



**TiO₂/MONTMORİLLONİT NANOKOMPOZİTİNİN SENTEZİ
VE SULU ÇÖZELTİLERDEN İLAÇ TÜRÜ KİRLETİCİLERİN
FOTOKATALİTİK OKSİDASYON VE FOTOKATALİTİK
OZONLAMA PROSESLERİYLE BOZUNDURULMASINA
YÖNELİK UYGULAMALAR: PROSESLERİN
MODELENMESİ VE OPTİMİZASYONU**

Aydın HASSANI

Doktora Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Bilim Dalı

Prof. Dr. Semra KARACA

Prof. Dr. Alireza KHATAEE

2016

Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

**TiO₂/MONTMORİLLONİT NANOKOMPOZİTİNİN SENTEZİ VE
SULU ÇÖZELTİLERDEN İLAÇ TÜRÜ KİRLETİCİLERİN
FOTOKATALİTİK OKSİDASYON VE FOTOKATALİTİK
OZONLAMA PROSESLERİYLE BOZUNDURULMASINA
YÖNELİK UYGULAMALAR: PROSESLERİN MODELLENMESİ
VE OPTİMİZASYONU**

Aydin HASSANI

KİMYA ANABİLİM DALI
Fizikokimya Bilim Dalı

ERZURUM
2016

Her Hakkı Saklıdır



**T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



TEZ ONAY FORMU

**TiO₂/MONTMORİLLONİT NANOKOMPOZİTİNİN SENTEZİ VE SULU
ÇÖZELTİLERDEN İLAÇ TÜRÜ KİRLETİCİLERİN FOTOKATALİTİK
OKSİDASYON VE FOTOKATALİTİK OZONLAMA PROSESLERİYLE
BOZUNDURULMASINA YÖNELİK UYGULAMALAR: PROSESLERİN
MODELLENMESİ VE OPTİMİZASYONU**

Prof. Dr. Semra KARACA danışmanlığında, **Prof. Dr. Alireza KHATAEE** ortak danışmanlığında **Aydin HASSANI** tarafından hazırlanan bu çalışma, **09/09/2016** tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı - Fizikokimya Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Ahmet GÜRSER

İmza :

Üye : Prof. Dr. Semra KARACA

İmza :

Üye : Prof. Dr. Yavuz ONGANER

İmza :

Üye : Prof. Dr. Mehmet YALÇIN

İmza :

Üye : Prof. Dr. Ayşen ALAMAN AĞAR

İmza :

Üye : Doç. Dr. Duygu EKİNCİ

İmza :

Üye : Doç. Dr. Tuba ÖZNÜLÜER

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 22/12/2016 tarih ve 49/14 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cavit KAZAZ
Enstitü Müdürü

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

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

ÖZET

Doktora Tezi

TiO₂/MONTMORİLLONİT NANOKOMPOZİTİNİN SENTEZİ VE SULU ÇÖZELTİLERDEN İLAÇ TÜRÜ KİRLETİCİLERİN FOTOKATALİTİK OKSİDASYON VE FOTOKATALİTİK OZONLAMA PROSESLERİYLE BOZUNDURULMASINA YÖNELİK UYGULAMALAR: PROSESLERİN MODELLENMESİ VE OPTİMİZASYONU

Aydin HASSANI

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Bilim Dalı

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

Bu çalışmada, farklı ileri oksidasyon prosesleri (İOP) kullanılarak su ve atık su arıtımının fiziksel ve kimyasal yönden etraflıca değerlendirilmesi amaçlandı. Çalışmada hidrotermal yöntemle sentezlenen TiO₂ nanopartikülleri ve titan dioksit/montmorillonit nanokompoziti (TiO₂/MMT) fotokatalizör olarak kullanıldı. Hazırlanan örneklerin fizikokimyasal özelliklerini karakterize etmek için X-ışınları kırınımı (XRD), fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR), taramalı elektron mikroskopu (SEM), Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), X-ışını floresans (XRF), Brunauer–Emmett–Teller (BET) ve Ultraviyole–görünür dağınık yansıma spektroskopisi (UV–vis DRS) analitik teknikleri kullanıldı. Model bileşikler olarak siprofloksasin (SİP), metronidazol (MET) ve asetaminofen (APAP) seçildi. Bir yarı kesintili fotokatalitik reaktörde fotokatalitik ve fotokatalitik ozonlama prosesleriyle SİP bozunması incelendi. Her iki yöntemin de SİP bozundurulmasında etkili olduğu anlaşılmakla birlikte fotokatalitik ozonlama prosesinin sinerjik faktörden dolayı diğer tekniğe göre daha etkili olduğu gözlemlendi. Katalizör dozu, SİP başlangıç konsantrasyonu, ozon gazı akış hızı, çözeltinin pH'yı, UV ışığı bölgeleri, katalizörün yeniden kullanılabilirliği ve elektrik enerjisi belirlenmesi gibi ana etkenler çalışıldı. Fotokatalitik ve fotokatalitik ozonlama proseslerinin mekanizması çeşitli reaktif oksijen türlerinin (ROT) varlığında ele alındı. Daha sonra Atatürk Üniversitesi ve Paşapınarı'dan alınan su örnekleri kullanılarak gerçek su matrisinde fotokatalitik ozonlama prosesinin performansı değerlendirildi. Ayrıca, fotokataliz ve fotokatalitik ozonlama işlemlerinde oluşan ilaç bozunma ara ürünleri GC–MS tekniği kullanılarak belirlendi. Sulu çözeltide fotokatalitik ozonlama prosesiyle SİP bozunmasının modellenmesi yapay sinir ağları (ANN) yöntemine göre incelendi. Son olarak, MET, SİP ve APAP olmak üzere üç ilacın bir arada iken fotokatalitik ozonlama prosesiyle bozunması çalışıldı. MET bozunması (Y₁), SİP bozunması (Y₂) ve APAP bozunmasını (Y₃) içeren çoklu cevaplar üzerine birkaç faktörün etkisini analiz etmek, modellemek ve optimize etmek için merkezi kompozit tasarımı (CCD) yöntemi kullanıldı. Cevap faktörlerini eş zamanlı olarak maksimum düzeye çıkarmak için faktörlerin geniş çaplı yakınlığına dayalı çoklu cevap optimizasyon prosedürü kullanıldı. Sonuç olarak, İOP'nin ilaç içeren atık suların arıtımı için etkin şekilde kullanılacağı anlaşıldı.

2016, 326 sayfa

Anahtar Kelimeler: İleri oksidasyon prosesleri, Fotokatalizör, İlaç, TiO₂/MMT nanokompoziti, Yapay sinir ağı, Çoklu cevap optimizasyonu, Merkezi kompozit tasarım

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

SYNTHESIS OF TiO₂/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITE AND ITS APPLICATIONS IN PHOTOCATALYTIC OXIDATION AND PHOTOCATALYTIC OZONATION PROCESSES FOR DEGRADATION OF PHARMACEUTICAL CONTAMINANTS FROM AQUEOUS SOLUTIONS: MODELING AND OPTIMIZATION OF THE PROCESSES

Aydin HASSANI

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

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

The purpose of this study was to probe the physical–chemical aspects of water and wastewater treatment by employing different so–called advanced oxidation processes (AOPs). In the present study, titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles and titanium dioxide/montmorillonite (TiO₂/MMT) nanocomposite were utilized as a photocatalyst through the hydrothermal method. X–ray diffraction (XRD), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), Energy–dispersive X–ray spectroscopy (EDX), transmission electron microscopy (TEM), X–ray fluorescence (XRF), Brunauer–Emmett–Teller (BET) and ultraviolet–visible diffuse reflectance spectroscopy (UV–vis DRS) techniques were used to characterize the physicochemical properties of the prepared samples. Ciprofloxacin (CIP), Metronidazole (MET) and Acetaminophen (APAP) were employed as the model compounds. In a semi–batch photocatalytic reactor, degradation of CIP from the aqueous solution with photocatalytic and photocatalytic ozonation processes was investigated. All two methods were found to be successful in degrading the CIP. However, it was observed that the photocatalytic ozonation process was much more efficient than the other technique due to a synergetic factor. The main influential factors, such as the catalyst dose, initial concentration of CIP, ozone gas flow rate, pH of the solution, UV light regions, reusability of the catalyst and electrical energy determination, were studied. The mechanism of photocatalytic and photocatalytic ozonation processes was addressed in the presence of various reactive oxygen species (ROS). Then, by using real water samples provided by Atatürk University and Paşapınarı, the performance of photocatalytic ozonation process was evaluated. Furthermore, the intermediate products of pharmaceuticals generated in the photocatalytic and photocatalytic ozonation processes were identified through the GC–MS technique. Modeling of CIP degradation was investigated in the aqueous solution by photocatalytic and photocatalytic ozonation processes, using the artificial neural network (ANN). Finally, the degradation of a mixture of three pharmaceuticals, namely, MET, CIP and APAP, which were quantified simultaneously during the photocatalytic ozonation process, was investigated. A central composite design (CCD) was employed to analyze, model and optimize the effect of several factors on multiple responses, including MET degradation (Y₁), CIP degradation (Y₂) and APAP degradation (Y₃). A multi–response optimization procedure which was based on a global desirability of the factors was then utilized to simultaneously maximize the response factors. Overall, it was found that AOPs could be a viable method for the treatment of pharmaceuticals containing wastewater.

2016, 326 sayfa

Keywords: Advanced oxidation processes, Photocatalyst, Pharmaceuticals, TiO₂/MMT nanocomposite, Artificial neural network, Multi–response optimization, Central composite design

TEŞEKKÜR

Atatürk Üniversitesi'nde bulunduğum süreç benim için hem bilimsel hem de tecrübe kazanımı açısından önemli ölçüde gelişmeye sebep oldu. Bu noktaya erişebilmem ve bu büyük yolculuğu gerçekleştirmeye imkân sağlayan herkese minnettarlığımı ve en derin şükranlarımı sunarım.

Danışmanım Sayın Prof. Dr. Semra KARACA'ya değerli tavsiyeleri, önerileri ve bana verdiği akademik destek ve cesareten dolayı özel teşekkürlerimi iletirim.

Ayrıca, hem bilimsel hem de kişilik olarak örnek insan olan ortak danışmanım Sayın Prof. Dr. Alireza KHATAEE'ye, değerli tecrübelerini bizimle paylaşmaktan sakınmadığı, olumlu görüşleri ve dostane tavsiyeleriyle iyi yönlendirdiği ve verdiği akademik destekten dolayı çok teşekkür ederim.

Doktora süresinde değerli akademik tavsiyeleri ve teşviklerinden dolayı Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜRSES'e ve Sayın Prof. Dr. Arif DAŞTAN'a teşekkür ederim.

Doktora tez savunmamı gerçekleştiren jüri üyeleri Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜRSES'e, Sayın Prof. Dr. Yavuz ONGANER'e, Sayın Prof. Dr. Mehmet YALÇIN'a, Sayın Prof. Dr. Ayşen ALAMAN AĞAR'a, Sayın Doç. Dr. Duygu EKİNCİ'ye ve Sayın Doç. Dr. Tuba ÖZNÜLÜER'e tezin hazırlanmasında değerli katkıları için sonsuz teşekkürlerimi iletirim.

Kimya Bölümündeki dostlarım ve iş arkadaşlarıma özellikle Sayın Dr. Paria EGHBALI'ye yaptığı yardımlar ve paylaştığımız güzel zamanlar için çok teşekkür ederim.

Ayrıca bana huzurlu bir çalışma ortamı sağladıkları için başta Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Abdullah MENZEK hocamız ve verdiği destekten dolayı Enstitü Müdürümüz

Sayın Prof. Dr. Cavit KAZAZ olmak üzere Kimya Bölümünün tüm elemanlarına teşekkür ederim.

Gerçek su örneklerinin analizi için Erzurum Büyükşehir Belediyesine “Su ve Kanalizasyon İdaresi, Arıtma Tesisleri Daire Başkanlığı” na teşekkür ederim.

Sayın Prof. Dr. Margherita VENTURI’ye Bologna Üniversitesinde (İtalya) danışmanlığımı yaptığı için minnettarım. 2014 yılın Nisan–Temmuz ayları arasında Erasmus öğrenci değişim programı çerçevesinde kendisinin araştırma ekibine katılmış olmanın mutluluğunu taşıyorum.

Son olarak doktora tezim boyunca bana verdikleri sevgi, destek, fedakârlıkları için aileme derin minnettarlığımı sunarım. Bu tezi benim için büyük önem taşıyan çok sevdiğim anneannem, Roghayeh Gharehgozi’nin anısına ithaf ediyorum.

Tez çalışma, Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projelerin Koordinasyon Birimi (BAP) tarafından desteklenmiştir (Proje numarası: 2013/92 ve 2013/308).

Aydin HASSANI

Eylül, 2016

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMAALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xvii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Temel Bilgi.....	5
1.1.1. İlaçlar ve metabolitleri.....	5
1.2. Farmasötik Bileşiklerin Doğada Bulunuşu ve Son Durumları.....	6
1.3. İlaçların Çevre ve Halk Sağlığı Üzerine Etkileri.....	8
1.4. Sulu Çevredeki İlaç Kirlenmeleri İçin Kontrol Ölçümleri	9
1.5. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP).....	11
1.5.1. İOP'nin avantajları	13
1.5.2. İOP'nin dezavantajları.....	13
1.6. Bazı İleri Oksidasyon Prosesleri	14
1.6.1. UV/H ₂ O ₂ prosesleri	15
1.6.2. Fenton ve foto-Fenton prosesleri	17
1.6.3. Elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton prosesleri	21
1.6.4. UV-vis/ferri-oksalat/H ₂ O ₂ prosesleri	22
1.6.5. Ozon kullanan prosesler	23
1.6.5.a. Ozon/UV prosesleri	24
1.6.5.b. O ₃ /H ₂ O ₂ prosesleri (Perokson)	24
1.7. Fotokataliz	25
1.8. Sonoliz.....	28
1.9. Sonofotokataliz.....	30
1.10. Sono-Fenton ve Sonofoto-Fenton Prosesler	31
1.11. Sonolitik Ozonlama (Ultrason/O ₃) Prosesleri	32
1.12. Diğer Önemli İleri Oksidasyon Prosesleri.....	33

1.12.1. Mikrodalga/H ₂ O ₂ prosesleri	33
1.12.2. γ -ışını, X-ışını yoluyla ışınlama ve elektron ışını	34
1.12.3. Süper kritik su oksidasyonu	34
1.13. Fotokatalitik Materyaller	34
1.13.1. Fotokatalizörler	34
1.13.2. TiO ₂ fotokatalizörünün tarihçesi	35
1.13.3. Titanyum dioksit nanomateriyaller: Yapısal ve fotokatalitik özellikleri.....	41
1.13.4. TiO ₂ fotokatalizörünün yüzey kimyası.....	43
1.13.5. Titanyum nanopartiküllerinin sentezi.....	44
1.13.5.a. Hidrotermal proses	45
1.14. Fotokatalitik Proseslerde Olası Çözümlü İddialar ve Sorunlar	49
1.14.1. Yeni fotokatalizörler.....	49
1.14.2. Yüzeyi modifiye edilmiş TiO ₂ fotokatalizörü	51
1.14.2.a. Metallerle fotokatalizin yüzeyinin modifikasyonu	52
1.14.2.b. Fotokatalizörlerin birleştirilmesi (Kompozit fotokatalizörler).....	53
1.14.2.c. Fotokatalizörlerin geçiş ya da nadir toprak metal iyonlarıyla katkılanması	53
1.14.2.d. Fotokatalizörlerin ametaller ile katkılanması	54
1.14.2.e. Kimyasal ya da fiziksel olarak adsorplanmış boyalarla fotokatalizör yüzeylerinin duyarlaşması.....	55
1.14.2.f. Mezo gözenekli killeri.....	56
1.14.3. Fotokatalizin diğer teknolojilerle birleştirilmesi	57
1.15. Ozonlama.....	57
1.16. Katalitik Ozonlama.....	59
1.16.1. Homojen katalitik ozonlama	59
1.16.2. Heterojen katalitik ozonlama.....	60
1.17. Fotokatalitik Ozonlama	60
1.18. Fotokatalitik Reaksiyonların Kinetiği	61
1.18.1. Langmuir–Hinshelwood (L–H) kinetik mekanizması.....	62
1.18.2. Eley–Rideal (E–R) kinetik mekanizması	64
1.19. Su arıtımında Fotokatalitik Reaktörler	65

1.20. TiO ₂ Çamur Fotoreaktörleri ile TiO ₂ immobilize fotoreaktörlerinin karşılaştırması	66
1.21. UV Işığ ve Fotokimyanın Temelleri	67
1.21.1. Işık ve fotonlar.....	67
1.21.2. UV ışığı spektrum aralıkları	68
1.22. UV Lambaları.....	70
1.22.1. Lamba türleri	70
1.22.2. Lamba türlerinin karşılaştırması.....	71
1.23. Kil Mineralleri	72
1.24. Kil Minerallerinin Sınıflandırması	73
1.24.1. Bazı önemli kil minerallerinin kristal yapıları	78
1.24.1.a Kaolinler	79
1.24.1.b. Montmorillonit (MMT)	80
1.24.1.c. İllit grup (Mikalar).....	82
1.24.1.d. Kloritler	84
1.24.1.e. Sepiyolit; attapulgit ve paligorskit.....	85
1.24.1.f. Karışık tabakalı kil mineralleri	86
1.25. Kemometri.....	87
1.25.1. Temel bileşenler analizi (PCA)	88
1.25.2. Temel bileşen sayılarının belirlenmesi.....	89
1.25.3. Verilerin gruplandırılması	90
1.25.4. Çoklu bileşen analizi	91
1.25.5. Çok değişkenli kalibrasyon	92
1.25.6. Çok değişkenli birinci derece kalibrasyon	94
1.25.6.a. Çok değişkenli doğrusal regresyon.....	94
1.25.6.b. Klasik en küçük kareler (CLS).....	95
1.25.6.c. Ters en küçük kareler (ILS).....	95
1.25.6.d. Temel bileşenler regresyonu (PCR)	95
1.25.6.e. Kısmi en küçük kareler (PLS)	96
1.25.7. Çok değişkenli ikinci derece kalibrasyon.....	99
1.25.7.a. Çok değişkenli eğri çözünürlüğü–en küçük alternatif kareler (MCR–ALS).....	99

1.25.7.b. MCR–ALS’nin uygulama aşamaları	105
1.24.7.c. MCR–ALS Yöntemini Uygulamanın Zorlukları.....	107
1.25.8. Deney tasarımı ve cevap yüzey yöntemini (RSM) kullanılarak modelleme	108
1.25.8.a. Cevap yüzey modelleri	110
2. KAYNAK ÖZETLERİ	114
2.1. Su ve Atık Suyun Arıtımı İçin Ozonlama ve İleri Oksidasyon İşlemi	114
2.2. Sulu Çözeltilerdeki Farmasötik Maddelerin Ozonlama ve İOP İle Bozunması	115
3. MATERYAL ve METOT	149
3.1. Makine–teçhizat	149
3.2. Kimyasallar	151
3.3. Su Örneklerinin Alınması.....	152
3.4. Kullanılan Farmasötik Bileşiklerin Özellikleri	154
3.5. Örneklerin Sentezi.....	154
3.5.1. TiO ₂ /MMT Nanokompozitinin Sentezi.....	154
3.5.2. TiO ₂ nanopartiküllerin sentezi.....	156
3.6. Katalizörlerin Karakterizasyonu.....	156
3.6.1. UV–görünür bölgede difüze yansıma spektroskopisi (UV–vis DRS).....	156
3.6.2. X–ışını difraksiyonu (XRD).....	158
3.6.3. Taramalı ve geçirimli elektron mikroskobu	159
3.6.4. Spesifik yüzey alanı ölçümleri için BET yöntemi.....	161
3.6.5. Fourier dönüşüm infrared spektroskopisi (FTIR)	163
3.6.6. X–ışını Floresansı (XRF)	163
3.7. Analitik Metodlar	164
3.7.1. İlaçların maksimum absorbans değerlerinin belirlenmesi	164
3.7.2. SİP Miktarının Belirlenmesi.....	166
3.8. Bozunma Deneylerinin Yapılması	168
3.8.1. Fotokatalitik prosesle SİP bozunma reaksiyonlarının yapılması	168
3.8.2. Fotokatalitik ozonlama deneylerinin yapılması	170
3.9. İyon analizi	173
3.10. GC–MS analizinin yapılması	173
3.11. Ozon konsantrasyonunun belirlenmesi	174

