri (SD:15 mg/L, ZnO: 0.25 g/L, 500 mL çözelti).

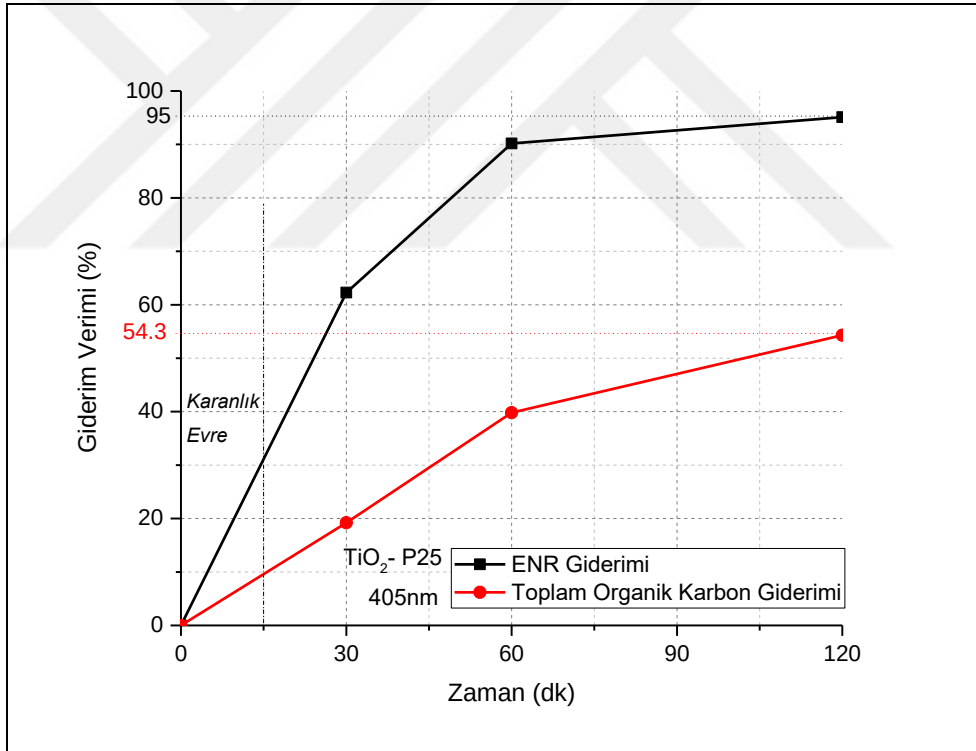


Şekil 5.21: TiO₂ - Degussa P25 ve 405 nm LED'lere ait, havalı ve havasız ENR giderim verimleri (ENR:15 mg/L, TiO₂ P25: 0.25 g/L, 500 mL çözelti).

5.3. Genel Değerlendirme

Fotokatalizasyon işlemlerinde üretilen radikaller, organik kirleticiyi parçalayarak inert maddelere (su, karbondioksit, mineral asit ve tuzlara) dönüştürür. Ancak bu işlem genellikle yüzde yüz verimle gerçekleşemez ve organik madde farklı ara kimyasallara dönüşebilir. Spektrofotometre ile yapılan ölçümlerde kirleticinin parçalandığına dair bilgi edinilse de bu organik kirleticinin tamamen parçalanarak inert maddelere dönüştüğünü anlamak mümkün değildir. Bu sebeple toplam organik karbon (TOK) analizi yapmak fayda sağlayacaktır.

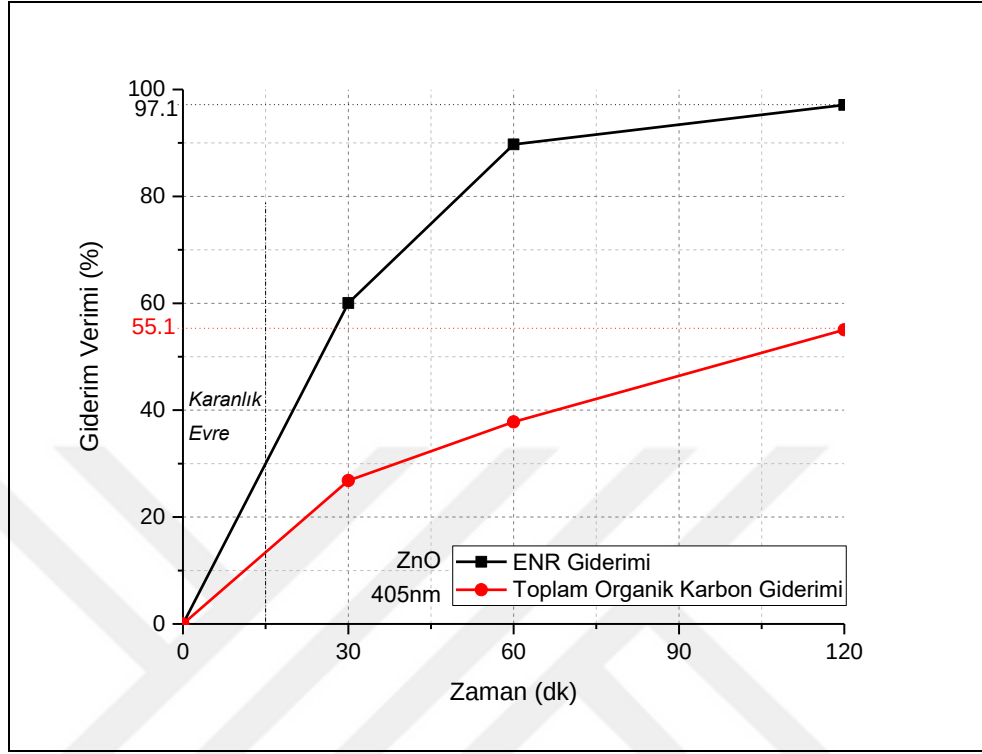
Deneylerde 405 nm dalga boyuna sahip LED modüller kullanılmıştır. Başlangıçta, 30., 60. ve 120. dakika da toplam dört adet numune alınmıştır. Şekil 5.22 ve Şekil 5.23'te bu çalışmalara ait sonuçlar yer almaktadır.



Şekil 5.22: TiO₂ - Degussa P25 ve 405nm LED ile ENR gideriminin spektrofotometrik analiz ile TOK analizinin karşılaştırması (ENR:15 mg/L, TiO₂ P25: 0.25 g/L, 500 mL çözelti).

ZnO etkisi için yapılan diğer deneyde de benzer şartlar sağlanmıştır. Toplam organik madde giderimi ile kimyasal giderimi arasındaki oran bir önceki deneyle

benzerlik göstermiştir. $\text{TiO}_2\text{-P25}$ 'e ait önceki deneyde %95'e %54.3 bir oran tespit edilmişken, ZnO için bu oran %97.1'e %55.1 şeklinde olmuştur.



Şekil 5.23: ZnO ve 405nm LED ile ENR gideriminin spektrofotometrik analiz ile TOK analizinin karşılaştırması (ENR:15 mg/L, ZnO: 0.50 g/L, 500 mL çözelti).

6. SONUÇ

Bu tez çalışmasında, laboratuvar ölçeğinde bir kesikli UV-LED reaktör ve fotokatalizörler kullanılarak sulu çözeltilerden, ilaç etken maddeleri olan SD ve ENR kimyasallarının giderimi incelenmiştir.

Deneyisel çalışmalarda, farklı katalizör konsantrasyonları ve farklı baskın dalga boyuna sahip UV-LED'lerin etkisi, giderilmek istenen kimyasallar üzerinde denenmiştir. LED'ler güneş ışığını simule etmek ve etkin dalga boyunu belirlemek için kullanılmıştır.

Yapılan ön çalışmalarda RO-16 boyar maddesi kullanılmıştır. Bu kimyasalın gideriminin de 357 nm dalga boyunda ZnO daha etkili iken 405 nm dalga boyunda TiO₂ (P25) daha etkili olmuştur. ZnO genel olarak TiO₂'den daha etkili olmuştur. Ayrıca bu ön çalışmalarda kullanılan TiO₂ Hombikat UV-100 fotokatalizörü ve 437 nm baskın dalga boyuna sahip LED'lerin yeterince verim sağlamadığı görülmüş ve sonraki çalışmaların planından çıkarılmışlardır.