3.11.1.a. Çözeltilerin hazırlanması	175
3.11.2.b. Deneyin yapılışı.....	175
3.11.3.c. Kalibrasyon grafiğinin elde edilmesi.....	176
3.12. TiO ₂ /MMT için pH _{zpc} değerinin belirlenmesi	176
3.13. Elektrik Enerjisinin Belirlenmesi	177
3.14. CCD kullanılarak fotokatalitik ozonlama prosesiyle kirletici ilaç karışımlarının bozundurulması işleminin optimizasyonu ve modellenmesi...	178
3.15. Kullanılan yazılımlar	181
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	182
4.1. MMT, TiO ₂ ve TiO ₂ /MMT Nanokompozitin Karakterizasyonu	182
4.1.1. XRF analizi.....	182
4.1.2. XRD analizi	183
4.1.3. SEM/EDX analizi.....	190
4.1.4. TEM Analizi.....	196
4.1.5. FTIR analizi.....	197
4.1.6. BET analizi.....	200
4.1.7. UV–vis DRS analizi	201
4.2. Fotokatalitik Prosesle SİP Bozunması	203
4.2.1. Farklı proseslerle SİP bozunmasının karşılaştırması.....	203
4.2.2. TiO ₂ /MMT dozunun etkisi	205
4.2.3. SİP başlangıç konsantrasyonunun etkisi	207
4.2.4. Proses maliyeti	209
4.2.5. UV ışın kaynak tipinin etkisi.....	210
4.2.6. Başlangıç pH'nın etkisi	211
4.2.7. Radikal inhibitörlerinin etkisi.....	212
4.2.8. Kimyasal oksitleyicilerin etkisi	215
4.2.9. Fotokatalizörün tekrar kullanılabilirliği	217
4.3. Fotokatalitik Ozonlama Prosesi ile SİP Bozunması.....	218
4.3.1. SİP bozundurulmasında farklı proseslerin karşılaştırması	218
4.3.2. TiO ₂ /MMT dozunun etkisi	224
4.3.3. SİP başlangıç konsantrasyonunun etkisi	226
4.3.4. Ozon gazı akışı hızının etkisi	227

4.3.5. pH etkisi	229
4.3.6. SİP bozunması üzerine çeşitli radikal inhibitörlerin etkisi.....	231
4.3.7. Fotokatalitik ozonlama prosesi için muhtemel mekanizma	238
4.3.8. Farklı gerçek su matrislerinde fotokatalitik ozonlama prosesinin performansı	239
4.3.9. Katalizörün tekrar kullanılabilirliği	241
4.3.10. Fotokatalitik ozonlama prosesi esnasında SİP'in spektrum değişimleri	242
4.4. Kirletici İlaç Karışımlarının Bozunmasıyla Oluşan Ara Ürünlerin Belirlenmesi	243
4.4.1. SİP fotokatalitik prosesinde oluşan ara ürünler.....	245
4.4.2. Fotokatalitik ozonlama esnasında SİP bozunma ara ürünlerinin analizi.....	246
4.4.3. Üç ilaç karışımının fotokatalitik ozonlamayla bozunması sonucu oluşan ara ürünlerin tanımlanması	248
4.5. Yapay Sinir Ağları (ANN)	250
4.5.1. Yapay sinir ağları kullanılarak fotokatalitik prosesinde SİP bozunmasının modellenmesi	253
4.5.2. SİP fotokatalitik ozonlama prosesinin ANN modellemesi.....	258
4.6. Fotokatalitik ozonlama prosesi ile MET, SİP ve APAP ilaç karışımlarının bozundurulması: Eş zamanlı ölçüm, modelleme ve bozunma prosesinin optimizasyonu	263
4.6.1. Fotokatalitik ozonlama prosesi ile kirletici ilaç maddelerinin karışımlarını eş zamanlı ölçme amacıyla PLS analiz yönteminin kullanılması	264
4.6.2. MET, SİP ve APAP kirletici ilaç madde karışımlarının RSM kullanılarak bozundurma prosesinin modellenmesi.....	266
4.6.3. Cevap yüzey eğrileri olarak operasyonel parametrelerin etkisi	278
4.6.4. Ozon gazı akış hızı ve reaksiyon süresinin etkileşimsel sonuçları.....	282
4.6.5. Çoklu cevap optimizasyonu	287
5. SONUÇLAR.....	290
KAYNAKLAR	293
ÖZGEÇMİŞ	327

SİMGELER ve KISALTMAALAR DİZİNİ

a	Tek adsorbat molekülünün etkin kesit alanı
Å	Angstrom
A ₀	Başlangıç absorbans
AMX	Amoksisilin
ANN	Yapay sinir ağları
ANOVA	Varyans Analizi
AOX	Adsorplanabilir organik halojenler
APAP	Asetaminofen
AsA	L–askorbik asit
A _t	t süre sonra absorbans
b	Küvetin cm cinsinden uzunluğu
BET	Brunauer–Emmett–Teller
c	Işığın vakum ortamındaki hızı
°C	Santigrat derece
CARB	Karbadoks
CB	İletkenlik bandı
CCD	Merkezi kompozit tasarımı
CEC	Katyon değişim kapasitesi
CIS/TNP	CaIn ₂ S ₄ kadife çiçeğine benzeyen TiO ₂
CLS	Klasik en küçük karelere
CNT	Karbon nanotüp
ÇOK	Çözünmüş organik karbon
CPCs	Karışık parabolik kollektörler
C _t	t süre sonra konsantrasyon
dm	Desimetre
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
DTZ	Diatrizoat
E	Enerji
e ⁻	Elektron
e/h ⁺	Elektron/boşluk
EDTA	Etilendiamin tetraasetik asit

EDX	Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
E_{EO}	Elektrik enerjisi
EF	Elektro–Fenton
EFA	Gelişen faktör analizi
E_g	Bant aralığı
ENR	Enroflaksazin
EPA	Çevre Koruma Ajansı
e_{TR}^-	Yüzeye tutunmuş e^-
E–R	Eley–Rideal
eV	Elektron volt
FTIR	Fourier dönüşümlü infrared spektroskopi
FWHM	Maksimum şiddetteki pikin yarısının genişliği
g	Gram
GC	Gaz kromatografisi
GC–MS	Gaz kromatografisi kütle spektrometresi
gpm	Dakika başına galon
GRAM	Genelleştirilmiş sıra yok etme yöntemi
h	Planck sabiti
h^+	Boşluk
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
HPLC–ESI–TOF	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi–uçuş zamanlı elektrosprey iyonizasyon
HPMV	Yüksek basınç Hg–buharı
HRTEM	Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu
hv	Işınının enerjisi
I_A	Anataz pikinin integre şiddeti
I_B	Brokit pikinin integre şiddeti
IBP	İbuprofen
ICP	İndüktif eşleşmiş plazma
ICS	İyon kromatografisi sistemi
ILS	Ters en küçük kareler
İOP	İleri oksidasyon prosesleri
İOT	İleri oksidasyon teknolojileri
J	Joule

K	Kelvin derecesi
K_{ads}	Langmuir–Hinshelwood adsorpsiyon denge sabiti
k_c	Yüzey reaksiyon hız sabiti
KET	Ketoprofen
$k_{göz}$	Yalancı birinci derece reaksiyon hız sabiti
kHz	Kilohertz
KOI	Kimyasal oksijen ihtiyacı
k_r	Hız sabiti
L	Litre
LC	Sıvı kromatografisi
LC/ESI–TOF–MS	Sıvı kromatografisi–uçuş zamanlı elektrosprey iyonizasyon
LED	Işık yayan diyotlar
L–H	Langmuir–Hinshelwood
LNCM	Linkomisin
LP	Düşük basınç
LPHO	Düşük basınçlı, yüksek çıkışlı
m	Adsorbentin kütlesi
MAE	Ortalama mutlak hata
MCR–ALS	Çok değişkenli eğri çözünürlüğü–En küçük alternatif kareler
MET	Metronidazol
Mfn	Mefenamik asit
mgd	Günde milyon galon
mHz	Megahertz
mL	Mililitre
MLR	Çok değişkenli doğrusal regresyon
MMT	Montmorillonit
MMTD	5–metil–1,3,4–tiadiazol–2–tiol
MMTD–Me	5–metil 1,3,4–tiadiazol–2–metiltiol
MP	Orta basınçlı
MPa	Mega paskal
MS	Kütle spektrometresi
MSE	Ortalama hata karesi
mV	Milivolt
M_w	Moleküler ağırlık

MWCNT	Çok duvarlı karbon nanotüpler
N_A	Avogadro sayısı
ng	Nano gram
nm	Nanometre
ns	Nano saniye
OFX	Ofloksazin
ör.	Örneğin
p	Kısmi buhar basıncı
p_0	Doygunluk buhar basıncı
Pa	Paskal
PARAFAC	Paralel faktör analizi
P_c	Kritik basınç
PCA	Temel bileşenler analizi
PCR	Temel bileşenler regresyonu
P_{el}	Giriş gücü
pK_a	Denge sabiti
PLS	Kısmi en küçük kareler
pm	Pikometre
PRESS	Tahmin edilen kalıntı hata kareleri toplamı
PRO	Propanolol
PVD	Fiziksel buhar birikimi
R	Nükleofilik hedef
R	Reflektans
ROT	Reaktif oksitleyici türler
RSM	Cevap yüzey yöntemi
s	Saniye
S	Spesifik yüzey alanı
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SI	Uluslararası Standart
SIMPLISMA	Simple-to-use-interactive self-modeling mixture analysis
SİP	Siprofloksazin
SKW	Süper kritik su
SKWO	Süper kritik su oksidasyonu
SMT	Sülfametazin

SMX	Sülfometoksazol
SSE	Hata kareler toplamı
SSR	Regresyon kareler toplamı
SST	Genel kareler toplamı
STP	Standart sıcaklık ve basınç
T	Sıcaklık
T	Geçirgenlik (Transmitans)
t	Işınlama süresi
$t_{1/2}$	Yarılanma süresi
TBO	Titanyum(IV) bütoksit
TBOT	Tetrabütil ortotitanat
t-bütil	Tert-bütil
T_c	Kritik sıcaklık
TC	Tetrasiklin
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
TEOT	Tetraetil ortotitanat
TiNT	TiO ₂ Nanotüpleri
TiNT	TiO ₂ Nanotüpleri
TiO ₂ /MMT	TiO ₂ /Montmorillonit
TOK	Toplam organik karbon
TRMP	Trimetoprim
TS EN ISO	Türk Standardları Enstitüsü Uluslararası Standardizasyon Kuruluşu
TTIP	Titanyum(IV) tetraizopropoksit
USEPA	Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
UV-vis	Ultraviyole-görünür
UV-vis DRS	Ultraviyole-görünür dağınık yansıma spektroskopisi
V	Volt
V_a	Adsorplanan gazın hacmi
VB	Değerlik bandı
V_m	Hacim başına adsorplanmış gaz miktarı
vs.	Vesaire
VUV	Vakum ultraviyole
XRD	X-ışınları difraktogramı

XRF	X-ışını floresans
ZPC	Sıfır yük noktası
α	Absorpsiyon katsayısı
β	Maksimum şiddetteki pikin yarısının genişliği
ΔA	Absorbanslar arasındaki fark
θ	Atomik düzlem ve X-ışını açıları arasındaki açı
λ	Dalga boyu
λ_{exc}	Uyarılmış dalga boyu
λ_{max}	Maksimum dalga boyu
μg	Mikrogram
μL	Mikrolitre
ν	Frekans
$\sim$	Yaklaşık

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Su ortamında farmasötik kirlenme yolları	7
Şekil 1.2. H_2O_2 bozunmasında farklı prosesler	17
Şekil 1.3. Foto–Fenton prosesi.....	20
Şekil 1.4. Fenton ve foto–Fenton reaksiyonlarındaki farklar	21
Şekil 1.5. Fotokatalizör prensibi	26
Şekil 1.6. Çevredeki ve enerji alanlarındaki TiO_2 fotokatalizörüne ait çeşitli uygulamalar	36
Şekil 1.7. UV ışınlarının absorpsiyonu ile fotoindüklenmiş yük taşıyıcıların (e^-/h^+) oluşumunun şematik gösterimi.....	38
Şekil 1.8. Yarıiletken fotokatalizde başlıca prosesler: (a) foton absorpsiyonu; (b) yük taşıyıcı difüzyon ve (c) yüzey reaksiyonu	38
Şekil 1.9. TiO_2 fotokatalizöründe oluşturulan öncelikli reaktif oksijen türleri (ROT)...	40
Şekil 1.10. Anataz, rutil ve brokitin kristal yapısı	43
Şekil 1.11. TiO_2 fotokatalizörünü modifiye etmede kullanılan çeşitli yöntemler	51
Şekil 1.12. L–H ve E–R modellerinin karşılaştırması	65
Şekil 1.13. UV, görünür ve yakın infrared spektrum aralıkları	69
Şekil 1.14. Dioktahedral fillosilikatların kristal yapısı	76
Şekil 1.15. Brusit benzeri tabakanın varlığı (kloritler)	77
Şekil 1.16. McEwan’a göre 1:1, 2:1 ve 2:1:1 tiplerine bağlı olarak dört tabaka türünün şematik gösterimi.....	78
Şekil 1.17. Kaolinin şematik gösterimi.....	80
Şekil 1.18. MMT’nin şematik gösterimi.....	82
Şekil 1.19. Kaolin, illit ve MMT yapısının özellikleri.....	84
Şekil 1.20. Kloritin şematik gösterimi	85
Şekil 1.21. Sepiyolitinin şematik gösterimi	86
Şekil 1.22. Paligorskitinin şematik gösterimi	86
Şekil 1.23. Temel bileşenler analizinin geometrik gösterimi	88
Şekil 1.24. A ve B faktörleri için cevap yüzey tasarımı	110
Şekil 2.1. UV/ H_2O_2 prosesiyle MMTD–Me bozunması için önerilen yol	122

Şekil 2.2. UV/H ₂ O ₂ prosesiyle MMTD–Me bozunması	123
Şekil 2.3. Eritromisinin bir çevre metabolite olan dehidroeritromisinin kimyasal yapısı.....	124
Şekil 2.4. LNCM molekülünde moleküler ozon ve hidroksil saldırısı için muhtemel merkezler	125
Şekil 2.5. UV/H ₂ O ₂ uygulaması ile karbamazepinin ayrıştırımı	135
Şekil 2.6. Diklofenakın ozonlama ve UV/H ₂ O ₂ prosesi ile bozunması.....	137
Şekil 2.7. IBP'nin foto–Fenton reaksiyonu ile muhtemel bozunma yolu ve tanımlanmış yan ürünler	138
Şekil 2.8. Ozonlama ve UV/H ₂ O ₂ İOP yoluyla parasetamolün ayrıştırımı	140
Şekil 2.9. UV/H ₂ O ₂ İOP yoluyla parasetamolden 1,4–hidrokinon ve 1,4–benzokinon oluşumu.....	141
Şekil 3.1. TiO ₂ /MMT nanokompozitinin hazırlanmasında için izlenen adımların akış diyagramı: (a) öncü hazırlık ve (b) nanokompozit sentezi	155
Şekil 3.2. (a) MET, (b) SİP ve (c) APAP ilaçlarının absorpsiyon spektrumları.....	165
Şekil 3.3. MET, SİP ve APAP ilaç maddelerinin tek ve karışım halinde iken elde edilen absorpsiyon spektrumları (C ₀ = 20 mg L ⁻¹).....	166
Şekil 3.4. SİP ilaç etken maddesinin kalibrasyon eğrisi	167
Şekil 3.5. Fotokatalitik proseslerde kullanılan reaktörün şematik gösterimi.....	169
Şekil 3.6. Fotokatalitik ozonlama proseslerde kullanılan reaktörün şematik gösterimi	172
Şekil 3.7. TiO ₂ /MMT nanokompozitinin için sıfır yük noktası (pH _{zpc})	177
Şekil 4.1. (a) MMT (b) TiO ₂ ve (c) TiO ₂ /MMT nanokompoziti için XRD difraktogramı	185
Şekil 4.2. MMT'nin farklı büyütme oranlarında elde edilen SEM görüntüleri.....	191
Şekil 4.3. TiO ₂ nanopartiküllerinin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri....	192
Şekil 4.4. TiO ₂ /MMT nanokompozitinin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri	193
Şekil 4.5. TiO ₂ /MMT örneğinde TiO ₂ partiküllerinin boyut dağılımı.....	194
Şekil 4.6. TiO ₂ /MMT örneğinin EDX kantitatif analizi	195
Şekil 4.7. (a, b) MMT ve (c, d) TiO ₂ /MMT için TEM görüntüleri	197
Şekil 4.8. MMT, TiO ₂ ve TiO ₂ /MMT örneklerine ait FTIR spektrumu	198

Şekil 4.9. (a) MMT, TiO ₂ , Degussa P25 ve TiO ₂ /MMT örneklerinin UV–vis DRS spektrumları (b) örneklerin $(Ah\nu)^2-h\nu$ eğrileri	202
Şekil 4.10. SİP'in bozunma veriminin farklı proseslerle değişimi	204
Şekil 4.11. SİP'in (a) farklı ve (b) 120 dk'lık radyasyon süresinde fotobozunma verimi üzerine TiO ₂ /MMT miktarının etkisi	206
Şekil 4.12. UVC radyasyonu altında TiO ₂ /MMT katalizörü kullanılarak yapılan fotokatalitik proste fotobozunma verimi üzerine başlangıç SİP konsantrasyonunun etkisi	208
Şekil 4.13. Başlangıç SİP konsantrasyonunun fonksiyonu olarak $1/k_{göz}$ değişimi	209
Şekil 4.14. SİP'in fotobozunma verimi üzerine UV ışın kaynağı türünün etkisi	210
Şekil 4.15. SİP'in fotobozunma verimi üzerine pH'nın etkisi	212
Şekil 4.16. SİP'in bozunma verimi üzerine farklı tuzların (radikal inhibitörü) etkisi ..	215
Şekil 4.17. SİP'in bozunma verimi üzerine farklı güçlendiricilerin etkisi	217
Şekil 4.18. TiO ₂ /MMT nanokompozitinin beş ardışık deney içinde kullanılabilirliği	218
Şekil 4.19. Farklı proseslerle SİP bozunma veriminin karşılaştırılması	219
Şekil 4.20. SİP bozunma verimi üzerine katalizör miktarının etkisi	225
Şekil 4.21. Fotokatalitik ozonlama ile bozunma verimi üzerine SİP başlangıç konsantrasyonunun etkisi	226
Şekil 4.22. SİP'in fotokatalitik ozonlaması üzerine ozon gazı akış hızının etkisi	228
Şekil 4.23. SİP'in fotokatalitik ozonlaması üzerine başlangıç pH değerinin etkisi	230
Şekil 4.24. SİP'in fotokatalitik ozonlama prosesi üzerine inorganik radikal inhibitörlerin etkisi	231
Şekil 4.25. SİP'in fotokatalitik ozonlama prosesi üzerine organik radikal inhibitörlerin etkisi	236
Şekil 4.26. SİP'in fotokatalitik ozonlama prosesi ile bozundurulması için önerilen muhtemel mekanizma	239
Şekil 4.27. 2 L saat ⁻¹ 'lik akış hızındaki ozonla 30 dk fotokatalitik ozonlama sonrasında 20 mg L ⁻¹ 'lik sabit konsantrasyondaki SİP'in bozunma hız sabiti üzerine su matrisinin etkisi (a) Saf su, (b) Üniversite, (c) Paşapınarı	240
Şekil 4.28. TiO ₂ /MMT nanokompozitinin dört ardışık deneyde kullanımı	242

Şekil 4.29. SİP'in fotokatalitik ozonlaması esnasında absorpsiyon spektrumundaki değişimler	243
Şekil 4.30. BSA (<i>N,O</i> -Bis(trimetilsilil)-asetamit) 'in kimyasal yapısı.....	245
Şekil 4.31. BSA ile farklı bileşiklerin etken grupları arasındaki reaksiyon mekanizması.....	245
Şekil 4.32. Tek gizli katmanlı olan bir yapay sinir ağı örneği	251
Şekil 4.33. (a) ANN'nin performansı üzerine gizli katmandaki nöronların sayısının etkisi ve (b) optimize ANN yapısının şematik gösterimi.....	255
Şekil 4.34. Test serisi için yapay sinir ağı modellemesiyle hesaplanan sonuçlarla deneysel sonuçların karşılaştırılması.....	256
Şekil 4.35. SİP'in bozunma verimi üzerine giriş değişkenlerinin nispi önemi.....	257
Şekil 4.36. Optimize ANN yapısının şematik gösterimi	258
Şekil 4.37. Gizli katmandaki eğitime, test ve validasyon veri serilerinde farklı sayıdaki nöronlarla SİP bozunma veriminin (%) tahmininde MSE değişimi	259
Şekil 4.38. Eğitime, validasyon ve test veri setleri için farklı periyot sayılarına karşı SİP'in % bozunma veriminin tahmininde MSE gelişimi	261
Şekil 4.39. Eğitime, validasyon ve test veri setleri için kalan hataların sıklığını temsil ANN çıkışının hata histogramı	261
Şekil 4.40. Bozunma veriminin deneysel sonuçları ile ANN modelinden elde edilen sonuçlarının karşılaştırması (a) eğitime serisi, (b) validasyon serisi, (c) test serisi ve (d) toplam seri	263
Şekil 4.41. (a) MET, (b) SİP ve (c) APAP için modelin normal dağılım eğrileri ve kalıntı değerleri.....	270
Şekil 4.42. CCD modelini kullanarak tahmini değerlerle deneysel ilaç bozunma sonuçlarının karşılaştırması. (a) MET, (b) SİP ve (c) APAP	273
Şekil 4.43. İlaç başlangıç konsantrasyonu (mg L^{-1}) ve ozon gazı akış hızının (L saat^{-1}) bir fonksiyonu olarak % bozunma verimi için üç boyutlu cevap yüzeyi grafikleri ve iki boyutlu kontur eğrilerinin çizimleri (a) MET, (b) SİP ve (c) APAP	281

Şekil 4.44. Reaksiyon süresi (dk) ve ozon gazı akış hızının ($L \text{ saat}^{-1}$) bir fonksiyonu olarak % bozunma verimi için üç boyutlu cevap yüzeyi grafikleri ve iki boyutlu kontur eğrileri (a) MET, (b) SİP ve (c) APAP285



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. İncelenen farmasötikler.	4
Çizelge 1.2. Bazı bileşenlerin indirgeme potansiyelleri	12
Çizelge 1.3. Çeşitli ortak yarı iletken materyallerin bant aralığı (E _g) enerjileri	37
Çizelge 1.4. Rutil, anataz ve brokitinin kristalografik özellikleri.....	42
Çizelge 1.5. Hidrotermal yöntemle üretilen titanyum nanopartiküllerinin ve titanatların deneysel koşulları ve morfolojik özellikleri	47
Çizelge 1.6. Süspanse ve çamur fotoreaktörlerin karşılaştırması	67
Çizelge 1.7. Fotokimyayı ilgilendiren spektrum aralıkları	69
Çizelge 1.8. UV lambalarının sınıflandırması	70
Çizelge 1.9. İçme suyunun UV dezenfeksiyonunda kullanılan UV lambalarının özelliklerinin karşılaştırılması.....	72
Çizelge 1.10. Kil minerallerinin sınıflandırılması	73
Çizelge 1.11. Tabakalı kafes kil mineralleri içeren fillosilikatlar için önerilen sınıflandırma şeması	75
Çizelge 1.12. Kil minerallerinin uygulamalarıyla ilgili olabilecek bazı özellikleri.....	79
Çizelge 1.13. MMT'nin özellikleri ve uygulamaları	81
Çizelge 1.14. Üç kil mineral tipinin kristal yapısı ve fiziksel ve kimyasal özellikleri ...	83
Çizelge 1.15. Yapılan deneylerin standart derecesinin yazılma sırası.....	109
Çizelge 3.1. Kullanılan makine-teçhizat ve diğer cam malzemeler	150
Çizelge 3.3. Su örneklerinin karakteristik özellikleri	153
Çizelge 3.4. Farmasötiklerin karakteristikleri.....	154
Çizelge 3.5. Fotokatalitik prosesle SİP bozunmasında incelenen parametreler ve karşılık gelen değerleri.....	170
Çizelge 3.6. Farklı giriş akış hızlarındaki ozonla çözünen ozon miktarı. Süre:30 dk ..	172
Çizelge 3.7. Fotokatalitik ozonlama yöntemiyle sulu çözeltilerden SİP bozunmasında incelenen parametreler ve karşılık gelen değerleri	173
Çizelge 3.8. Deneysel tasarım değişkenlerinin kodlanmış ve gerçek değerleri.....	179

Çizelge 3.9. Fotokatalitik ozonlama prosesi ile MET, SİP ve APAP ilaç karışımının bozundurulmasında CCD yöntemiyle tasarlanan deneylerin listesi	180
Çizelge 4.1. MMT ve TiO ₂ /MMT örneklerinin kimyasal bileşimi.....	182
Çizelge 4.2. MMT için standart ve hesaplanan 2θ ve d değerleri.....	185
Çizelge 4.3. Kuvars için standart ve hesaplanan 2θ ve d değerleri.....	186
Çizelge 4.4. TiO ₂ nanopartikülün bazı yapısal özellikleri	188
Çizelge 4.5. TiO ₂ /MMT nanokompozitinde TiO ₂ nanopartikülünün bazı yapısal özellikleri	189
Çizelge 4.6. TiO ₂ /MMT örneğinin elementel bileşimi	195
Çizelge 4.7. MMT, TiO ₂ ve TiO ₂ /MMT için bazı temel FTIR titreşim değerleri	199
Çizelge 4.8. MMT, TiO ₂ ve TiO ₂ /MMT örneklerinin fiziko kimyasal özelliklerinin özeti	200
Çizelge 4.9. 20 mg L ⁻¹ SİP'in farklı proseslerle bozunması için birinci derece kinetik sabitleri, yarılanma süreleri ve elektrik enerjisi tüketimi	210
Çizelge 4.10. SİP bozunması için kullanılan prosesin bozunma verimi, görünen yalancı birinci derece sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	224
Çizelge 4.11. 30 dk'lık fotokatalitik ozonlama prosesinde bozunma hız sabiti üzerine SİP başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	227
Çizelge 4.12. 30 dk'lık reaksiyon sonrası uygulanan ozon gazı akış hızlarına karşı çözelti ortamında çözünmüş ozon konsantrasyonu	228
Çizelge 4.13. Bazı ROT inorganik inhibitörlerin 30 dk'lık fotokatalitik ozonlamada SİP bozunma hız sabiti üzerine etkisi.....	232
Çizelge 4.14. Bazı organik inhibitörlerin 20 mg L ⁻¹ başlangıç konsantrasyonundaki SİP'in 30 dk'lık fotokatalitik ozonlama ile bozundurulması üzerine etkisi	237
Çizelge 4.15. 20 mg L ⁻¹ başlangıç konsantrasyonundaki SİP'in 2 L saat ⁻¹ 'lik ozon akış hızında 30 dk'lık fotokatalitik ozonlama süresinde bozunma hız sabiti üzerine su matrisinin etkisi	240
Çizelge 4.16. SİP'in 20 dk'lık fotokatalitik bozunması sonunda tanımlanmış ara ürünler Sıcaklık = 25°C'de, pH = 5 ve [SİP] ₀ = 20 mg L ⁻¹	246

Çizelge 4.17. 15 dk'lık fotokatalitik ozonlama prosesi sonucunda belirlenen bozunma ürünleri $[SİP]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, ozon gazı akış hızı = 2 L saat ⁻¹ ve pH = 5	247
Çizelge 4.18. Üç ilaç karışımının 6 dk'lık fotokatalitik ozonlama prosesiyle bozundurulması sonucunda belirlenen ürünler $[SİP]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, ozon gazı akış hızı = 6 L saat ⁻¹ ve pH = 5.....	249
Çizelge 4.19. Ağırlık matrisi, W1:giriş katmanı ve gizli katmanlar arasındaki ağırlıklar; W2: gizli katman ve çıkış katmanları arasındaki ağırlıklar ..	257
Çizelge 4.20. Fotokatalitik ozonlama prosesiyle SİP bozunma sonuçlarının modellenmesinde kullanılan değişkenlerin sınır aralıkları.....	260
Çizelge 4.21. Çapraz doğrulama yöntemiyle elde edilen istatistiksel parametreler	265
Çizelge 4.22. Cevap fonksiyonunun değeri ve 5-faktörlü CCD matrisi	274
Çizelge 4.23. CCD den bozunma veriminin uygunluğu için ANOVA.....	276
Çizelge 4.24. CCD deneylerinden elde edilen t ve P değerlerine karşılık gelen tahmini regresyon katsayıları	277
Çizelge 4.25. Cevap yüzey yöntemini kullanarak istenilen fonksiyonlu bireysel cevapların optimizasyonu için kriterler	288

1. GİRİŞ

Dünyada, farklı sınıflardaki ilaçlar reçeteli veya reçetesiz olarak büyük ölçüde tüketilmektedir. Bu farmasötik bileşikler ateş düşürücü, ağrı kesici, kandaki yağı düzenleyiciler, antibiyotikler, antidepresanlar, kemoterapi ajanları ve kontraseptif ilaçları içermektedir. Kullanımdan sonra vücutta kısmen metabolize olan ve daha sonra idrar ve dışkı yolu ile vücuttan dışarı atılan bu bileşikler, kanalizasyon arıtma tesislerine ulaştıklarında, orda bulunan diğer organik ve inorganik maddelerle birlikte işleme tabi tutulurlar. Bundan dolayı kanalizasyon arıtma tesislerine gelen ilaç bileşiklerinin bazılarının tamamen uzaklaştırılamadığı belirlenmiştir (Heberer 2002; Boyd *et al.* 2003). Buna bağlı olarak bu bileşikler birçok ülkede bazı atık su arıtma tesisi atıklarının yanı sıra yüzey ve yer altı sularında da bulunabilmektedirler (Ternes 1998; Sacher *et al.* 2001; Soulet *et al.* 2002; Miao *et al.* 2004). Ayrıca, X-ışını kontrast ajanı (radyo kontrast olarak da bilinen) gibi tedavi özelliği taşımayan tıbbi ajanlar ve bazı veteriner ilaçları da sucul ortamlarda bulunmaktadır (Ternes and Hirsch 2000; Drewes *et al.* 2001; Kümmerer 2001). Bu ilaçlar ve onların metabolitlerinin bazıları her ne kadarda bulunduğu su ortamında adsorplanarak ya da biyolojik veya biyolojik olmayan yollarla parçalanarak kısmen uzaklaştırılsalar bile içme suyu kaynaklarına karışabilirler.

Alışıl gelmiş su arıtma prosesleriyle reçeteli veya reçetesiz ilaçların bazılarının su kaynaklarından tamamen uzaklaştırılamadığı ortaya koyulmuştur (Stackelberg *et al.* 2004; Jones *et al.* 2005). Su ortamlarında bulunduğu gibi, hazır sularda da ilaçların sıklıkla bulunmasının çevre ve halk sağlığı üzerindeki potansiyel etkisi gittikçe artan tepkilere neden olmuştur. İlaç kirliliğinden kaynaklanan olumsuz etkilerin bazıları sucul zehirlenme, patojenik bakterilerde gelişim direnci, gen zehirlenmesi ve endokrin bozulması şeklinde sayılabilir (Arcand-Hoy *et al.* 1998; Sumpter 1998; Kümmerer 2004). Bu iz farmasötik bileşiklerin ve diğer yollarla insan vücuduna giren kimyasal bileşiklerin (Ksenobiyotik bileşikler) tüketilen içme sularındaki varlığı bir diğer halk sağlığı sorunudur. Çünkü su içerek bu bileşiklerin karışımlarının uzun süreli alımının potansiyel kronik sağlık etkileri hakkında çok az şey bilinmektedir (Kümmerer 2001; Stackelberg *et al.* 2004).

Bu nedenle, hastane ve evsel atık sular gibi kaynakların alıcı ortamlara verilmeden önce içermiş olduğu diğer öncelikli kirleticilerle birlikte ilaç bileşiklerinin etkin şekilde uzaklaştırılması çevre bilimleri ve mühendislikte gittikçe önemi artan bir konu haline gelmiştir. Bilinen su ve atık su arıtım prosesleri, bazı dirençli ilaçlara karşı güvenilir bir bariyer olarak etkin değildir ve kalıcı kirlilik problemlerinin kabul edildiği ve beklendiği alanlarda ileri arıtım proseslerini tanımlamak gerekir. Bu amaçla, son yıllarda ozon ve ozon/hidrojen peroksitle kimyasal oksidasyon (Zwiener and Frimmel 2000; Ternes *et al.* 2002), nanofiltrasyon ve ters osmoz gibi membran filtrasyonu (Hartig *et al.* 2001; Heberer *et al.* 2002; Nghiem *et al.* 2004; Nghiem *et al.* 2005), ve aktif karbon adsorpsiyonunu içeren çeşitli ileri arıtım teknolojileri geliştirilmiştir (Hartig *et al.* 2001; Heberer *et al.* 2002). Son iki proses oldukça yüksek enerji ve yoğun materyal gerektirir (Larsen *et al.* 2004) ve yalnızca doğal organik maddeler gibi daha az ölçüde kirlenmiş zemin suyu ve nispeten temiz yüzeylerin arıtımı için uygundur. Bu fiziksel prosesler arıtım esnasında harcanan aktif karbon ve membran tarafından tutulan atıkların atılmasını gerektirir. Üstelik, aktif karbon adsorpsiyonu özellikle yarışmalı doğal organik maddelerin varlığında uzaklaşma mekanizmalarından dolayı (yani, hidrofobik etkileşimler) polar organik bileşikler uzaklaştırma konusunda sınırlı güce sahiptir (Snyder *et al.* 2003), ve çoğu ilaç bileşikler ve metabolitleri polar maddelerdir. Öte yandan, ozonlama ve ileri oksidasyon prosesleri (İOP) gibi kimyasal oksidasyon işlemleri zemin ve yüzey sularındaki ilaç bileşiklerinin arıtımı için uygun bir arıtım tercihi olabilir.

Bu bölümde, sulu ortamdaki ilaç bileşiklerinin ileri oksidasyonu ve ozonlamasıyla ilgili olarak son literatürler incelendi ve reaksiyon derecesi (yani bozunma), reaksiyon kinetiği, oksidasyon yan ürünlerinin tanımlanması ve özellikleri ve muhtemel bozunma yolu bakımından tartışıldı.

Antibiyotikler, antikonvülsanlar ve antidepresanlar, ateş düşürücü ve non-steroid anti-inflamatuar ilaçlar, β -blokörler, sitostatik ilaçlar, histamin H_2 -reseptör antagonistleri, hormonlar ve oral kontraseptifler, lipit düzenleyici, ve X-ışını kontrast maddeleri de dahil olmak üzere dokuz ilaç sınıfı Çizelge 1.1'de verildi. İlaçların ve

metabolizmalarının kısa bir değerlendirmesi, onların oluşumu, çevredeki akibetleri, insan ve evre sağlığı üzerine potansiyel etkisi sonraki bölümde verildi.



Çizelge 1.1. İncelenen farmasötikler. Güncellenerek (Ikehata *et al.* 2006)'ten uyarlanmıştır

Sınıf	Alt-Sınıf	Kapsanan Farmasötikler
Antibiyotik	β -laktam	Amoksisilin, sefradin, seftriakson, penisilin, penisilin G, penisilin VK, sultamisilin, MMTD, MMTD-Me
	Makrolid	Azitromisin, klaritromisin, eritromisin, roksitromisin, linkomisin
	Kinolin	Ofloksasin, enrofloksasin, siprofloksasin
	Sülfonamid	Sülfaklorpidazin, sülfadiazin, sülfadimetoksin, sülfamerazin, sülfametazin, sülfametizol, sülfametoksazol, sülfamoksol, sülfapiridin, sülfatiazol, sülfisoksazol
	Diğerleri	Karbadoks, spektinomisin, tetrasiklin, trimetoprim, metronidazol
Antikonvülsan ve antidepresan		Buspiron, karbamazepin, diazepam, primidon
Antipiretik ve NSAID*		Diklofenak, ibuprofen, indometazin, naproksen, parasetamol, salisilik asit, mefenamik asit, ketoprofen
β -blokörler		Atenolol, seliprolol, metoprolol, propranolol, sotalol
Sitostatik ilaçlar	Alkilleyici ajanlar	Siklofosfamid, ifosfamid, melfalan
	Antrasiklin	Aklarubisin, daunorubisin, doksorubisin, epirubisin, idarubisin, pirarubisin
	Anti-metabolit	Azatiyoprin, sitarabin, 5-florourasil, metotreksat
Histamin H_2 -reseptör antagonisti		Simetidin, ranitidin
Hormon ve oral kontraseptif		17 β -Estradiol, östron, 17 α -etinilestradiol, dietilstilbestrol
Lipit düzenleyiciler		Bezafibrat, klofibril asit, fenofibril asit, gemfibrozil
X-ışını kontrast ortamı		Diatrizoat, iomeprol, iopamidol, iopentol, iopromid

Not: *non-steroidal anti-inflamatuar ilaç

1.1. Temel Bilgi

1.1.1. İlaçlar ve metabolitleri

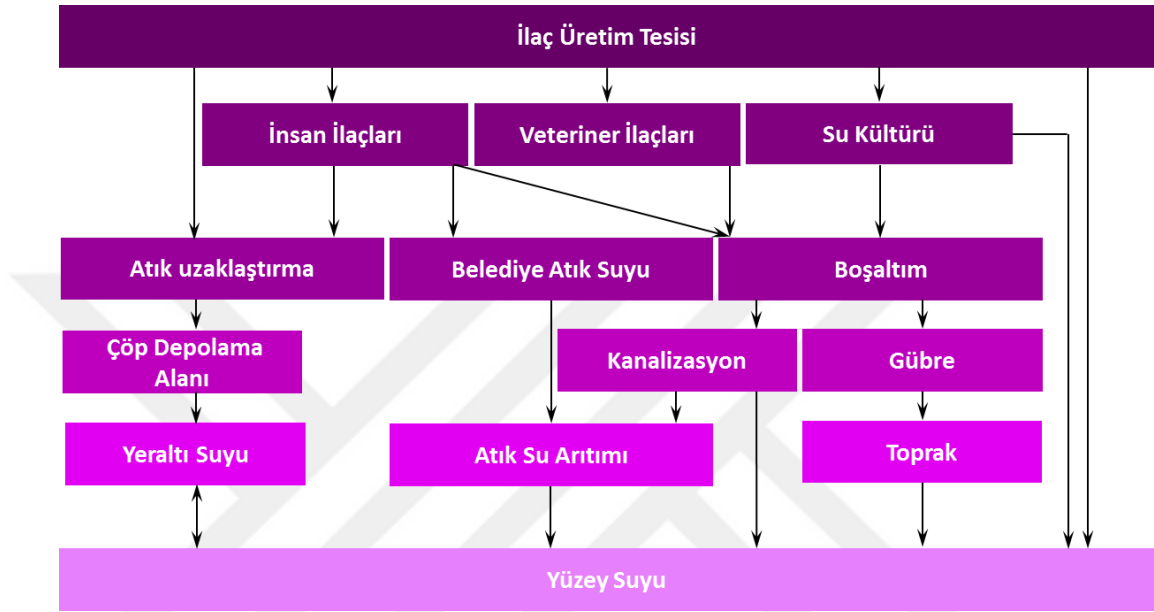
Farmasötik bileşikler veya medikal ilaçlar tıbbi özelliklere sahip olan kimyasal maddelerin bir grubudur. Her ne kadar da modern farmasötik bileşiklerin çoğu 500 dalton'dan daha az moleküler ağırlığında küçük organik bileşikler içerse de bu maddeler hem inorganik hem de organik bileşikler içerirler (Lipinski *et al.* 1997). Bu kimyasalların sudaki çözünürlüğü orta düzeyde olup, hem de lipofilik kadar biyoelverişli ve biyolojik olarak aktiftir. İlaçlar evlerde veya hastaneler ya da klinik merkezleri gibi sağlık merkezlerinde ya lokal olarak (ör. soluma veya deri uygulaması) ya dahili olarak (ör. ağız yoluyla), veya deri üzerinden (ör. enjeksiyon veya infüzyon) uygulanmak suretiyle alınırlar. Alımından sonra ilaç molekülleri adsorplanır, dağıtılır, metabolize edilir ve son olarak vücuttan dışarı atılır. Modern ilaçların çoğu karaciğer ve böbrekte metabolize olduktan sonra arzu edilen farmakolojik etkiyi gösterecek şekilde dizayn edilmişlerdir.