SD kimyasalının ZnO ile gideriminde, 405 nm dalga boyunda daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. SD kimyasalının TiO₂ - P25 ile gideriminde de aynı dalga boyunun daha verimli olduğu gözlemlenmiştir. ZnO, TiO₂ - P25'e göre her iki dalga boyunda da daha verimli sonuçlar vermiştir. ZnO için optimum yük 0.5 g/L, TiO₂ için ise 1 g/L olarak belirlenmiştir.

ENR kimyasalının ZnO ile gideriminde, 373 nm dalga boyunda daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. ENR kimyasalının TiO₂ - P25 ile gideriminde ise 405 nm dalga boyunun daha verimli olduğu gözlemlenmiştir. 405 nm koşullarında TiO₂ - P25 elde edilen en yüksek verim değerlerini sağlamıştır. ENR ile ZnO difüzör ile karıştırma esnasında köpürme meydana getirmiştir. Yarım saate yakın bir süre sonra bu köpürme kendiliğinden kaybolmuştur. Ancak köpürme esnasında oluşan faz farkı karanlık evre sonrası alınan numuneye yansımış, daha yüksek adsorpsiyon giderimin okunmasına sebep olmuştur.

Deneylerde 0.25, 0.5 ve 1 g/L katalizör miktarları denenmiştir. Katalizör konsantrasyonunda ki artış her durumda giderim oranına pozitif etki etmiştir. Doygunluk seviyesinin 1g/L'den fazla olduğu anlaşılmıştır. Katalizör miktarının artması fotokatalizör etkinliğini arttırsa da doygunluk noktasından sonra oluşan aşırı bulanıklık ışığın geçirgenliğini azaltacağı için verimde düşmeye başlayacaktır.

Difüzör ile havalandırma giderim verimine katkı sağlamıştır. Mekanik karıştırıcı ile yapılan denemelerde bu fark göze çarpmaktadır.

Her iki kimyasalın gideriminde de gün ışığına daha yakın olan 405 nm dalga boyunda ki LED daha verimli olmuştur. Bu sonuç gün ışığının potansiyelini ortaya çıkarmıştır.

LED'ler konvansiyonel cıva buharlı lambalara alternatif olabileceklerini kanıtlamışlardır. Kullanım açısından pratik olmaları, uzun ömürlü olmaları ve enerji tasarrufu sağlamaları LED'leri daha cazip kılmaktadır.



7. ÖNERİLER

Fotokatilizasyon sonucu oluşan parçalanma ürünlerini tespit etmek için bazı ek analizlerin yapılması gerekmektedir. Bu çalışma da bu analizlere yer verilmemiştir. Yapılan TOK analizleri parçalanmanın yüzde yüz verimle gerçekleşmediği bir kısmının başka organik bileşiklere dönüştüğünü göstermektedir. Yapılacak tespit analizleri ile oluşan bu yeni kimyasalların tanımlanması ve uygulanan giderim yönteminin çevre açısından güvenli olup olmayacağı daha da netlik kazanacaktır.

Saha uygulamaları için gerçek atıksu ile çalışmak, denemeler yapmak elzemdir. Gerçek atıksu da başka iyonların olması fotokatalizasyonu ciddi şekilde etkileyecektir. Bu sebeple daha farklı sonuçlar çıkması muhtemeldir.

Mühendislik uygulamalarında katalizörün ortamdan uzaklaştırılması bir sorun olacaktır. Bu durum da katalizörün toz değil farklı bir formda olması gerekmektedir. Levha, gözenekli veya ağ yapılı malzeme üzerine kaplama ile hazırlanacak bu yeni formların da ayrıca çeşitli deneylerle performansları incelemek gerekmektedir.