İlaç moleküllerinin aşırısının yaptığı zehir etkisi metabolizmayla giderilir. Metabolizmalar fazla ilaç moleküllerinin zehir etkisini enzimatik biyotransformasyonlar aracılığıyla giderdiği gibi diğer ksantobiyotiklerin zehrini de giderir ve onları daha polar ve daha hidrofilik hale dönüştürür (Silverman 2012). İlaç metabolizması fonksiyonel grupların tanımladığı veya deşifre olduğu (faz I dönüşümü) hidroksilasyon, epoksidasyon, indirgenme ve hidroliz gibi çeşitli biyokimyasal reaksiyonlarla başlar. Daha sonra, glukuronik asit, sülfat, ve amino asitler gibi yüksekçe polar endojen moleküller, suda çözünebilir ve idrar ya da safrayla kolayca atılabilir konjugatları (faz II dönüşüm) oluşturmak için faz I dönüşümünün ilaç veya metabolitlerine bağlanırlar. Sitokrom P-450 gibi, zayıf substrat özelliğine sahip olduklarından metabolize edici enzimler için metabolize edilemeyen ve tedavi edici olmayan medikal ilaçlar ve ksantobiyotikler gibi bir ilaç grubu da vardır. Bu bileşikler vücuttan biyotransformasyona uğramaksızın yavaş bir şekilde uzaklaştırılabilirler.

1.2. Farmasötik Bileşiklerin Doğada Bulunuşu ve Son Durumları

Son zamanlara kadar doğadaki ilaç bileşikleri fazla dikkat çekmemiştir. Her ne kadarda atık su arıtım tesislerinin atıklarında bu bileşiklerin bulunduğu rapor edilse de (Richardson and Bowron 1985), bu bileşiklerin doğada kolayca biyolojik olarak bozulduğu ve onların çoğunun daha önce ifade edildiği gibi insanlarda bir ölçüye kadar metabolize olabildiği ve dönüştürülebildiği tahmin edilmektedir (Kümmerer 2001; Dębska *et al.* 2004). Bununla birlikte, yapılan son çalışmaların çoğunda bu ilaçların su ortamındaki kalıcılığı ortaya koyulmuştur. Birçok farmasötik bileşiğin atık su arıtım tesislerinin atıklarında görüldüğü gibi, Almanya (Ternes 1998; Hirsch *et al.* 1999; Putschew *et al.* 2000), Hollanda (Belfroid *et al.* 1999), İsviçre (Soulet *et al.* 2002), Kanada (Ternes *et al.* 1999; Miao *et al.* 2004), Brezilya (Ternes *et al.* 1999), İtalya (Castiglioni *et al.* 2004), İspanya (Rodríguez *et al.* 2003), ve Amerika Birleşik Devletlerinde (Drewes *et al.* 2001; Kolpin *et al.* 2002) yerüstü sularında da bulunduğu rapor edilmektedir. Buralarda belirlenen bileşikler antibiyotikler, antikonvülsan, ağrı kesicileri, sitostatik ilaçlar, hormonlar, lipid regülatörleri, β -blokör, X-ışını kontrast ortamı ve antihistaminikler içermektedir. Bu sulardaki ilaç konsantrasyonları ng L^{-1} 'den mg L^{-1} 'ye kadar değişmektedir. Buna ilave olarak, diklofenak, karbamazepin, sülfametoksazol ve amidotrizoik asit gibi polar farmasötik bileşik ve metabolitler yeraltı sularında 1 mg L^{-1} 'ye varan konsantrasyonlarda belirlenmiştir (Sacher *et al.* 2001; Cahill *et al.* 2004; Clara *et al.* 2004). Sucul ortamda ilaç bileşiklerinin oluşumu için birkaç muhtemel kaynak ve yol vardır (Şekil 1.1). İnsanlar için reçeteli ve reçetesiz olarak satılan ilaçlar evlerde tüketilirken diğer bazı reçeteli ilaçlar hastane ve klinikler gibi sağlık merkezlerinde tüketilmektedir. Bu ilaçlar kısmen metabolize edilir ve idrar ve dışkı ile dışarı atılarak atık su toplama sistemine giderler (Heberer 2002; H. Jones *et al.* 2005). Günümüzde, yapılması hoş görülme de uygulamada bazı kullanılmayan, fazlalık ya da günü geçmiş ilaçların tuvaletlere atılması söz konusu olabilmektedir. Hastanelerden gelen atık sular ayrı olarak veya belediye atık sularıyla birleştirildikten sonra atık su arıtım tesislerinde işleme tabi tutulabilir. Farmasötiklerin ve insan metabolitlerinin bazıları atık sularda bir seri mikrobiyal metabolit ve ana bileşiklerin bir karışımını vermek üzere kısmen veya tamamen bozunurlar (Ternes 1998; Drewes *et al.*

2001; Miao *et al.* 2002; Soulet *et al.* 2002; H. Jones *et al.* 2005). İbuprofen ve bezafibrat gibi bazı ilaçlar biyolojik olarak kısmen parçalanabilirken karbamazepin ve diazepam gibi diğer ilaçlar biyolojik olarak parçalanamazlar (Larsen *et al.* 2004).



Şekil 1.1. Su ortamında farmasötik kirlenme yolları

Glukuronidler gibi bazı ilaç konjugatlarının ana bileşiklerin salınmasıyla sonuçlanan mikrobiyal bozunmayla parçalanabileceği bilinmektedir (Heberer 2002; H. Jones *et al.* 2005). Atık su akıntıları yüzey sularına bırakılabilir veya yeraltına giden sulara karışabilir. Böylece bileşiklerin bir karışımı sucul çevreye girmiş olur. Bazı durumlarda, biyolojik olarak arıtılmış belediye suları taşıma yoluyla kullanım da dahil olmak üzere farklı amaçlar için çeşitli geri kazanılmış suları elde etmek amacıyla daha ileri arıtım işlemlerine tabi tutulabilir. Kirleticilerin bazıları atık su arıtım prosesleri esnasında atık çamura transfer olabilir ve sorpsiyon meydana gelebilir (Larsen *et al.* 2004). Atık çamur aerobik veya anaerobik olarak bakteriler tarafından parçalanabilir, havalandırma ve kurutmanın ardından depolanıp yakıt olarak kullanılabilir veya biyoyakıt olarak faydalanılabilir. Çamurdaki farmasötik bileşikler parçalanma esnasında ayrıca bozunmaya maruz kalabilir, ancak bu esnada onların bazıları yine de bozunmadan kalabilir. Bu bileşikler yeraltı sularına sızabilir veya toprak uygulamasından sonra yüzey sularıyla ikinci bir temizleme işlemi sonucunda sucul çevrede ilave kirlilik

problemlerine sebep olabilir. Bu nedenle, atık su arıtım prosesleri esnasında ilaçların sorpsiyonu çamur yakılmadığı sürece giderim prosesi olarak kabul edilemez (Larsen *et al.* 2004). İnsanların kullandığı ilaç ve medikal ajanlara ilave olarak, farmasötik bileşiklerin büyük bir kısmı, özellikle antibiyotikler veterinerlikte tedavi amaçlı olarak, hayvancılıkta ve balık çiftliklerinde beslenme katkı maddesi olarak da kullanılmaktadır (Halling-Sørensen *et al.* 1998). Şekil 1.1'den görüldüğü gibi, bu farmasötikler sucul çevreye doğrudan (balıklar için beslenme katkısı) veya hayvan gübreleriyle dolaylı olarak (büyümeyi destekleyici veya tedavi edici) girerler. Gübrenin toprağa sık sık verilmesi, belediye atık çamurlarında olduğu gibi yeraltı ve yer üstü sularında kirlenmeye yol açabilir. Ayrıca sucul çevredeki farmasötiklerin kaynakları ilaç üretim/formülasyon tesislerinden gelen ve kullanılmamış ilaç atıklarını da içermektedir.

1.3. İlaçların Çevre ve Halk Sağlığı Üzerine Etkileri

Daha önceki verilerin yayınlanmasından sonra, sucul çevrenin farmasötik bileşiklerle kirlenmesiyle ilişkili riskler çevre bilimcileri, mühendisler için olduğu kadar halk arasında da endişe veren önemli bir sorun haline gelmiştir. İlaçlar belli bir tedavi etkisini göstermek üzere dizayn edilmiş kimyasallardır; bundan dolayı çevredeki farmasötiklere maruz kalınmasından kaynaklanan belirli çevre ve halk sağlığı riskleri tahmin edilebilir. Bunun yanı sıra toprak mikroorganizmaları ve muhtemelen insanlarda olduğu kadar, mikroorganizmalar, fitoplankton, bitkiler, kabuklular, balık ve böcekler de dahil olmak üzere sulu sistemlerde yaşayan organizmalar üzerinde oluşturabilecekleri etkileri belirli olan beş farmasötik sınıfı vardır (Halling-Sørensen *et al.* 1998; Sumpter 1998; Kümmerer 2001). Bunlar;

- Sitostatik ajanlar, immünosüpresif ilaçlar, ve kanserojen, mutajenik ve/veya embriyotoksik özellikleri açıkça belirli olan bazı genotoksik antibiyotikler,
- İnsan patojenlerini de içeren çevredeki bakterilerde antibiyotik direncinin gelişmesi ve onların mikrobiyal toksitelerinden dolayı insan ve hayvan antibiyotikleri,
- Yüksek verimlilik ve düşük etki eşiği ve endokrin bozulma potansiyeli nedeniyle doğal ve sentetik hormonlar,

- Biyobozunmaya karşı direnci, hareketliliği ve çevre ve besinler üzerindeki kalıcılığından dolayı iyotlanmış X-ışını kontrast ortamı gibi halojenli bileşikler,
- Belirli oksidasyon basamaklarında zehir özelliği gösteren ağır metal içeren ilaçlar ve tedavi etme özelliği olmayan tıbbi maddeler.

Buna ek olarak, içme sularında analjezik ve kas gevşeticiler gibi diğer ilaç türlerinin varlığı potansiyel bir halk sağlığı sorunudur. Hazır sularda, konsantrasyonları çok daha düşük olmasına rağmen insanlar için çevredeki farmasötiklere maruz kalmanın başlıca yolu içme suyu tüketimidir (Şekil 1.1). İz farmasötiklere ve onların metabolitlerine özellikle biyolojik olarak aktif bileşiklerin bir karışımına maruz kalınması durumunda uzun süreli sağlık etkileri henüz tam olarak bilinmediği için, tedbir amaçlı olarak içme sularında bu bileşiklerin varlığından kaçınılmalıdır (Snyder *et al.* 2003; Jones *et al.* 2005). Benzer şekilde, su organizmalarının yüzey sularındaki iz farmasötiklere maruz kalması henüz tam olarak bilinmeyen ekolojik etkiler yapmaktadır.

1.4. Sulu Çevredeki İlaç Kirlenmeleri İçin Kontrol Ölçümleri

Şekil 1.1’de görüldüğü üzere çevrenin farmasötiklerle kirlenmesi için birkaç yol vardır. Bu, kirlilik problemlerinin kontrolü için birçok fırsatın var olduğunu ima eder. Bununla beraber, bazı araştırma gruplarının önerdiği gibi (Larsen *et al.* 2004; H. Jones *et al.* 2005), geleneksel kanalın başı ve sonu yaklaşımı çok pahalı olabilir ve uygun bir tercih olmayabilir. Atık su ve katı atıklardaki potansiyel riskli farmasötik bileşiklerin işleme tabi tutulması ve primer kaynaklarına yakın değerlerde olacak şekilde yüksek ölçüde uzaklaştırılması arzu edilir. Sucul çevre açısından, insanları ilaçlardan uzak tutmak için, atık su arıtımı anahtar basamak olarak kabul edilir. Mevcut sistemler farmasötiklerin bir kısmını etkin bir şekilde uzaklaştıramadığından bu problemi çözmek için bazı iyileştirme ve modifikasyonlar gereklidir (H. Jones *et al.* 2005). Örnek olarak, biyolojik arıtım proseslerinde katının daha uzun süre alıkonması yavaş büyüyen bakteri popülasyonunun artmasını kolaylaştıracak ve inatçı bileşiklerin uzaklaştırılması için daha uygun hale gelmesini sağlayacaktır. Bir diğer seçenek İOP’nin uygulanmasıdır. Bu ileri teknolojiler membran filtrasyon (ters osmoz ve nanofiltrasyon), aktif karbon

adsorpsiyonu, ozonlama ve İOP'ni içermektedir (Petrović *et al.* 2003). Etkili olmalarına rağmen, bu ileri teknolojilerin neredeyse tümü, özellikle membran prosesleri ve aktif karbon adsorpsiyonu, atık su arıtım proseslerine uygulanan enerji ve/veya materyal yoğunluğudurlar.

Biyolojik arıtım prosesinden önce ozonlama veya İOP'nin uygulanması daha uygun olabilir. Çünkü kimyasal/fotokimyasal oksidasyon, inatçı ksenobiyotikleri çok daha biyolojik olarak parçalanabilir ve daha az zehirli hale getirir ve takip eden proste veya çevrede bozunmasını arttırır (Alvares *et al.* 2001). İçme suyu arıtımı insanların tükettiği sudaki kirliliklere karşı savunmanın son sınırıdır. Bu nedenle, iz miktardaki ilaç da dahil olmak üzere potansiyel olarak tehlikeli herhangi bir maddeden arınmış olduğundan emin olmak için yine de insanların hazır içme suyu kullanmaları gereklidir. Bu özellikle şu alanlarda gereklidir: (1) Bilinen su kaynakları azdır ve su kaynaklarını desteklemek için atık suların geri kazanılması gereklidir; (2) Belediye kanalizasyon arıtma tesisleri potansiyel zehirli ilaçların etkin şekilde uzaklaştırılmasını sağlamaz; ve (3) Kanalizasyon arıtma tesisleri, tarım alanları ve ilaç üretim/formülasyon tesisleri gibi büyük ölçekli kirlilik kaynakları yakınlarda yer almaktadır. Yukarda sözü edilen ileri arıtım teknolojileri tek veya kombine edilerek içme suyu arıtımına da uygulanabilir. Buna ek olarak, kaynak ayrımı çevrenin ilaç kirliliği sorununu hafifletmek için önemli bir yönetim stratejisidir. Bazı ilaçlar genellikle sağlık merkezlerinde tüketilir, evde tüketilmezler. Bu bileşikler sitostatik ajanlar, bağışıklık ilaçları, bazı antibiyotikleri ve kontrast maddeleri içerir. Öte yandan, bazı antibiyotikler, hormonlar ve diğer birçok reçeteli ve reçetesiz ilaçlar yaygın şekilde evlerde tüketilmektedir. Çok kirli ve potansiyel olarak çok daha zehirli hastane atık sularının muhtemelen ayrı işleme tabi tutulması arzu edilir. İnsan idrarının diğer evsel atık sulardan ayrılması, besinler ve ilaçları da içeren diğer mikro kirlleticilere göre su kirliliği kontrolünü iyileştirmek için cazip bir seçenek olarak göz önüne alınabilir (Larsen *et al.* 2004). Ksenobiyotik bileşiklerin çoğu polar, suda çözünür metabolitler olarak böbrekler tarafından dışarı atılır. İdrardaki ilaçların ve onların metabolitlerinin seyreltmeden önce arıtımı basit bir su matrisi olmasından dolayı birleştirilmiş atık su (yani, süspanse haldeki katılar ve diğer çözünmüş organikler gibi etkileşimlerin yokluğu) ile karşılaştırıldığında maliyeti

etkili olabilir. Böyle ozonlama ve İOP gibi kimyasal oksidasyon yöntemleri ayrılmış idrar için uygun bir arıtım seçeneği olabilir.

1.5. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)

Su; hayatın temellerinden biridir ve kimyasal maddelerden istenmeyen herhangi birinin katılımı kimyasal kirliliğe sebep olur ve kullanımını elverişsiz hale getirir. Bugünlerde dünya öncelikli olarak su kirliliğinin haricinde bir ya da diğer formda çevresel kirliliğinin sebep olduğu kansere yakalanma riski içindedir. Su kirliliği, dünya çapında büyük bir problemdir. Çoğunlukla, antropojenik faaliyetler bu kirlilikten sorumludur. Özel olarak da, atık maddeler düzenli bir uygulama olmaksızın doğrudan ya da dolaylı olarak işletmelerin yanındaki su kaynaklarına boşaltılmaktadır. Antropojenik faaliyetler hızlı bir şekilde artan endüstrileşmeyi, yeni yapılar dizisini, ulaşımdaki çok katmanlı artışları, hava hareketlerini, teknolojiye gelişmeyi ve artışı, yani, nükleer gücü, ilaç kullanımını, böcek kimyasallarını, ot öldürücüleri, tarımı ve bunun benzeri olayları kapsamaktadır. Bunların tümü, insan gelişimi ve refahı için en çok talep gören faaliyetler olmasının yanı sıra çevredeki karışık materyallerin salınımına ve üretimine de sebep olur. Böylece tüm çevreyi kirletir ve bu güzel dünyadaki hayatımızı oldukça umutsuz bir hale getirir. Bu duruma zamanında müdahale edilmezse dünya üzerindeki insanlık var oldukça büyük zararlar veren bir probleme dönüşecektir. Birçok nehir, endüstrilerin ve iç sektörlerin atık suyu ile kirletilmektedir. Bu da suyu kullanım kaynağı dışında bırakarak suyla ilgili yaşamsallık için problem yaratmaktadır. Bundan dolayı, en zaruri gereklilik su kirliliği problemini çözmektir. Yirmi birinci yüzyıldaki en önemli iddia sürekli artan çevre kirliliğine karşı savaşımdır. Düzenli, temiz, sağlıklı ve yeşil bir çevre için, acil olarak oda sıcaklığında güvenli kullanıma sahip, ekonomik ve çevre dostu olarak uygulanabilir olabilecek bir yaklaşım aramaya ihtiyaç duyulmaktadır. Bunların ötesinde, uygulamanın temel ihtiyacı hiçbir durumda çevreye zararlı olmamasıdır. Bilinen oksidasyon teknolojileri; klor, perasetik asit, permanganat, hidrojen peroksit (H_2O_2) ve ozon gibi çeşitli yükseltgeyicileri kullanan kirleticilerin oksidasyonu veya patojenik kirleticilerin dezenfeksiyonu için mevcut olmasına karşın, İOP ya da ileri oksidasyon teknolojileri (İOT) olarak adlandırılan kimyasal oksidatif

proseslerin diğ er bir grubunu iç ermektedir. İOP orijinal olarak ilk defa Glaze ve grubu (Glaze *et al.* 1987) tarafından tanımlanmıştır. Bu; “Su arıtımını etkileyecek yeterli miktarda reaktivitesi yüksek radikaller (özellikle hidroksil radikaller) oluşt uran oksidasyon prosesleri” olarak tanımlanmaktadır. Bu prosesler hemen hemen tüm organik kirleticileri parç alayabilecek kapasitedeki proseslerdir. Standart redoks potansiyel verisinden, hidroksil radikalının (2.80 V) bilinen en güçlü yükseltgeyici oldu ğ u ikincisinin de florin (3.03 V) oldu ğ u açıktır. Bu sebeple, çö zeltide ana oksitleyici tür olarak hidroksil radikali mevcut oldu ğ unda organik maddelerin birço ğ unun tamamen mineralleş mesi mümkündür. Ç izelge 1.2 çeş itli kimyasalların indirgenme potansiyelini gösterir ve florinden sonra hidroksil radikalının yüksek oksidasyon potansiyeline sahip oldu ğ u gözlemlenebilir. Diğ er kimyasal oksidasyon prosesleri ço ğ unlukla hedef bileş enlerin kısmi oksidasyonlarına sebep olarak yeni tehlikeli bileş enlerin oluş umuna yol açarken İOP’nde bunun söz konusu olmaması bir avantaj oluşt urmaktadır. İOP’nin bir diğ er avantajı da ç evreye zararlı maddelerin düşük konsantrasyonlarda olması halinde önemsenmeyen miktarlarda kalıntı oluşt urması ve uygulamasıdır.