Enerji tüketimi açısından özdeş, cıva buharlı bir lambanın birebir proseste kullanılması ile enerji kıyasını sayısal açıdan yapmak mümkün olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Official Journal of the European Union, (2004), Directive 2004/27/EC of the European Parliament and of the Council of 31 March 2004 amending Directive 2001/83/EC on the Community code relating to medicinal products for human use, Official Journal.
- [2] Heberer T., (2002), “Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water”, *Journal of Hydrology*, 266 (3–4), 175-189.
- [3] Causanilles A., Ruepert C., Ibáñez M., Emke E., Hernández F., Voogt P., (2007), “Occurrence and fate of illicit drugs and pharmaceuticals in wastewater from two wastewater treatment plants in Costa Rica”, *Science of The Total Environment*, 599–600, 98-107.
- [4] Länge R., Dietrich D., (2002), “Environmental risk assessment of pharmaceutical drug substances—conceptual considerations”, *Toxicology Letters*, 131 (1–2), 97-104.
- [5] Sangion A., Gramatica P., (2016), “Hazard of pharmaceuticals for aquatic environment: Prioritization by structural approaches and prediction of ecotoxicity”, *Environment International*, 95, 131-143.
- [6] Kanakaraju D., Glass B.D., Oelgemöller M., (2018), “Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review”, *Journal of Environmental Management*, 219, 189-207.
- [7] Official Journal of the European Union, (1993), Council Directive 93/39/EEC of 14 June 1993 amending Directives 65/65/EEC, 75/318/EEC and 75/319/EEC in respect of medicinal products L 214, 24/08/1993 P. 0022 – 0030, Official Journal.
- [8] Henschela K.P., Wenzela A., Diedricha M., Flidnerb A., (1997), “Environmental Hazard Assessment of Pharmaceuticals” *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 25 (3), 220-225.
- [9] Fong P.P., Muschamp J.W., (2001), “Effects of the serotonin receptor ligand methiothepin on reproductive behavior of *Biomphalaria glabrata*”, *Journal of Experimental Zoology*, 33 (289), 202-7.
- [10] Zheng D., Yin G., Liu M., Chen C., Jiang Y., Hou l., Zheng Y., (2021), “A systematic review of antibiotics and antibiotic resistance genes in estuarine and coastal environments”, *Science of The Total Environment*, 777, 146009.
- [11] Ma D., Liu G., Lv W., Yao K., Zhang X., Xiao H., (2014), “Photodegradation of naproxen in water under simulated solar radiation: mechanism, kinetics, and toxicity variation”, *Environmental Science and Pollution Research*, 107, 7797-7804.

- [12] Web 1, (2020), <https://www.drugs.com/monograph/sulfadiazine.html>, (Eriřim Tarihi: 20/01/2020).
- [13] Kümmerer K., Alahmad A., Merschundermann V.S.E., Hallingsørensen B., (2000), "Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test", *Chemosphere*, 40, 701-710.
- [14] Golet E.M., Xifra I., Siegrist H., Alder A.C., Giger W., (2003), "Environmental exposure assessment of fluoroquinolone antibacterial agents from sewage to soil", *Environmental Science Technology*, 37, 3243-3249.
- [15] Snowberger S., Adejumo H., He K., Mangalgi K.P., Hopanna M., Soares A.D., Blaney L., (2016), "Direct photolysis of fluoroquinolone antibiotics at 253.7 nm: specific reaction kinetics and formation of equally-potent fluoroquinolone antibiotics", *Environmental Science Technology*, 50, 9533-9542.
- [16] Lu N., Lu Y., Liu F., Zhao K., Yuan X., (2013), "H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂ catalyst-induced photodegradation of bisphenol A (BPA): kinetics, toxicity and degradation pathways", *Chemosphere*, 91, 1266-1272.
- [17] Tzeng T.W., Wang S.L., Chen C.C., Tan C.C., Liu Y.T., Chen T.Y., Tzou Y.M., Chen C.C., Hung J.T., (2016), "Photolysis and photocatalytic decomposition of sulfamethazine antibiotics in an aqueous solution with TiO₂", *RSC Advances*, 6, 69301-69310.
- [18] Gilliver M.A., Bennett M., Begon M., Hazel S.M., Hart C.A., (1999), "Enterobacteria: antibiotic resistance found in wild rodents", *Nature*, 401, 233-234.
- [19] Chen P., Wang F., Zhang Q., Su Y., Shen L., Yao K., Chen Z.F., Liu Y., Cai Z., Lv W., Liu G., (2017), "Photocatalytic degradation of clofibric acid by g-C₃N₄/P25 composites under simulated sunlight irradiation: the significant effects of reactive species", *Chemosphere*, 172, 193-200.
- [20] Causserand C., Gao N.Y., Rui M., Simonnot M.O., Sun X.F., Xia S.J., Xu B., Zhao J.F., (2007), "Photochemical degradation of diethyl phthalate with UV/H₂O₂", *The Journal of Hazardous Materials*, 139, 132-139.
- [21] Xu W.H., Zhang G., Zou S.C., Li X.D., Liu Y.C., (2007), "Determination of selected antibiotics in the victoria harbour and the pearl river, south china using high-performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry", *Environmental Pollution*, 145, 672-679.
- [22] Huang C.H., Renew J.E., Smeby K.L., Pinkston K., Sedlak D.L., (2011), "Assessment of potential antibiotic contaminants in water and preliminary occurrence analysis", *Journal of Contemporary Water Research & Education*, 120, 30-40.