Ç izelge 1.2. Bazı bileş enlerin indirgeme potansiyelleri

Bileş en	E ⁰ indirgenme (V, 25°C)*
Florin (F ₂)	3.03
Hidroksil radikal (•OH)	2.80
Atomik oksijen (O ₂)	2.42
Ozon (O ₃)	2.07
Hidrojen peroksit (H ₂ O ₂)	1.78
Radikal perhidroksil (HO ₂ •)	1.70
Klorin dioksit (ClO ₂)	1.57
Hipokloröz asit (HClO)	1.49
Klor (Cl ₂)	1.36
Brom (Br ₂)	1.09
İyot (I ₂)	0.54

* Potansiyel standart hidrojen elektroduna iş aret eder.

1.5.1. İOP'nin avantajları

Aşağıdakiler, İOP'nin genel olarak tanımlanan avantajlarıdır. (Comninellis *et al.* 2008; Vilhunen and Sillanpää 2010).

- Seçimsiz parçalama,
- İn situ uygulamalar için uygunluk,
- Yüksek reaksiyon oranları,
- Tamamen mineralleşme ya da daha çok biyolojik olarak parçalanabilen ya da daha az zararlı ürünlere dönüşme,
- Diğer yöntemlere karşı dayanıklı dirençli bileşikler parçalamadaki etkinlik,
- Biyolojik ya da diğer kimyasal süreçler gibi diğer süreçlerle öncesinde ya da sonrasında arıtım için birleştirilebilme,
- Biyolojik sürecin başarısız olduğu durumda yüksek orandaki toksik atıkta başarı,
- Uygun şekilde geliştirilen metotların ikincil bir atık oluşturmaması.

1.5.2. İOP'nin dezavantajları

- İOP bazı sınırlamalar kapsamında belirli atık türlerine uygulanabilir (Rao *et al.* 2012):
- Tamamen mineralleşmenin gerçekleşmesi için fazla miktarda enerji ve kimyasal oksitleyicinin gerekli olması prosesin maliyetini artırır,
- Alkalilik ve/veya toplam organik karbonun (TOK) varlığı (doğal organik madde içerikli), nitritler ve diğer inorganikler hidroksil radikallerini inhibe edebilir ve İOP'nin verimini sınırlayabilir ve bazı metotlar yüksek bulanıklıktaki ve renkteki örnekler için uygulanabilir değildir,
- Belirli uygulamalar için, yükseltgeyicilerin aşırısının etkisiz hale getirilmesi gereklidir.

1.6. Bazı İleri Oksidasyon Prosesleri

İOP (10'dan fazla) kapsamında birçok teknik mevcut olmasına rağmen, temel İOP grubu dört tanedir. Bunlar; (1) Fenton ve foto-Fenton, (2) ozonlama, (3) fotokataliz ve (4) sonoliz esasına dayalı proseslerdir. Bu oksidasyon prosesleri reaksiyon ortamında in situ olarak başlıca hidroksil radikalleri olmak üzere birçok türde reaktif serbest radikalleri üretebilir. Hidroksil radikali geniş bir aralıkta organik molekülleri oksitleyebilen seçimsiz bir yükseltgeyicidir. Hidroksil radikallerine İOP'nde önem kazandıran bazı özellikleri şöyle sıralayabiliriz.

1. Kısa ömürlüdürler,
2. Kolay oluşurlar,
3. Güçlü yükseltgeyicilerdir,
4. Elektrofilik davranış sergilerler,
5. Doğada her yerde bulunurlar,
6. Yüksek oranda reaktiftirler,
7. Seçimsizdirler.

Hidroksil radikalının reaktifliği (2.06) florunkine (2.23) yakındır, bunu atomik oksijen (1.78), H_2O_2 (1.31) ve permanganat takip etmektedir. Hidroksil radikalının yüksek redoks potansiyeli onu güçlü bir yükseltgeyici yapmaktadır. Böylece, hidroksil radikaller hem etkili olarak oluşur hem de ekonomik ve çevre dostudur. Atık su arıtımı, hidroksil radikalleri kullanılarak gerçekleştirilebilir. Hidroksil radikalleri su içinde dört farklı şekilde reaksiyon gösterebilir: (1) katılma, (2) hidrojen koparma, (3) elektron transferi ve (4) radikal etkileşim (Rao *et al.* 2012). Atıklar daha küçük ya da daha az zararlı parçalara indirgenir ve birçok durumda çevre kirleticisi maddelerin tamamen mineralleşmesi sağlanır. Oksitleyici reaktif olarak hidroksil radikallerini içeren İOP'ni kullanarak, dirençli organik kirleticiler bile arzu edilen ölçüde bozundurulabilirler. Organik bir atığın tamamen mineralleşmesi atığın moleküler birleşimine dayalı olarak karbondioksitin (CO_2), su ve/veya bazı inorganik iyonların oluşumuna yol açar (Rao *et al.* 2012).

1.6.1. UV/H₂O₂ prosesleri

H₂O₂; atık sularda mevcut olan organik atıkları azaltabilen güçlü bir yükseltgen maddedir (Legrini *et al.* 1993); yine de, daha karmaşık ve dirençli materyalleri oksitlemede tek başına H₂O₂'nin kullanımı etkili değildir. H₂O₂, diğer reaktiflerle birlikte ya da H₂O₂'yi ayrıştırarak hidroksil radikallerini oluşturan diğer enerji kaynaklarıyla birlikte kullanıldığında daha etkindir. H₂O₂; düşük konsantrasyonlarda kloro organikleri, boyaları, böcek öldürücüleri, fenoller ve birçok diğer organik bileşenleri içeren atık sularda organik bileşenleri parçalamak amacıyla oldukça yaygın olarak kullanılır. Ultraviyole (UV ışını); X ışınlarından daha uzun ve görülebilir ışıdan daha kısa dalga boyuna sahip elektromanyetik bir ışıdır. Kimyasal reaksiyonlara sebep olabilir fakat iyonize olmayan radyasyon olarak sınıflandırılır. H₂O₂, UV ışınının varlığında hidroksil radikalleri oluşturmak için aşağıdaki reaksiyona göre ayrışır.



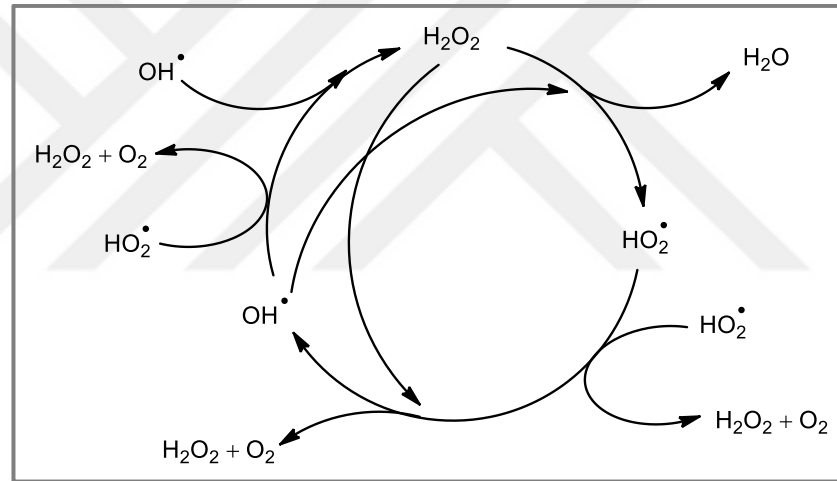
UV-vis altında ve bir yükseltgeyici beraberliğinde organik kirleticinin giderimi artar. Bu madde hidroksil radikallerini oluşturabilmek için UV ışınlarını absorblamak ve suyla reaksiyona girmek zorundadır. Normalde düşük basınçlı Hg-buharı UV lambaları (254 nm) kullanılır. Fakat sonrasında ortamda yeterli hidroksit radikalleri oluşturmak için H₂O₂'nin yüksek konsantrasyonu gerekir. UV/H₂O₂ prosesinin verimi fazla değildir çünkü H₂O₂ in aşırısı hidroksil radikallerini inhibe ederek aktivitesini düşürür. Bazı İOP teknolojilerinde, bu sınırlamanın üstesinden gelmek için geniş bantlı UV lambaları (orta basınç) ve ksenon flaş lambaları kullanılır. Bir hidroksil radikali H₂O₂ ile reaksiyona girebilir ve bir dizi reaksiyonun meydana gelebilir. H₂O₂, hidroksil radikalleri için inhibe edici etkiye sahip olduğu gibi, onun düzenleyici ve sürükleyici etkisinin olduğu da bilinmektedir (Glaze *et al.* 1987). H₂O₂, bir yandan UV-vis altında $\cdot\text{OH}$ radikallerini oluştururken, diğer yandan $\cdot\text{OH}$ radikalleri ile reaksiyona girerek hidroperoksil ($\text{HO}_2\cdot$) radikallerini oluşturur (Crittenden *et al.* 1999). Yüksek konsantrasyonlardaki H₂O₂'nin hidroksil radikallerini inhibe etmesi, $\cdot\text{OH}$ radikalleri

oluşumunu engeller böylece de H_2O_2 'nin yükseltgeme kapasitesi azalır. Hidroksil ve hidroperoksil radikalleri organik bileşenleri parçalamak için saldırabilir. Hidroperoksil radikalleri hidroksil radikallerinkiyile (2.80 eV) karşılaştırıldığında nispeten daha düşük indirgeme potansiyeline (1.7 eV) sahiptirler. Sonuç olarak, hidroperoksil radikal oluşumu İOP'nde çok önemli basamak değildir. Bir hidroperoksil radikalının düşük indirgeme potansiyeli, onun suda kararsızlığını gösterir ve organik bileşenleri parçalamadan ziyade disproporsiyonu tercih ettiğini gösterir. Öte yandan, hidroperoksil radikalının dayanıklılığı kullanılan çözücünün niteliğine göre fazla değişim göstermez (Şekil 1.2). Oksitleyici tür olarak hidroksil radikallerinin katılımı, onların inhibitörlerini kullanmak suretiyle doğrulanmıştır. H_2O_2 başlangıç konsantrasyonunda belirli bir (maksimum) değere kadar artış atıkların bozunma oranını artırır fakat daha yüksek H_2O_2 konsantrasyon düzeylerine ulaştığında bu oran düşer. Bozunma oranındaki bu düşüş, hidroksil radikallerinin organik substratlar ile reaksiyon vermek yerine, H_2O_2 'nin aşırısıyla $\text{HO}_2^\bullet$ radikalleri oluşturmak üzere reaksiyonu tercih etmeleridir (Rao *et al.* 2012). Bu prosesi (H_2O_2 /UV) kullanmanın temel avantajları (1) H_2O_2 'in (yükseltgeyici) suda tamamen çözünür olması, (2) kütle transferinde sınırlama olmaması, (3) hidroksil radikallerinin etkili bir kaynağı olması ve (4) Arıtım işleminden sonra bir ayırma sürecine ihtiyaç duyulmamasıdır (Gogate and Pandit 2004; Litter 2005). Bozunma oranı pH'ya da bağlıdır. pH arttıkça, bozunma oranında bir artış olur, fakat optimum pH değerine ulaştıktan sonra bozunma oranı azalmaya başlar. pH'daki artış hidroperoksit anyon oluşumunu (HO_2^-) ve dolayısıyla hidroksil radikali üretimini artıracaktır. HO_2^- 'nin molar tükenme katsayısı H_2O_2 'inkinden (Beltrán *et al.* 1996) yüksek olduğu için, H_2O_2 (Buxton and Elliot 1986; Rao *et al.* 2012) ile karşılaştırıldığında $^\bullet\text{OH}$ radikalleri ile HO_2^- iyonlarının reaksiyon oranı daha yüksektir. Yüksek alkali pH değerinde, bozunma ürünü CO_2 sudaki CO_3^{2-} ve HCO_3^- iyonlarına kolayca dönüştürülür. Bu iyonlar HO_2^- , CO_3^{2-} ve HCO_3^- 'de hidroksil radikalleri üzerinde inhibitör etkisi yapar ve $^\bullet\text{OH}$ radikalının inhibisyon oranı çözücünün artan pH oranı ile hızlıca artar. (1.2–1.5 Reaksiyonları)





Aktif oksitleyici türlerin maruz kaldığı bu inhibitör problemlerinin üstesinden gelmek için, çözücünün pH'ı düşürülerek karbonat ve bikarbonat iyonlarının karbonik asit formunda kalması sağlanır. Bu koşullar altında, HO_2^- oluşumu da görüntülenir.



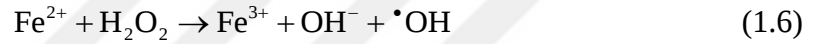
Şekil 1.2. H_2O_2 bozunmasında farklı prosesler

1.6.2. Fenton ve foto-Fenton prosesleri

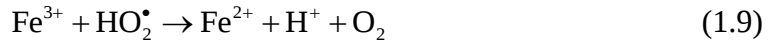
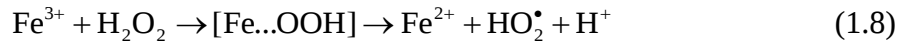
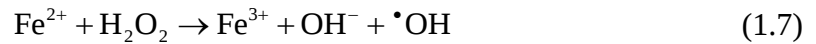
Bu reaktifin faydaları aşağıdaki gibidir:

1. Bu yöntem; geniş bir aralıktaki kirletici türlerini biyolojik olarak parçalanabilen ya da hemen hemen zararsız ürünlere dönüştürebilir.
2. Kalan (artık) reaktif tehlikeli olmadığından doğada çevre dostudur.
3. Maliyeti uygundur.

Fenton (Fenton 1894), H_2O_2 çözeltisi ve asitli ortamda demir iyonlarının oldukça yüksek oranda yükseltgeme gücüne sahip olduğunu ve Fenton reaktifi kullanarak zehirli organik bileşikler parçalama işleminin 1960'ların başlarında yapıldığını rapor etmektedir. Fenton reaksiyonunun, reaksiyon mekanizması üzerindeki tartışmalı hikayesi sonrası, klasik Fenton reaksiyonu Haber ve Weiss (Haber and Weiss 1934) tarafından yorumlanmıştır. Bu reaksiyon, H_2O_2 ve demir (Fe^{2+}) iyonlarının asidik ortamda H_2O_2 'yi hidroksil iyonu ve hidroksil radikaline ve Fe^{2+} 'yi Fe^{3+} 'e yükselttiği reaksiyon olup aşağıdaki reaksiyona göre yürümektedir (1.6 Reaksiyonu):



Bossmann ve grubu (Bossmann *et al.* 1998), Fe^{2+} ve Fe^{3+} türlerinin H_2O_2 mevcudiyetinde $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ve $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ komplekslerini oluşturan $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{n+}$ sulu kompleksine karşılık geldiğini rapor etmektedir. Oluşturulan Fe^{3+} iyonları, H_2O_2 (Walling and Weil 1974) ile reaksiyona girerek hidroperoksil radikallerinin ($\text{HO}_2^\bullet$) oluşumu üzerinden tekrar Fe^{2+} iyonlarına indirgenebilir. Fe^{3+} iyonları da Fe^{2+} iyonlarına indirgenmek için $\text{HO}_2^\bullet$ ile reaksiyona girerler. (1.7–1.9 Reaksiyonları).

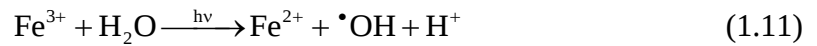


Safarzadeh–Amiri ve grubu (Safarzadeh-Amiri *et al.* 1997) ve Wang (Wang 2008) Fe^{3+} kullanıldığında başlangıç bozunma oranının Fe^{2+} 'ye göre düşük olduğunu gözlemlemişlerdir. Su dışında ışık ve herhangi bir kompleks ligandın olmaması durumunda, asidik çözelti ortamında H_2O_2 'nin ayrışma mekanizması hidroperoksil ve hidroksil radikallerinin oluşumunu içerir. Çok düşük pH'da (<2.5), $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ benzeri kompleksler oluşturulur fakat bunlar $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ kıyasla H_2O_2 ile oldukça yavaş

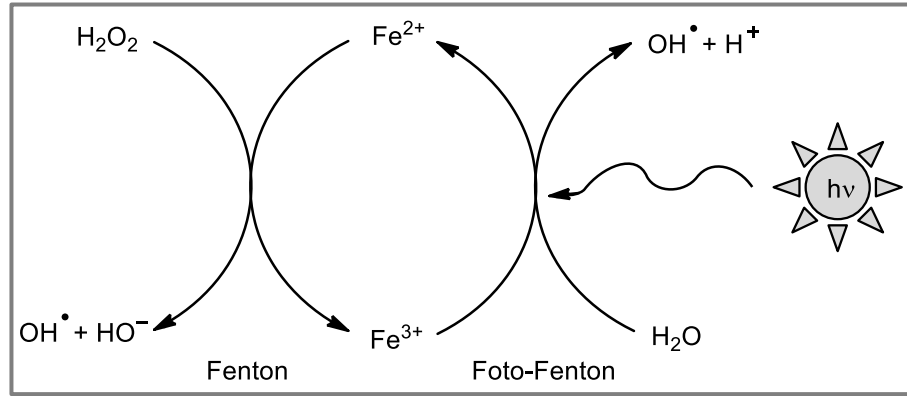
reaksiyona girerler ve bu şekilde az miktarda hidroksil radikallerini oluşturarak bozunma veriminin azalmasına yol açarlar (De Laat and Gallard 1999). Diğer taraftan, yüksek pH değerlerinde (>2.5) Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonları hidroksitleri halinde çökerler. Bu hidroksitler H_2O_2 ile reaksiyona girmez ve buna bağlı olarak da Fenton reaksiyonundan bahsedilemez. H_2O_2 konsantrasyonu Fe^{2+} iyonlarından daha düşükse, hidroksil radikalleri Fe^{2+} iyonlarının aşırısıyla reaksiyona girebilir ve sonuç olarak hidroksil radikallerinin organik substratlara saldırısı azalır (Neyens and Baeyens 2003) (1.10 Reaksiyonu).



Fenton reaksiyonu tek başına organik bileşenlerin bir çoğunu parçalama ve bunları etkili bir biçimde mineralize etme kapasitesine sahip değildir. Fenton reaksiyonu, çözeltide mevcut olan Fe^{2+} iyonlarının tamamının Fe^{3+} iyonlarına yükseltgenmesiyle durur. Böylece, hidroksil radikallerinin oluşumu da durdurulduğundan organik kirleticilerin daha ileri boyutta parçalanması da durdurulmuş olur. Fenton reaksiyon oranının çözeltinin UV/görünür ışık ile ışınlandırılması durumunda katlanarak arttırılabileceği rapor edilmiştir. Homojen fotodestekli reaksiyonun bu türü foto-Fenton reaksiyonu olarak adlandırılır. Foto-Fenton reaksiyonunun temel avantajı 600 nm'ye kadar ışın dalga boylarının beraberliğinde yapıyor olmasıdır. Bu sebeple, bu reaksiyon güneş ışınlarının büyük bir kısmını faydalı hale getirebilir. Bu reaksiyon süresince, Fe^{3+} iyonları sistemde toplanmaz ve Fe^{2+} iyonları yeniden oluşturulur, böylece Fenton reaksiyonundaki gibi reaksiyon durmaz (1.11 Reaksiyonu).



Dolayısıyla, bu durumda daha fazla hidroksil radikal oluşturulur. H_2O_2 ilavesinin, özellikle yüksek orandaki H_2O_2 konsantrasyonlarında iletkenlik bandı elektronlarıyla ya da süperoksit radikalleriyle reaksiyon vererek elektron-boşluk (e^-/h^+) rekombinasyonunu engellemesi, dolayısıyla daha fazla hidroksil radikali oluşumuna



Şekil 1.4. Fenton ve foto–Fenton reaksiyonlarındaki farklar

Böylelikle, yeniden oluşturulan Fe^{2+} iyonlarıyla çözeltideki H_2O_2 'nin reaksiyonu aracılığıyla daha fazla hidroksil radikali oluşturulur. Işık radyasyonunun kullanımı, karanlık Fenton reaksiyonu ile karşılaştırıldığında gereken Fe^{2+} iyonu konsantrasyonunu önemli ölçüde azaldığı görülür. Foto–Fenton prosesi, protonlar oluşukça ortamın pH'sının azalmasına sebep olur (Şekil 1.4). Fenton ve foto–Fenton reaksiyonları, yalnızca H_2O_2 ve Fe^{2+} iyonlarının konsantrasyonuna değil aynı zamanda ortamın pH'sına da bağlıdır.

1.6.3. Elektro–Fenton ve fotoelektro–Fenton prosesleri

Farklı dolaylı elektro oksidasyon yöntemleri de organik kirleticilerin bozundurulması için araştırılmıştır (Guinea *et al.* 2008; Sirés *et al.* 2010). Bu çevreye zararsız ve temiz elektrokimyasal tekniklerde, farklı katotlardaki O_2 'nin asidik ortamda iki elektron alarak indirgenmesi sonucu kirli çözeltide sürekli H_2O_2 oluşturulur (1.14 Reaksiyonu).



Elektro–Fenton metodunda, asidik ortamda Pt anot ve Fe^{2+} kullanılır. Organik kirleticiler suyun oksidasyonu sonucunda oluşan ve Pt anot yüzeyinde adsorplanan hidroksil radikallerinin yanı sıra, H_2O_2 'nin Fe^{2+} iyonları tarafından ayrıştırılması sonucu

oluşan hidroksil radikalleriyle etkin bir şekilde bozundurulurlar (Comninellis and Pulgarin 1993) (1.15 Reaksiyonu).



Tüm bunlara karşın, elektron–Fenton kullanımı ile ilgili hala problemler bulunmaktadır. Bu problemler (1) Oksijenin sudaki düşük çözünürlüğünden dolayı H_2O_2 üretiminin oldukça yavaş olması (Savall 1995) ve (2) akım veriminin de düşük olması (pH 'da <2.9) (Pignatello *et al.* 2006). Bu olay, hala bir problem olan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çamur oluşumundan kaynaklanmaktadır. Elektro–Fenton metotlarının verimi, ışınlanma ile artırılabilir ve bu metotlar, atık su kalıntıları için kullanılabilir. Bu tür sistemler, fotoelektro–Fenton prosesleri (Sirés *et al.* 2007; Guinea *et al.* 2008; de Luna *et al.* 2012) olarak adlandırılır. Elektro–Fenton prosesinde, çözeltiye Fe^{2+} eklenir ve kirleticiler hidroksil radikalleri aracılığıyla bozundurulabilir. Fakat fotoelektro–Fenton yönteminde, çözeltinin aynı anda ışınlanması Fe^{2+} iyonlarının yeniden oluşumunu kolaylaştıracığı için kirleticinin mineralleştirme oranını hızlandırır. Sirés ve grubu (Sirés *et al.* 2006) katalizör olarak Fe^{2+} 'nin mevcudiyetinde elektromekanik olarak parasetamolün (bir antipiretik) bozundurulduğunu rapor etmişlerdir.

1.6.4. UV–vis/ferri–oksalat/ H_2O_2 prosesleri

Yakın UV (300–400 nm) hatta görünebilir ışıkla (>400 nm) $\bullet\text{OH}$ radikallerini oluşturabilen İOP'nin geliştirilmesi gerekir; böylece organik kirleticilerin bozundurulması için güneş ışığından faydalanılan bir sistem oluşturulabilir (Alalm *et al.* 2015). Homojen güneş foto–Fenton reaksiyonu ekonomik olmasının yanı sıra en çok çevre dostu olanlardan biridir. Fakat bu durumda, sadece 350 nm altındaki fotonlar H_2O_2 tarafından kullanılır. H_2O_2 güneş ışınlarının sadece %3 kadarlık çok küçük bir kısmını kullanırken, ışığa duyarlı kompleks olan ferri–oksalat, 450 nm'ye ulaşan aralıktaki güneş spektrumunun büyük bir fraksiyonunu, yani hemen hemen diğerinden altı kat fazla (%18) güneş ışınını kullanarak faydalı hale getirir. Böylelikle, güneş foto–Fenton prosesinin oksidasyon kapasitesi de artırılır (Bauer *et al.* 1999; Malato

Rodríguez *et al.* 2004). Ferri–oksalatın fotolizi, daha fazla H_2O_2 'yi, bağlı olarak organik kirleticinin bozunmasını sağlayan daha fazla hidroksil radikalini üretir. UV/ H_2O_2 ile su arıtımı, UV fotonlarının H_2O_2 tarafından daha zayıf absorpsiyonuna bağlı olarak daha az etkiye sahiptir fakat burada UV–vis/ferri–oksalat/ H_2O_2 prosesi daha faydalıdır. Ferri–oksalat, oldukça yüksek molar absorpsiyon katsayısıyla uzun dalga boylu ışınları güçlü bir şekilde absorplar. Daha iyi kuantum verimine sahip hidroksil radikalleri oluşturur; ancak kuantum verimi farklı ligandlarla değişim gösterir. Ferri–oksalat foto–Fenton reaksiyonlarında kullanılmıştır, fakat Fe^{2+} iyonu başlangıç prosesli ferri–oksalat destekli foto–Fenton sistemi üzerine çok az çalışma yapılmıştır. Demir(II) sülfat kullanımı, karşılık gelen demir(III) tuzlarına göre daha az korosif, ucuz ve nispeten daha çözünebilir olduğu için, avantajlıdır. Demir(II) iyonları H_2O_2 mevcudiyetinde hızlı bir şekilde demir(III) iyonlarına dönüştürülür ve organik kirleticilerin bozundurulması ferri–oksalat tarafından katalize edilir.

3–4'ten daha düşük pH değerlerinde fotoaktivitesi yüksek olan temel türler $[Fe(C_2O_4)_2]^-$ ve $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ 'dir. UV ışınları altında, Fe^{3+} iyonları Fe^{2+} 'ye dönüşecek ve daha fazla $\cdot OH$ radikalleri üretilecektir. 4–5'ten yüksek pH değerlerinde, nispeten daha az fotoaktif olan temel türler $[Fe(C_2O_4)]^+$ ve $[Fe(C_2O_4)]^+$ 'dir. Bu pH değerinin üzerinde, kompleks bileşiği koagüle olarak katalizörün verimini düşürecek (Li *et al.* 2007).

1.6.5. Ozon kullanan prosesler

Ozon (O_3), oksidasyon potansiyeli H_2O_2 'ninkinden daha fazla olan (~ 1.2 kat) güçlü bir yükseltgeyicidir ve sudaki çözünürlüğü saf oksijenden hemen hemen 10 kat daha fazladır. Bu sebeple, organik kirleticilerin bozundurulmasında kullanılabilir. Organik kirleticilerle reaksiyona girer ve sonunda onları oksijene ayrıştırır. Ozon, doğrudan ya da dolaylı olarak hidroksil radikallerinin oluşumu ile organik kirleticileri oksitleyebilir.

1.6.5.a. Ozon/UV prosesleri

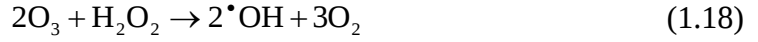
Sulu ozon fotolizi gaz–faz reaksiyonunda olduğu gibi doğrudan hidroksil radikalleri üretir, fakat asetik asit çözeltisinde 254 nm'deki ozonun fotolizi H₂O₂ üretimine yol açar. 254 nm'de O₃'ün tükenme katsayısı H₂O₂'inkinden 150 kattan daha fazla olduğundan suda organik kirleticilerin oksidatif bozunması için etkin şekilde kullanılabilir. Ozon molekülleri tarafından her foton için iki hidroksil radikali üretilirken, H₂O₂ tarafından foton başına 0.09 hidroksil radikali oluşturulur (Glaze *et al.* 1987). Sulu ozon fotolizi müteakiben hidroksil radikalleri de üreten H₂O₂'i oluşturur. Bunlar, organik bileşenlerin bozundurulmasından sorumlu aktif türlerdir. Oksidasyon tamamlandıktan sonra, çözeltideki ara ürünlerden bazıları zehirli olabilir hatta bazen başlangıç bileşenlerinden bile daha zehirli olabilirler. Bu nedenle, tam oksidasyon UV ışını altında O₃ ile desteklenerek gerçekleştirilmelidir. Böylece, O₃/UV prosesi ile hidroksil radikalleriyle reaksiyonun yanı sıra UV ışınlarının absorpsiyonu ile organik kirleticiler çok daha etkin bir şekilde bozundurulabilir (Skoumal *et al.* 2006; Chang *et al.* 2012).

1.6.5.b. O₃/H₂O₂ prosesleri (Perokson)

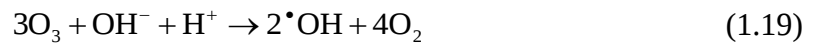
Perokson, ozon ve H₂O₂'nin kombinasyonudur ve İOP gibi kirlenmiş toprakların, yeraltı suyunun ve atık suların arıtımında kullanılabilecek yeni bir procestir. Bu proceste, çözeltide oluşturulan yüksek reaktif türler (hidroksil radikalleri) organik kirleticilerin oksidasyonundan sorumludurlar. O₃ ve H₂O₂'nin karıştırılmasıyla kompleks oluşumu Engdahl ve Nelander tarafından gösterilmiştir (Engdahl and Nelander 2002) ve bu kompleks ara ürün perokson sürecine dahil olabilir. Hidrojen peroksidin ozona eklenmesi [•]OH radikallerinin oluşumu ile sonuçlanan ozonun ayrışma sirkülasyonunu başlatabilir (Reisz *et al.* 2003).



Reaksiyon yukarıda açıklanan dolaylı yol üzerinden devam eder ve $\cdot\text{OH}$ radikalleri üretilir (Hoigne 1984). Farklı reaksiyon adımlarının kombinasyonu iki ozon molekülünün iki $\cdot\text{OH}$ radikali oluşturduğunu gösterir.



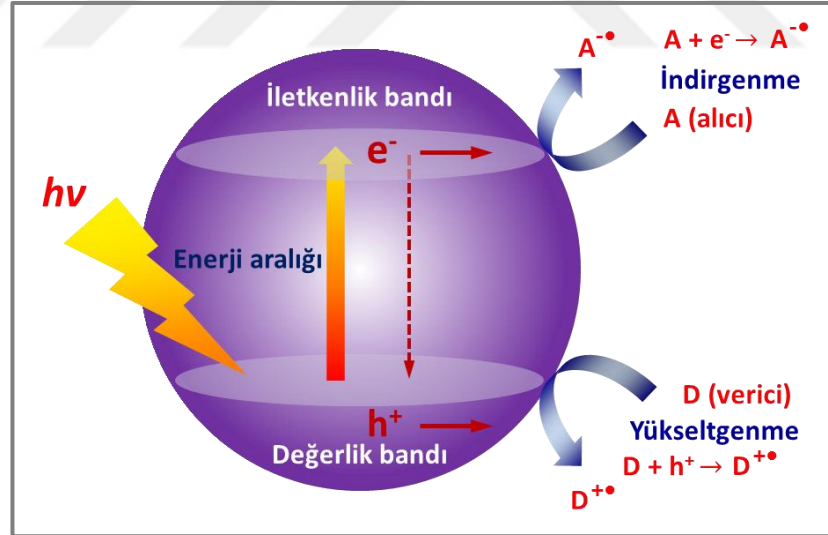
Atrazin bozundurulma çalışmaları, en iyi arıtımın tek başına ozonun kullanılmasından ziyade hidrojen peroksitle birleştirilmesi sonucu gerçekleştiğini ortaya koymuştur (Paillard *et al.* 1988). Optimum $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ kütle oranı 0.35'ten 0.45'e kadar olan oran olarak bulunmuştur. Prosesin performansı; ozon dozuna, temas süresine, suyun alkalitesine bağlıdır. Bu sistem, ozonun oksidatif reaksiyonu sonrası art arda H_2O_2 eklenmesiyle daha iyi bir performans gösterir. (Duguet *et al.* 1985). Böylece birleştirilmiş sistem prosesi, seçimsiz serbest radikal saldırısına dönüşmeden önce seçimli moleküler ozonun tüm avantajını elde eder. pH'daki artış, ozonun sudaki dekompozisyonunu dolayısıyla oluşan $\cdot\text{OH}$ radikali miktarını artırır. pH 10'da ozonun sudaki yarı ömrü 1 dk'dan daha azdır. Organik türlerin yükseltgenmesi, moleküler ozon reaksiyonları ve $\cdot\text{OH}$ radikali ile reaksiyonların bir kombinasyonuna bağlı olarak meydana gelebilir. Hidroksit iyonları ve ozon arasındaki reaksiyonla süper-oksit anyon radikali, $\text{O}_2^{\cdot-}$ ve hidroperoksil radikali, $\text{HO}_2^{\cdot}$ oluşturulur. O_3 ile reaksiyona giren $\text{O}_2^{\cdot-}$ sonrasında ani bir şekilde $\cdot\text{OH}$ radikalini ayırtıran ozonit anyon radikal $\text{O}_3^{\cdot-}$ oluşumuna sebep olur. Kısaca, üç ozon molekülü iki $\cdot\text{OH}$ radikali üretir (Huber *et al.* 2003).



1.7. Fotokataliz

Fotokataliz, katalizör varlığında hızlandırılan fotoindüklenmiş reaksiyon olarak tanımlanabilir (Mills and Le Hunte 1997). Yarı iletken bir fotokatalizör (TiO_2 , ZnO ,

WO₃, CdS, vs.) bant aralığı enerjisinden daha büyük ya da buna denk enerjiyle ışınlanırsa, değerlik bandındaki elektronlar uyarılarak iletkenlik bandına geçerler. Bu olay, değerlik bandında pozitif yüklü boşlukların oluşumuna, yani yük ayrımına yol açar. (Carp *et al.* 2004). Fotoüretilmiş elektronlar; katalizör yüzeyinde adsorplanmış veya suda çözünmüş O₂ gibi elektron alıcılarıyla reaksiyona girerek O₂^{•-} radikallerini oluştururlar (Konstantinou and Albanis 2004). Fotoüretilmiş boşluklar ise [•]OH radikallerini oluşturmak üzere OH⁻ ya da H₂O ile reaksiyona girerler (Akpan and Hameed 2009). Bu aktif radikaller, organik bileşenlerin ayrışmasından sorumludur (Şekil 1.5). Fotokatalizörler de adsorplanmış iki molekül arasında yük transferi için aracılık yaparak fotokatalitik reaksiyonu artırırlar. Fotokatalizörler, bir elektron alarak ya da yükü diğer substrata transfer ederek uyarılmış durumdan kurtulurlar (Mohamed *et al.* 2012). Fotokatalizörün verimi, yük rekombinasyonunun ne derece önlendiği ile ilişkilidir (Van Gerven *et al.* 2007).



Şekil 1.5. Fotokatalizör prensibi

Çevresel iyileştirme için fotokatalizör kullanımına oldukça fazla ilgi duyulmaktadır. Aşağıdaki zincir reaksiyonlar büyük ölçüde kabul edilmektedir (Gaya and Abdullah 2008).

Fotouyarılma;



Oksijenin iyonlaşması:



Süperoksitlerin protonasyonu;



Reaksiyon 1.22’de oluşturulan hidroperoksil radikali de O_2 gibi inhibe etme etkisi gösterdiğinden fotoüretilen boşluğun o şekilde kalma süresi uzar.



Eğer ortamda yeterli miktarda elektron inhibitörü yoksa, yüzeye tutunmuş e^-/h^+ (değerlik bandında veya tutulmuş olan) arasında tekrardan birleşme meydana gelir ve girdi enerjisi ısı olarak atılır.



Oksijenin, süperoksitleri ($O_2^{\bullet-}$) oluşturmak üzere elektronları inhibe etmede yeterli olmaması halinde, ışıkla uyarılmış yarı iletken fotokatalizörün yüzeyinde hem yükseltgenme hem de indirgenme meydana gelebilir. Arkasından, hidroperoksil radikalleri ($HO_2^{\bullet}$) ve sonrasında da H_2O_2 'i oluşturur. Fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında suyun varlığı esastır. Işık boşlukları doğrudan ya da boşluklar ve su arasında reaksiyonla oluşan $^{\bullet}OH$ radikalleriyle organik bileşenleri yükseltger.



Fotokataliz, yarı iletkenin partikül boyutu özellikle 100 nm altında olduğunda daima etkilendir. Bu sonuç, radyoaktif olmayan enerji transferinin baskılanması ve yük taşıyıcılarının aktivitelerinin artmasına atfedilebilir. TiO_2 'nin anataz formu fotoaktiflik ve fotostabilitenin birleşmesini sağlayan en iyi adaydır.

1.8. Sonoliz

Sonokimya, temel olarak kimyasal sistemler üzerinde ultrasonun kimyasal sistemler üzerine etkisinin anlaşılması ve kimyasal reaksiyon ve proseslerde uygulamaları ile ilgilendir. Ultrasonik dalgalar mükemmel fiziksel özelliklere ve insanın işitme aralığından yani 20 kHz'den daha yüksek frekansa değerine sahiptir. Sonik dalgaların fiziksel ve biyolojik etkilerini ilk olarak Wood ve Loomis (Wood and Loomis 1927) açıkladılar. Ultrason dalgalarının kullanımının bazı kirleticileri parçalamak için kavitasyon oluşumunu tetiklemesi çevresel sonokimyanın ortaya çıkmasına yol açmıştır. Çevre iyileştirmelerinde sonokimyanın bu uygulaması, diğer alışlagelmiş metotlarda gerekli olan kimyasal ihtiyacı azalttığı için temiz enerji kaynağı olarak yerini almıştır. Suyun sonolizi, faz sıkışması sırasında oluşan boşluklarda mevcut bulunan su buharının termal olarak ayrışmasıyla $H^{\bullet}$ ve $^{\bullet}OH$ 'i verir. Suyun sonolizi esnasında hidroksil

radikalleri ve hidrojen atomları aracılığıyla H_2O_2 ve $\text{H}_2(\text{g})$ üretilir. (1.30–1.35 Reaksiyonları).



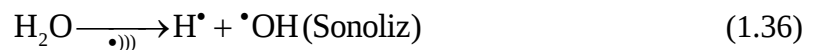
$\cdot\text{OH}$ ve $\text{H}^\bullet$ radikalleri çok kısa ömürlüdür ve bunun sonucu olarak kısa ömürlü radikalleri diğerlerine kısmen dayanıklı nitroksit radikallerine dönüştüren nitro gruplu (spin yakalayıcı) spin tuzaklarıyla tayin edilirler. Sıvıya ultrasonik dalgaların verilmesiyle baloncuklar oluşur. Bu kabarcıklar salınım ve ses dalgasının yayılması aşamasında biraz daha büyürler Diğer yandan, ses dalgasının sıkıştırması esnasında büzülme meydana gelir. Belirli şartlar altında, bu kabarcıklar anlık süperkritik su oluşturup, çok yüksek bir basınç ve ısı üretimi ile sonuçlanan, sert bir çökmeye maruz kalabilirler. Bu proses, kavitasyon olarak adlandırılır. Başka bir deyişle, kavitasyon sıvı içinde kabarcıkların oluşumu, büyümesi ve çöküşüdür. Kavitasyon, difüzlenen ses enerjisini konsantre etmeye yarar, ve bunun yol açtığı sıra dışı şartlar altında çözünmüş oksijen ve su molekülleri $\text{H}^\bullet$ atomları ve $\cdot\text{OH}$ radikallerine açılır. Bu hidroksil radikallerden çeşitli organik kirleticilerin bozunmasında faydalanılabilir.