- [23] Bonvin F., Omlin J., Rutler R., Schweizer W.B., Alaimo P.J., Strathmann T.J., McNeill K., Kohn T., (2013), "Direct photolysis of human metabolites of the antibiotic sulfamethoxazole: evidence for abiotic back-transformation", *Environmental Science & Technology*, 47, 6746-6755.
- [24] Domínguez J.R., González T., Palo P., Uerda-Correa C.E.M., (2011), "Removal of common pharmaceuticals present in surface waters by amberlite XAD-7 acrylic-ester-resin: influence of pH and presence of other drugs", *Desalination*, 269, 231-238.
- [25] Yang S.F., Lin C.F., Wu C.J., Ng K.K., Lin Y.C., Hong P.K.A., (2012), "Fate of sulfonamide antibiotics in contact with activated sludge-sorption and biodegradation", *Water Research*, 46, 1301-1308.
- [26] García-Galán M.J., Rodríguez-Rodríguez C.E., Vicent T., Caminal G., Díaz-Cruz M.S., Barceló D., (2011), "Biodegradation of sulfamethazine by *trametes versicolor*: removal from sewage sludge and identification of intermediate products by UPLC-QqTOF-MS", *Science of the Total Environment*, 409, 5505-5512.
- [27] Liu Y., Wang J., (2013), "Degradation of sulfamethazine by gamma irradiation in the presence of hydrogen peroxide", *The Journal of Hazardous Materials*, 250, 99-105.
- [28] Gao Y.Q., Gao N.Y., Deng Y., Gu J.S., Gu Y.L., Zhang D., (2013), "Factors affecting sonolytic degradation of sulfamethazine in water", *Ultrasonics Sonochemistry*, 20, 1401-1407.
- [29] Garoma T., Umamaheshwar S.K., Mumper A., (2010), "Removal of sulfadiazine, sulfamethizole, sulfamethoxazole, and sulfathiazole from aqueous solution by ozonation", *Chemosphere*, 79, 814-820.
- [30] Akhtar J., Amin N.A.S., Aris A., (2011), "Combined adsorption and catalytic ozonation for removal of sulfamethoxazole using Fe₂O₃/CeO₂, loaded activated carbon" *The Chemical Engineering Journal*, 170, 136-144.
- [31] Lin A.Y., Lin Y.C., Lee W.N., (2014), "Prevalence and sunlight photolysis of controlled and chemotherapeutic drugs in aqueous environments", *Environmental Pollution*, 187, 170-181.
- [32] Ge L., Na G., Chen C.E., Li J., Ju M., Wang Y., Li K., Zhang P., Yao Z.W., (2016), "Aqueous photochemical degradation of hydroxylated pahs: kinetics, pathways, and multivariate effects of main water constituents", *Science of the Total Environment*, 547, 166-172.
- [33] Krupa J., Wierzejewska M., (2015), "UV-tunable laser induced photolysis of matrix isolated anisole", *Chemical Physics Letters*, 618, 219-224.