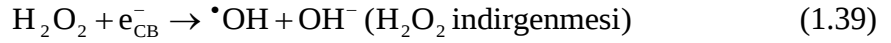
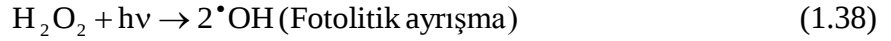
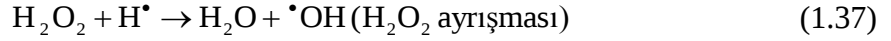
Kimyasal bir bileşiğin katalitik aktivitesini arttırmak veya iyileştirmek için ses dalgalarının kullanımı sonokataliz olarak adlandırılır. Kimyasal kataliz hız arttırmada

potansiyel bir yoldur. Sonikasyon etkileri çoğunlukla sıvılarda ultrasonik kavitasyon ile oluşturulur ve bu yüzden en azından bir reaktif, sıvı fazla bulunmalıdır. Bu; birçok kimyasalın reaktivitesini arttıran, moleküler ayrışmaya katkıda bulunan, yüksek ısı ve basıncın yanında kısa sürede yüksek derecede reaktif türleri oluşturur. Ultrasonik irradyasyon, örneğin, ince boyutlu partikülleri agrega etmede olduğu gibi, katalizör hazırlamada da kullanılabilir. Heterojen katalizde, katalizör ve reaktif farklı fazlardadır. Heterojen kataliz, ayıraç ve katalizör sadece burada mevcut olduğundan faz sınırı ile sınırlandırılmıştır. Ultrason; katıların etkili dispersiyonu ve sıvıların iyi bir şekilde emülsifikasyonu için birçok proseste kullanılır.

1.9. Sonofotokataliz

Sonoluminesans ve “sıcak bölge” normalde ultrasonun doğal nitelikleri olarak düşünülür ve bir katalizör varlığında sulu çözeltideki organik kirleticilerin sonokatalitik bozunma olayını açıklamak için kullanılır. Ultrasonik radyasyon nispeten geniş bir dalga boyu aralığında ışık üretimi ile sonuçlanabilir. 375 nm’nin altındaki dalga boyuna sahip ışınlar fotokatalizör olarak görev yapan katalizörü uyarabilir ve sonuç olarak e^-/h^+ çiftleri oluşturulur. Genelde, fotoüretilmiş elektronlar yükseltgeme aktivitesi yüksek $\cdot\text{OH}$ radikallerini oluşturmak için su molekülleriyle reaksiyona girerler. Bununla birlikte, boşluklar katalizörün farklı kristal formlarına bağlı olarak önemli rol oynarlar. Boşluklar ya doğrudan katalizör yüzeyinde adsorplanmış organik kirleticileri bozundurlar ve su molekülleri ile de reaksiyona girerek $\cdot\text{OH}$ radikallerini üretirler. Böylece, boşluklar doğrudan ya da dolaylı olarak sulu çözeltide organik kirleticileri parçalarlar. Sonofotokataliz, iki İOP’nin yani, iki proseste de serbest radikallerin oluşturulduğu sonikasyon ve fotokatalizin kombinasyonudur. Reaksiyon oranı bu iki irradyasyonun (UV–güneş ve ultrason) iki modunun kombinasyonu ile arttırılır. H_2O_2 , sonoliz ile fotokatalizin birleştirilmesiyle oluşturulur. Aşağıdaki adımlar izlenerek reaksiyon sistemindeki hidroksil radikallerinin sayısını arttıran H_2O_2 , aynı zamanda dışarıdan eklenebilir (1.36–1.39 Reaksiyonları):





Sonofotokataliz oksidasyon prosesi ile atık sulardaki kirleticilerin arıtımına geniş çaplı genel bakış Adewuyi tarafından yapılmıştır (Adewuyi 2005). Belirli bir reaksiyonda kirleticilerin yüzeyde spesifik merkezlere adsorpsiyonu reaksiyon hızını kontrol eden adımsa, ultrason aktif merkezlerin sayısını ciddi anlamda artırmak önemli rol oynayacaktır. Aynı zamanda, oluşan türbülans şartları altında katalizörün defragmentasyonuna bağlı olarak elverişli yüzey alanları aglomeratlar oluşturur ve kirleticilerin difüzyon oranlarında karşılık gelen artışlar gözlemlenir.

Reddy ve grubu (Reddy *et al.* 2003) yüksek frekans ultrasonikasyonun fotokataliz ile birleştirilmesi durumunda toplam bozunma oranının, fotokataliz ve sonikasyonun bireysel oranlarının bir toplamı olduğunu buldular. Oysa, birleştirilmiş düşük frekans ultrasonu ve fotokatalizin etkisi çok daha karmaşıktır. Ultrasonik bozunma sadece $\bullet\text{OH}$ radikallerini içine alır, aslında fotokatalitik oksidasyon hem hidroksil radikalleri hem de fotoüretilmiş boşlukları içerir (Yang and Tamai 2001); dolayısıyla, fotokatalitik ve sonofotokatalitik bozunmalar arasında bazı mekanistik farklar vardır.

1.10. Sono–Fenton ve Sonofoto–Fenton Prosesler

Demir(II) tuzlarıyla (Fenton ayırıcı olarak bilinen) H_2O_2 'nin karanlıktaki reaksiyonu ve H_2O_2 'nin (foto–Fenton) fotodestekli dekompozisyonu organik kirleticilerin parçalanması için hidroksil radikallerinin bilinen kaynaklarıdır (Mason and Lorimer 1988). Sono–Fenton ve foto–Fenton prosesleri birleştirilmiş bu tür sistemleri kullanarak meydana gelen bu muhtemel sinerjik etkiyi değerlendirmek için birleştirilmiş sistemlerin yanı sıra ayrı olarak da uygulanır. Ultrasonun kaviteasyon etkisi, partikül boyutunu azaltır, buna bağlı olarak artan yüzey alanından dolayı elverişli aktif

merkezlerin sayısı artar, bu da arkadan gelen foto–Fenton sistemine destek verir. Bu tür cesaretlendirici sonuçlar atık su arıtımı için ileri oksidasyon uygulamaları alanında yeni yollar açar. 15 kHz’in üzerinde frekanstaki su aracılığıyla hareket eden ses dalgalarının genleşme ve sıkışmasına cevap olarak küçük gaz kabarcıklarının büyümesini ve arkasından yok oluşunu güçlendirir. En iyi birleşim, bir baloncukun doğal rezonans frekansı ultrasonik frekansa (ör. 20 kHz, 130 pm bir baloncuk yarıçapına eşit) eşit olduğunda oluşur. Ses dalgalarının kimyasal etkileri buhar dolu bir kavitasyon baloncukunun çöküşü sırasında ve hemen sonrasında fark edilir (Suslick 1988). Çöken kavitasyon baloncuklarının içerisinde birkaç yüz atmosfer değerinde basınçlar ve 5000°C’ye (Suslick *et al.* 1986) yaklaşan geçici sıcaklıklar ölçülmüştür. Sonuç olarak, çöken bir baloncuk çevreleyen ara yüzey bölgesinde yaklaşık 2000°C’deki sıcaklıklar gözlenmiştir (Suslick *et al.* 1986). Sonofoto–Fenton reaksiyonunda 100 ns’de baloncukların çöküşü gerçekleşir. •OH radikalleri iki reaksiyonda üretilir. Ultrasonik radyasyonlar, H₂O’nun •OH ve H• radikallerine ayrışmasını başlatır ve bu H• radikali H₂O₂’nin •OH ve suya ayrışmasını sağlar. H₂O₂’de ultrason varlığında iki •OH radikali oluşturur. •OH radikallerinin bu ekstra oluşumu, sonofoto–Fenton reaksiyonunun oranını katlayarak artırır.

1.11. Sonolitik Ozonlama (Ultrason/O₃) Prosesleri

Sonolitik ozonlama, normalde ultrason ve ozonun birleştirilmiş etkisi demektir ve bu kombinasyon İOP’nin bir parçasıdır. Bu proseste, O₃/O₂ karışımı sonike edilen sıvıya gönderilir. Burada, kavitasyon baloncuklarındaki O₃’un (gaz formu) termal dekompozisyonu •OH radikalleri ve H₂O₂’nin oluşan miktarında artışa yol açar. Ultrason varlığında, kavitasyon baloncukunun buhar fazında ozon termolitik olarak aşağıdaki reaksiyona göre ayrıştırılır: (1.40 Reaksiyonu)



Su molekülünü ayırtmak için yeterince yüksek bir sıcaklığa ulaşmadan olanlarla karşılaştırıldığında, belirli bir süre içinde, ılımlı koşullar altında ozonu dekompoze edebilen kavitasyon kabarcıklarının sayısı çok daha fazladır. Burada temel durum şudur: Oluşan $\cdot\text{O}$ atomları reaktif değildir ve genel olarak oksijen molekülleriyle yeniden birleşirler, fakat yeniden bir araya gelme sonucu oluşan H_2O_2 , $\cdot\text{OH}$ radikallerinin sayısını artırır (1.41 Reaksiyonu).



O_3 ve ultrasonun kombinasyonu, tüketilen her bir O_3 ile iki $\cdot\text{OH}$ radikali oluşturduğu için etkili bir oksidasyon sistemi olabilir fakat diğer taraftan, $\cdot\text{OH}$ oluşumu atomik oksijen ile reaksiyona giren ozon tarafından kontrol edilir (1.42 Reaksiyonu).



Oksijen sonolizi üzerine sonolitik ozonlama ile H_2O_2 üretiminin arttığı rapor edilmiştir (Hart and Henglein 1986).

1.12. Diğer Önemli İleri Oksidasyon Prosesleri

Bu İOP'nden başka, suyun iyileştirilmesi için kullanılan birkaç tane daha İOP vardır. Bunlar kısaca açıklanmıştır.

1.12.1. Mikrodalga/ H_2O_2 prosesleri

İOP, kirletilmiş suda bulunan organik bileşenlerin bir çoğunun arıtımında başarılıdır ve İOP'nin gelişimindeki temel sebep yüksek oranda kirletilmiş toksik suyu arıtmada alışlagelmiş proseslerin yetersizliğidir. Kimyasal reaksiyonları arttırmak için H_2O_2 mevcudiyetinde mikrodalga enerji uygulamaları atık su arıtımında alternatif bir yöntemdir (Ju *et al.* 2009; Cuerda-Correa *et al.* 2016). Mikrodalga ışınlama, su

arıtımında alışlagelmiş yöntemler ile karşılaştırıldığında geniş ölçüde daha etkili, kolay ve maddi açıdan daha karlı bir tekniktir.

1.12.2. γ -ışını, X-ışını yoluyla ısınlama ve elektron ışıını

γ -ışını, X-ışını ya da elektron bombardımanı ile ısınlarak kirleticilerin parçalandığı bazı önemli İOP'de vardır. Sulardan ilaçları uzaklaştırmak için gama ışıınının kullanımı üzerine çok az araştırma yayınlanmıştır (Song *et al.* 2008; Yu *et al.* 2008; Homlok *et al.* 2011; Kwon *et al.* 2012).

1.12.3. Süper kritik su oksidasyonu

Bu yöntem; suyun olağanüstü özelliklerinin avantajlarını kullanır ve kritik noktanın yani, $T_C = 374^\circ\text{C}$ ve $P_C = 22.1 \text{ MPa}$ 'ın üzerinde uygulanabilir. Yöntem; kompakt boyut, rekabetçi fiyat, yüksek parçalama verimi ve düşük NO_x ve SO_x gibi diğer avantajlara da sahiptir. Bu koşullar altında bozunma, organik kirleticilerin CO_2 ve suya ve karşılık gelen tuzlara parçalanmasına yol açar, bu arada karbon monoksit, azot ve kükürt oksitler sadece ihmal edilebilir miktarlarda oluşur. Süper kritik su oksidasyonu (SCWO); oksijen bu kirleticileri içeren SCW içine enjekte edildiğinde organik kirleticilerin parçalanmasını ve yükseltgenmesini içerir. Süperkritik su uygulaması temiz teknoloji olarak sınıflandırılabilir (Yesodharan 2002).

1.13. Fotokatalitik Materyaller

1.13.1. Fotokatalizörler

Fotokatalizör olarak kullanılabilen birçok yarı iletken materyal bulunmaktadır. TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , ZnS vs. yarı iletkenlerin tümü fotokatalitik bir prosesi başlatmak için uygundur. Kapsamlı çalışmalar ve araştırma “ideal bir fotokatalizörün” aşağıda gösterilmiş olan özellikleri taşıması gerektiği sonucuna ulaşır:

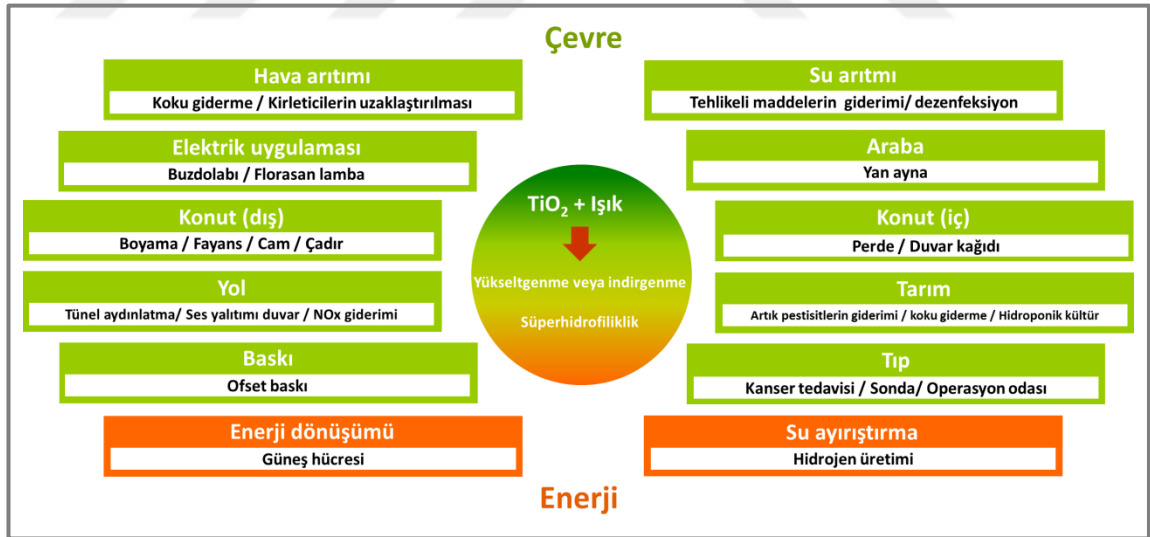
- Kararlılık ve sürdürülebilir fotoaktivite,
- Biyolojik ve kimyasal olarak inert, zehirsiz,
- Düşük maliyetli,
- Görünür bölge ya da yakın UV ışığına uygunluk,
- Yüksek konversiyon verimi ve yüksek kuantum ürünü,
- Çeşitli çevrelere yüksek oranda uyum sağlama ve substratın geniş aralıkta reaksiyona girebilmesi,
- Güneş spektrumunda iyi adsorpsiyon.

TiO₂ geniş ölçüde mükemmel bir fotokatalizör olarak kabul edilmektedir. TiO₂'nin süper pigment özelliklerine, ultraviyole bölgesinde yüksek adsorpsiyon ve elektroseramik, cam, hava ve sudaki kimyasalların fotokatalitik arıtım gibi çeşitli uygulamalarda kullanımına izin veren yüksek kararlılık özelliği ile bilinmektedir.

1.13.2. TiO₂ fotokatalizörünün tarihçesi

Fotokatalitik araştırma, temel olarak güneş enerjisinin kullanımının gelişimiyle ilgilidir. Güneş enerjisi teknolojisinin kullanımı; güneş bataryaları (Lewis 2007), güneş ısı (Bouadila *et al.* 2013) ve fotokataliz (Khataee and Kasiri 2010b) olarak ayrılabilir. Bunların arasındaki çekirdek teknolojisi güneş enerjisini kimyasal enerjiye dönüştürmek içindir. Bu dönüşüm, bir kimyasal reaksiyonu başlatmak için kimyasal enerjinin sentezine değinmektedir. 1970'li yılların başlarında, Fujishima ve Honda (Fujishima and Honda 1972) tarafından fotokataliz ve güneş enerjisi tarafından suyun ayrıştırılmasıyla hidrojen üretiminin mümkün olduğu ortaya koyuldu ve patlayıcı araştırması başladı. Sonraları, TiO₂ fotokatalizine olan ilgi akademide ve endüstriyel alanlarda arttı ve aktif olarak hidrojen üretimi (Kim and Kang 2012), havanın temizlenmesi (Mo *et al.* 2009), metallerin paslanmaması (Hoffmann *et al.* 1995) ve hidrofilitiklik (Nakata *et al.* 2011), kendi kendini temizleme (Fujishima *et al.* 2000) ve antibakteriyel aktivite (Pant *et al.* 2011) gibi alanlarda aktif olarak uygulandı. Bu teknolojilerden bazıları piyasaya sürüldü. Şekil 1.6'da son dönemdeki TiO₂ katalizinin çeşitli uygulamalarını görülmektedir. Bir fotokatalizörün "katalizör güneş fotoreaksiyonuna ivme kazandırır"

ifadesini taşıyabilmesi ve katalizör olabilmesi için, aşağıdaki özellikleri taşıması gerekir: (1) fotokatalizör doğrudan reaksiyona katılmamalıdır ya da tüketilmemelidir; ve (2) var olan fotoreaksiyonlarından ve hızlanan reaksiyon oranından başka mekanizma güzergahları sağlamalıdır. Bu bölümün başında açıklandığı gibi, fotokataliz için kullanılan materyallerin çoğunda TiO_2 , ZnO , CdS , Fe_2O_3 , SnO_2 , WO_3 vs. yarı iletkenler bulunur. Bant aralığına eşit veya bundan daha büyük bir enerjili ($h\nu \geq E_g$) bir fotonun absorpsiyonu üzerine, değerlik bandındaki bir elektron iletkenlik bandına geçer ve değerlik bandında boşta kalan durum “boşluk” olarak isimlendirilir. Fotouyarılmış elektronlar, boşlukların yoğunluğu nedeniyle iletim bandında dolaşırken, boşluklar gerçekte hareket halinde değildir. Bununla birlikte, değerlik bandındaki komşu bir elektron, deliği doldurmak için hareket edebilir ve komşu elektronun bir önceki konumunda yeni bir delik oluşturabilir. Bu şekilde delikler yarı iletken kafes içinde dolaşır gibi görünürler (Kasap 2006). Çeşitli yarı iletken malzemelerin karakterizasyonu Çizelge 1.3’te gösterilmektedir (Linsebigler *et al.* 1995).