- [34] Aslan L., Laversin H., Roth E., Coddeville P., Fittschen C., Chakir A., Tomas A., (2017), "Gas-phase UV absorption cross-sections and photolysis kinetics of 4-hydroxy-3-hexanone: Atmospheric implications", *Chemical Physics Letters*, 688, 43-46.
- [35] García-Galán M.J., Díaz-Cruz M.S., Barceló D., (2012), "Kinetic studies and characterization of photolytic products of sulfamethazine, sulfapyridine and their acetylated metabolites in water under simulated solar irradiation", *Water Research*, 46, 711-722.
- [36] Kang J., Hossain M.A., Park H., (2019), "Pharmacokinetic and pharmacodynamic integration of enrofloxacin against *Salmonella* Enteritidis after administering to broiler chicken by per-oral and intravenous routes", *Journal of Veterinary Science*, 20 (2), 15.
- [37] Dror I., Fink L., Weiner L., Berkowitz B., (2020), "Elucidating the catalytic degradation of enrofloxacin by copper oxide nanoparticles through the identification of the reactive oxygen species", *Chemosphere*, 258, 127266.
- [38] Dalrymple O. K., Yeh D. H., Trotz M. A., (2007), "Removing Pharmaceuticals and Endocrine-Disrupting Compounds From Wastewater by Photocatalysis", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 82 (2), 121-134.
- [39] Wilderer P., (2018), "Chapter 4.13 Advanced Oxidation Processes". In: Sievers M., Editors, "Treatise on Water Science", Elsevier Science.
- [40] Ameta R., Solanki M. S., Benjamin S., Ameta S. C., (2018), "Chapter 6 Photocatalysis". In: Ameta S., Ameta K., Editors, "Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment", Academic Press.
- [41] Fox M. A., Dulay M. T., (1993), "Heterogeneous photocatalysis", *Chemical Reviews*, 93 (1), 341-357.
- [42] Stylidi M., Kondarides D. I., Verykios X. E., (2003), "Pathways of solar lightinduced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions", *Applied Catalysis B: Environmental*, 40 (4), 271-286.
- [43] Konyar M., (2017), "ZnO Esaslı Katalizör Üretimi: Yapı Şekil ve Yüzey Özelliklerinin Fotokatalitik Verim Üzerine Etkisi", *Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi*.
- [44] Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W., Bahnemann D. W., (1995), "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", *Chemical Reviews*, 95 (1), 69-96.
- [45] Chen D., Sivakumar M., Ray A. K., (2008), "Heterogeneous photocatalysis in environmental remediation", *Dev. Chem. Eng. Miner. Process*, 8 (5/6), 505-550.

- [46] Umar M., Aziz H. A., (2013), "Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water". In: Rashed M. N., Editor, "Organic Pollutants-Monitoring, Risk and Treatment", Intech Open.
- [47] Konstantinou, I.K., Albanis, T.A., (2004), "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review", *Applied Catalysis B: Environmental*, 49 (1), 1–14.
- [48] Duyar N., (2015), "Hidrotermal Yöntemle ZnO Üretimi ve Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi.
- [49] Teixeira S., Bernardin A. M., (2009), "Development of TiO₂ white glazes for ceramic tiles", *Dyes and Pigments*, 80 (3), 292-296.
- [50] Zhu H. L., Chen K. F., Qi D. W., (2008), "Optimization of Optical Properties of Polycrystalline TiO₂ Nanoparticles", China Light Industry Press.
- [51] Swope R. J., Smyth J. R., (1995), "H in rutile-type compounds: I. Single crystal neutron and X-ray diffraction study of H in rutile", *American Mineralogist*, 80, 448-453.
- [52] Horn M., Schwerdtfeger C. F., Meagher E. P., (1972), "Refinement of the structure of anatase at several temperatures", *Zeitschrift für Kristallographie*, 136, 273-281.
- [53] Meagher E. P., Lager G. A., (1979), "Polyhedral thermal expansion in the TiO₂ polymorphs: refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature", *The Canadian Mineralogist*, 17, 77-85.
- [54] Ohba T., Morito S., (2000), "Crystal Structures", OHBA's Laboratory Technical Report, Department of Materials Science, Shimane University, Japan.
- [55] Zhang H., Banfield J. F., (2000), "Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂", *The Journal of Physical Chemistry*, B104 (15), 3481-3487.
- [56] Li J.-G., Ishigaki T., (2004), "Brookite → rutile phase transformation of TiO₂ studied with monodispersed particles", *Acta Materialia*, 52 (17), 5143-5150.
- [57] Gouma P. I., Mills M. J., (2001), "Anatase-to-rutile transformation in titania powders", *Journal of the American Ceramic Society*, 84 (3), 619-622.
- [58] Shannon R. D., Pask J. A., (1964), "Topotaxy in the anatase-rutile transformation", *The American Mineralogist*, 49, 1707-1717.
- [59] Reyes-Coronado D., Rodriguez-Gattorno G., Espinosa-Pesqueira M. E., Cab C., Coss R. d., Oskam G., (2008), "Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile", *Nanotechnology*, 19 (14), 145605.

- [60] Li J.G., Ishigaki T., Sun X., (2007), "Anatase, brookite, and rutile nanocrystals via redox reactions under mild hydrothermal conditions: phase-selective synthesis and physicochemical properties", *The Journal of Physical Chemistry*, C-111 (13), 4969-4976.
- [61] Fujishima A., Honda K., (1972), "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", *Nature*, 238 (5358), 37-38.
- [62] Rao M. V., Rajeshwar K., Verneker V. R. P., DuBow J., (1980), "Photosynthetic production of hydrogen and hydrogen peroxide on semiconducting oxide grains in aqueous solutions", *The Journal of Physical Chemistry*, 84 (15), 1987-1991.
- [63] Ren L., Zeng Y. P., Jiang D., (2008), "Preparation of porous TiO₂ sheets by aqueous tape casting and their photocatalytic activation", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 5 (5), 505-512.
- [64] Santacruz I., Cabeza A., Ibeh P., Losilla E. R., De la Torre Á. G., Aranda M. A. G., (2012), "Preparation of photocatalytic TiO₂ coatings by gel-dipping with polysaccharides", *Ceramics International*, 38 (8), 6531-6540.
- [65] Özgür Ü., Gu X., Chevtchenko S., Spradlin J., Cho S., Morkoç H., Pollak F., Everitt H., Nemeth B., Nause J., (2006), "Thermal conductivity of bulk ZnO after different thermal treatments", *Journal of Electronic Materials*, 35 (4), 550-555.
- [66] Park Y. S., Schneider J. R., (1968), "Index of refraction of ZnO", *Journal of Applied Physics*, 39 (7), 3049-3052.
- [67] Zhang L., Jiang Y., Ding Y., Povey M., York D., (2007), "Investigation into the antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids)", *Journal of Nanoparticle Research*, 9 (3), 479-489.
- [68] Jing L., Xu Z., Sun X., Shang J., Cai W., (2001), "The surface properties and photocatalytic activities of ZnO ultrafine particles", *Applied Surface Science*, 180 (3-4), 308-314.
- [69] Zheng Y., Chen C., Zhan Y., Lin X., Zheng Q., Wei K., Zhu J., Zhu Y., (2007), "Luminescence and photocatalytic activity of ZnO nanocrystals: correlation between structure and property", *Inorganic Chemistry*, 46 (16), 6675-6682.
- [70] Webb J. A., (1971), "Stabilized Zinc Oxide Coating Composition", U.S. Patent C09C1/043, US3576656A.
- [71] Yekta B. E., Alizadeh P., Rezazadeh L., (2006), "Floor tile glass-ceramic glaze for improvement of glaze surface properties", *Journal of the European Ceramic Society*, 26 (16), 3809-3812.
- [72] Lee S. Y., Wang C. C., Chen D. C., Lai Y. L., (2000), "Retentive and compressive strengths of modified zinc oxide-eugenol cements", *Journal of Dentistry*, 28 (1), 69-75.

- [73] Mitchnick M. A., Fairhurst D., Pinnell S. R., (1999), "Microfine zinc oxide (Z-Cote) as a photostable UVA/UVB sunblock agent", *Journal of the American Academy of Dermatology*, 40 (1), 85-90.
- [74] Zhang H., Chen G., Bahnemann D. W., (2009), "Photoelectrocatalytic materials for environmental applications", *Journal of Materials Chemistry*, 19 (29), 5089-5121.
- [75] Kisi E. H., Elcombe M. M., (1989), "U parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction", *Acta Crystallographica Section, C-45* (12), 1867-1870.
- [76] Özgür Ü., Alivov Y. I., Liu C., Teke A., Reshchikov M. A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoç H., (2005), "A comprehensive review of ZnO materials and devices", *Journal of Applied Physics*, 98 (4), 041301.
- [77] Jagadish C., Pearton S., (2006), "Zinc Oxide; Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications", 1st Edition, Elsevier Publications.
- [78] Klingshirn C., (2007), "ZnO: Material, physics and applications", *ChemPhysChem*, 8, 782-803.
- [79] Hirschwald W. H., (1985), "Zinc oxide: an outstanding example of a binary compound semiconductor", *Accounts of Chemical Research*, 18 (8), 228-234.
- [80] Zhu L. P., Liao G.H., Huang W. Y., Ma L. L., Yang Y., Yu Y., Fu S. Y., (2009), "Preparation, characterization and photocatalytic properties of ZnO coated multi-walled carbon nanotubes", *Materials Science and Engineering*, B-163 (3), 194-198.
- [81] Xu T., Zhang L., Cheng H., Zhu Y., (2011), "Significantly enhanced photocatalytic performance of ZnO via graphene hybridization and the mechanism study", *Applied Catalysis B: Environmental*, 101 (3-4), 382-387.
- [82] Chen Y. L., Kuo L.-C., Tseng M. L., Chen H. M., Chen C.-K., Huang H. J., Liu R.-S., Tsai D. P., (2013), "ZnO nanorod optical disk photocatalytic reactor for photodegradation of methyl orange", *Optics Express*, 21 (6), 7240-7249.
- [83] Zhang X., Qin J., Xue Y., Yu P., Zhang B., Wang L., Liu R., (2014), "Effect of aspect ratio and surface defects on the photocatalytic activity of ZnO nanorods", *Scientific Reports*, 4, 4596.
- [84] Sómer M.M., Pablos C., Grieken R., Marugán J., (2017), "Influence of light distribution on the performance of photocatalytic reactors: LED vs mercury lamps", *Applied Catalysis B: Environmental*, 215, 1-7.
- [85] Nelson R., Davididou K., Monteagudo J. M., Duran A., Exposito A.J., (2018), "Photocatalytic degradation of bisphenol-A under UV-LED, blacklight and solar irradiation", *Journal of Cleaner Production*, 203, 13-21.

- [86] Tenzin T., Yashas S.R., Anilkumar K.M., (2021), “UV–LED driven photodegradation of organic dye and antibiotic using strontium titanate nanostructures”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32, 21093–21105.
- [87] Orona-Navar C., Park Y., Srivastava V., Hernandez N., Mahlknecht J., Sillanpaa M., Ornelas-Soto N., (2021), “Gd³⁺ doped BiVO₄ and visible light-emitting diodes (LED) for photocatalytic decomposition of bisphenol A, bisphenol S and bisphenol AF in water”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 105842.
- [88] Web 2, (2020), <https://www.photoelcuring.com/en/technologies/uv-led/hg-vs-led/>, (Eriřim Tarihi: 20/01/2020).
- [89] Vanloon G.W., Duffy S.L., (2000), “Environmental Chemistry, A Global Perspective”, Oxford University Press.
- [90] Çalışkan Y., (2019), “Tekstil Endüstrisi Atıksularının Hidrodinamik Kaviteasyon Destekli Fotokatalitik ve Fotofenton Prosesleri İle Arıtımının İncelenmesi”, Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.
- [91] Zaroni M. V. B., Sene J. J., Anderson . A., (2003), “Photoelectrocatalytic degradation of Remazol Brilliant Orange 3R on titanium dioxide thin-film electrodes”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157 (1), 55-63.

ÖZGEÇMİŞ

Onur Can YİGEN 2008 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünü başarıyla tamamladı. Daha sonra yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında başladı. Disiplinler arası çalışmalar ilgi alanına girmektedir. Elektronik ve yazılım bilgisine sahiptir. Çevre Mühendisliğinin yanı sıra yazılım alanında front-end web developer olarak çalışmaktadır. Çevre kirliliğine yönelik teknolojilerin geliştirilmesine ilgi duymaktadır.