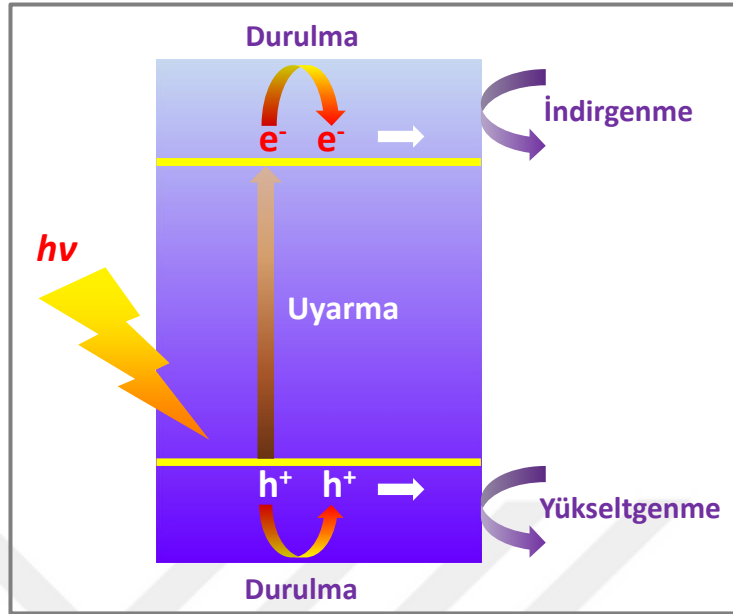


Şekil 1.6. Çevredeki ve enerji alanlarındaki TiO_2 fotokatalizörüne ait çeşitli uygulamalar

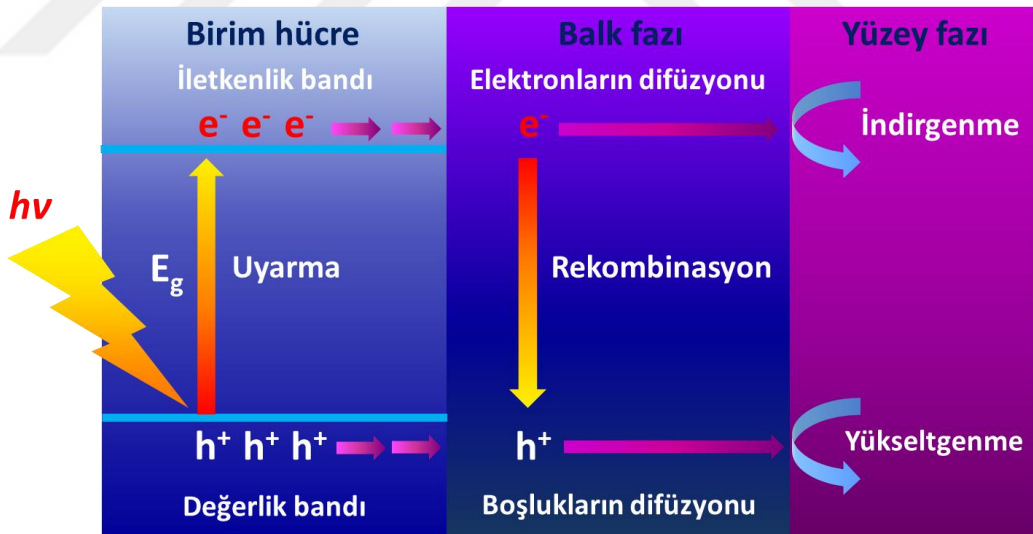
Çizelge 1.3. Çeşitli ortak yarı iletken materyallerin bant aralığı (E_g) enerjileri

Yarı iletken	Bant aralığı enerjisi (eV)	Aktivasyon dalga boyu (nm)
Pırlanta	5.4	230
TiO ₂	3.2	387
WO ₃	2.7	459
ZnO	3.2	387
SnO ₂	3.5	354
SrTiO ₃	3.4	365
Fe ₂ O ₃	2.2	564
CdS	2.4	517
ZnS	3.7	336
CdSe	1.7	729
GaP	2.3	539
GaAs	1.4	886
SiC	3	413

Yarı iletken moleküller, kararlı enerjiye sahip elektronlarla dolu bir değerlik bandı (VB) ve enerjisi daha yüksek ve boş iletkenlik bandı (CB) içerirler. Şekil 1.7’de gösterildiği gibi,arı iletkenin yüksek enerjili bant aralığı, yüzeyindeki adsorbent malzemeyle verdiği redoks reaksiyonu, bir reaksiyonu tetiklemek için yarı iletken içerisinde ışık yaymada kullanılır. Bu, fotokatalitik reaksiyon olarak adlandırılır (Fujishima *et al.* 2008). Fotokatalitik reaksiyonlar, yarı iletkenin bant aralığındaki güneş enerjisi absorpsiyonuna ve ardından foton ile oluşturulan elektron aralığı transferi üzerine kurulmuştur. Bu nedenle, tüm yarı iletken malzemeler fotokatalizde kullanılabilir. Diğer taraftan, fotokatalizör olarak birkaç tane etkili yarı iletken vardır ve TiO₂ bunların arasında en yaygın olarak kullanılanıdır. Şekil 1.8, bir elektronun değerlik bandından iletkenlik bandına optik olarak uyarılması üzerine bir e^-/h^+ çiftinin veya eksitonun gelişimini göstermektedir. İlk eksiton oluşumu ve daha sonra yük ayrıştırmasının ardından, e^-/h^+ çiftlerinin dağılımı Fermi–Dirac istatistiklerine göre birkaç farklı yol boyunca gelişir (Rothenberger *et al.* 1985; Nosaka and Fox 1988).



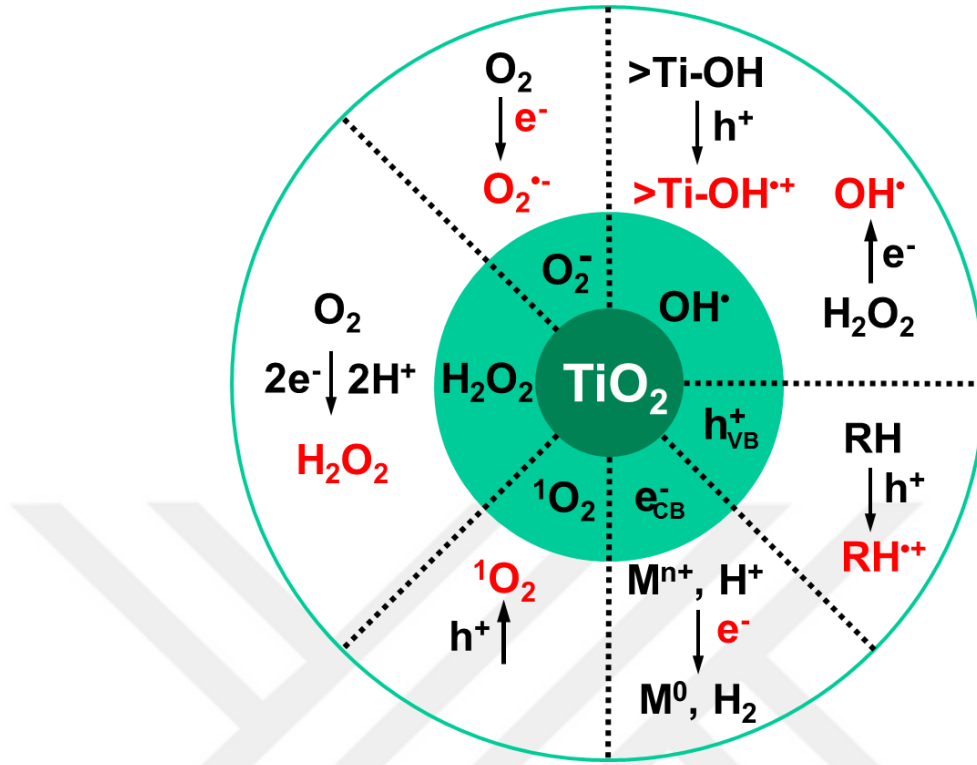
Şekil 1.7. UV ışınlarının absorpsiyonu ile fotoindüklenmiş yük taşıyıcıların (e^-/h^+) oluşumunun şematik gösterimi



Şekil 1.8. Yarıiletken fotokatalizde başlıca prosesler: (a) foton absorpsiyonu; (b) yük taşıyıcı difüzyon ve (c) yüzey reaksiyonu

Başlangıçta, e^-/h^+ elektron foton birleşimiyle, ya iletkenlik bandının (elektronlar) tabanına veya değerlik bandının (boşluklar) tepesine hızlı bir şekilde sıçrayarak rahatlayacaktır ($\sim 10-12$ s). Bant aralığı nedeniyle, e^-/h^+ daha uzun zaman ölçeğinde

($\sim 10^{-9}$ s) fiziksel olarak ayrılmış olarak kalırlar($\sim 10^{-9}$ s). Bu süre boyunca, e^-/h^+ çiftleri yarı iletken bulk içerisinde yeniden birleşebilirler veya yüzeye doğru hareket ederek Orada (1) yüzey adsorplayıcılarıyla direk reaksiyon verebilirler, (2) yüzeyde yeniden birleşebilirler ve enerjiyi ışımsal ya da ışımsal olmayan geçişlerle dağıtırlar, (3) çevrelerindeki çözeltiliye difüzlenebilir ve kimyasal reaksiyonlara katılabilirler. Üç yol, eş zamanlı olarak devam edebilir ve hakim olan mekanizma yarı iletken maddenin ve çevreleyen ortamın özel yüzey niteliklerine bağlıdır. Bir fotokatalizörün verimi reaksiyonda kullanılan foton sayısı ve absorplanan tüm foton sayısı arasındaki oran olarak tanımlanan kuantum veriminin belirlenmesiyle değerlendirilebilir. Hızlı bir rekombinasyon uyarılmış halin ömrünü kısaltabilir ve daha fazla enerjinin ısı olarak ışımsız dağılmasına yol açar. Bu nedenle, rekombinasyon, uyarılmış taşıyıcılar bir yüzey reaksiyonuna katılmak için yeterli süreye sahip olmadığından fotokataliz için tercih edilen bir şey değildir. Bir fotokatalizörün performansını arttırmak için iki genel yaklaşım bulunmaktadır: optik geçiş hızının artırılması ve taşıyıcı rekombinasyon hızının azaltılması. Genellikle, fotokatalitik reaksiyon, katalizörün yüzeyinde reaktanların önceden adsorpsiyonu yoluyla ilerlemektedir. Elektronlar ve boşluklar yarı iletken yüzeyine ulaştığında, yarı iletken elektronları alıcı türlere verebilir ve boşluklar verici türlerinden gelen elektronlarla birleşebilir. Yüzey yapısı fotokatalitik prosesi için büyük önem taşır, çünkü spesifik olarak adsorplanmış yüzey türleri rekombinasyon oranını baskılamak eğilimindedir. Elektronlar ve boşluklar, rekombinasyonu önleyen ve ayrılmış e^-/h^+ ömürlerini arttıran yüzey kusurları tarafından da tutulabilir. Fotokatalitik proses süresince, serbest e^-/h^+ ve hidroksil radikalleri, hidroperoksil radikali, hidrojen peroksit ve singlet oksijen ve süperoksitler gibi reaktif oksitleyici türler (ROT) yüzeye adsorplanmış inorganik, organik bileşenlerle reaksiyona girerek onların parçalanmasını sağlarlar. Bir fotokatalitik reaksiyonun verimi, başlıca fotokatalizörün uzun ömürlü e^-/h^+ çifti oluşturma kapasitesine bağlıdır. Çünkü bu durumda reaktif serbest radikaller oluşur. Genellikle, en önemli konu, reaktif oksitleyici türlerin oluşturulması ve verimli kullanılmasıdır (Şekil 1.9).



Şekil 1.9. TiO_2 fotokatalizöründe oluşturulan öncelikli reaktif oksijen türleri (ROT).

Günümüzde fotokatalizde kullanılan yarıiletkenlerin çoğu yüzey basamakları ve dolaşık merkezler gibi çok sayıdaki yüzey kusuruna sahip olan nano yapıli bileşiklerdir. Bu kusurlar, kimyasal aktif yüzeyler ve yükü transfer eden tuzaklar olarak fotokatalitik verimin artmasına yardım ederler. Fotokatalizör yüzeyini bir metalle modifiye etmek elektronları tutmak için uygulanan bir diğ er metottur (Gratzel 1988; Takai and Kamat 2011). Örneğ in, Pt ve Au, TiO_2 'den daha fazla fonksiyona sahiptirler. Birleştirildiklerinde, genel bant yapısı metal/ TiO_2 ara yüzeyinde bir Schottky bariyeri oluşturmak üzere bükülür(Subramanian *et al.* 2004). TiO_2 uyarıldığında, iletkenlik bandındaki bir elektron metale transfer olabilirken metalden TiO_2 'ye ters proses termodinamik olarak tercih edilmez. Metal tarafından tutulan elektron, e^-/h^+ ayırım süresini uzatır (Chandrasekharan and Kamat 2000). Yük taşıyıcılarının hareketi ve rekombinasyonu partikül boyutuna da bağılıdır. Azalan boyut yük taşıyıcılarının yüzeye ulaşmadan önce gitmek zorunda olduğı yol mesafesini kısaltır, böylece nano partikül içerisinde rekombinasyon ihtimali azalır (Hoffmann *et al.* 1995).

Genel olarak, uyarılmış bir elektronun yarı iletken yüzeyine difüzyonu için gerekli olan süre, ayrılmış e^-/h^+ çiftinin ömründen çok daha kısadır, bu durum rekombinasyon hızının artmasına yol açar. Partikül boyutunu 10 nm'ye azaltarak yüzeye göçme süresi büyük ölçüde azaltılır. Nano boyutun bir diğer faydası çok daha fazla reaktantın adsorpsiyonu ve ajanların katalizör yüzeyinde tutulmasını kolaylaştıran büyük yüzey alanıdır.

1.13.3. Titanyum dioksit nanomateryaller: Yapısal ve fotokatalitik özellikleri

Titanyum dioksit, C.I. No. 77891, titanyum(IV) oksit olarak da bilinen, CAS No. 13463-67-7 79.87 moleküler ağırlıklı ($g\ mol^{-1}$), TiO_2 kimyasal formüllü doğal olarak meydana gelmiş bir titanyum oksit bileşiğidir. Bir pigment olarak kullanıldığında, bu “Titanyum Beyazı” ve “Pigment Beyazı 6” olarak adlandırılır. Titanyum dioksit; ilmenit, rutil, anataz ve lökoksen içeren, dünya çapında birikmiş çeşitli doğal cevherlerden elde edilir. Sanayideki titanyum dioksit pigmentinin birçoğu klorit ya da sülfat prosesi olarak adlandırılan, rutil ya da anataz form olarak titanyum minerallerinden konsantre edilerek üretilir. Daha büyük agregatlar ve aglomeratlar da oluşturmalarına rağmen primer titanyum beyazı partikülleri tipik olarak 200 ile 300 nm arasındadır (Khataee and Kasiri 2010b). Titanyum dioksit, (TiO_2) geniş uygulama alanlarına sahiptir. Yirminci yüzyılın başlarında ticari üretimi yapılmaya başladığından beri çoğunlukla boyalarda, güneş kremlerinde, merhemlerde ve diş macunlarında bir pigment olarak kullanılmaktadır. Titanyum dioksit pigmentleri, kaplamalar, plastik, kağıt ve diğer endüstriyel ve tüketici ürünleri de dahil olmak üzere çeşitli uygulamalarda ve son olarak marketlerde beyazlık, parlaklık ve opaklık kazandırmak için kullanılan inorganik kimyasal ürünlerdir. TiO_2 , dünyanın çeşitli bölgelerinde ülkenin ekonomisini etkileyecek ölçüde talebe sahip yaşam kalitesi bir ürün olarak kabul edilmektedir.

Bir pigment olarak TiO_2 , beyazlatma özelliği ve opaklaştırma yeteneğinden (yaygın olarak saklama gücü olarak anılır) değer alır. TiO_2 , yüksek kırılma indeks değerine sahip olmasının bir sonucu olarak piyasada bulunan diğer beyaz pigmentlerden daha

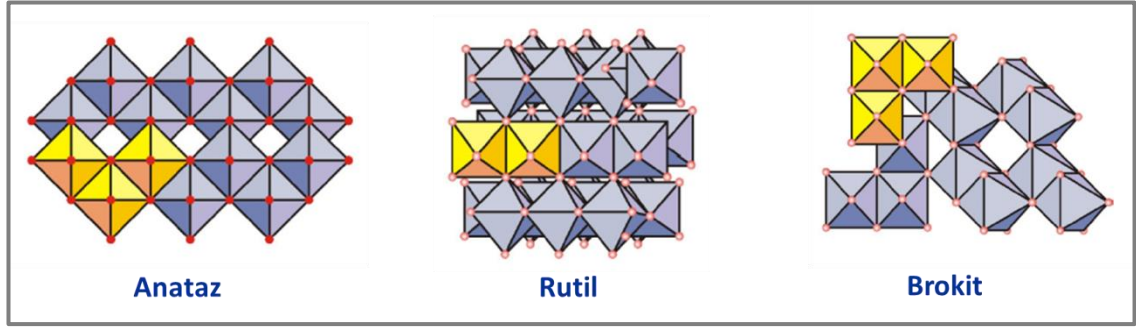
fazla saklama gücü sağlayabilir. Bu pigmentin ticari üretimi, ilmenitin demire ya da titanyum demir alaşımlarına dönüştürülme yollarının araştırılması sırasında yirminci yüzyılın başlarında başladı. TiO_2 'nin ilk endüstriyel üretimi 1918'de Norveç'te, Birleşik Devletler ve Almanya'da başladı.

Titanyum dioksit kristalleri, rutil, anataz ya da brokit gibi üç kristal yapı formunun herhangi birisine sahip olabilir (Çizelge 1.4). Yapıları, temel yapı taşı az ya da çok bozulmuş oktahedral konfigürasyonda altı oksijen atomuyla çevrelenmiş bir titanyum atomundan oluşur. Her üç TiO_2 yapısında, oktahedralin istiflenmesi üçlü koordineli oksijen atomlarına sebep olur.

Çizelge 1.4. Rutil, anataz ve brokitinin kristalografik özellikleri

Kristal yapı	Yoğunluk (g cm^{-3})	Sistem	Boşluk grubu	Hücre parametreleri (nm)		
				a	b	c
Rutil	4240	Tetragonal	$D_{4h}^{14} - P4_2 / \text{mm}$	0.4584	–	0.2953
Anataz	3830	Tetragonal	$D_{4a}^{19} - I4_1 / \text{amd}$	0.3758	–	0.9514
Brokit	4170	Rombohedral	$D_{2h}^{15} - P6_3 / \text{mmc}$	0.9166	0.5436	0.5135

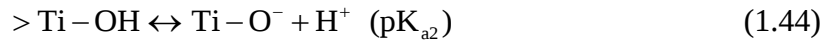
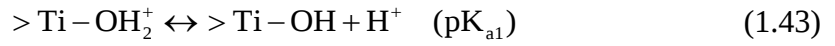
Bu üç TiO_2 kristalindeki temel yapısal birim TiO_6 sekizyüzlü birimlerden oluşur ve Şekil 1.10'da da gösterildiği gibi farklı düzenlenme modları ve bağlantı şekillerine sahiptir. Rutil formunda, TiO_6 oktahedral zincir oluşturmak için c-ekseni boyunca bir kenarı paylaşarak birbirine bağlanır. Bu zincirler daha sonra, üç boyutlu bir iskelet oluşturmak için köşe oksijen atomlarını paylaşarak birbirine bağlanır. Anatazda tam tersine üç boyutlu yapı, TiO_6 oktahedronlar arasında sadece kenar paylaşımlı bağ yapmak suretiyle oluşturulur. Bu, anatazdaki oktahedral yapının dört kenarı paylaştığı ve zincir boyunca zigzag düzenlendiği anlamına gelir. Brokitte, oktahedral hem kenarları hem de köşeleri paylaşır ve ortorombik yapı oluşturur (Khataee and Kasiri 2010b).



Şekil 1.10. Anataz, rutil ve brokitin kristal yapısı

1.13.4. TiO₂ fotokatalizörünün yüzey kimyası

TiO₂'nin sudaki en önemli yüzey özelliklerinden biri yüzey yükünün pH'a bağımlılığıdır. TiO₂ içeren metal oksitler yüzey hidroksil gruplarının amfoterik tabiatından dolayı diprotik asitler olarak bilinir. TiO₂'nin yüzey títanol grubu (>Ti-OH), gibi bir denge reaksiyonu üzerinden yürümektedir.



Ortalama pKa, $1/2(\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2})$, (ZPC), pH_{zpc} sıfır yük noktasının pH değerine karşılık gelir. Degussa P25 durumunda, pH_{zpc} 'nin 6.2 ($\text{pK}_{a1} = 4.5$ ve $\text{pK}_{a2} = 8$) olduğu tahmin edilmektedir (Park *et al.* 2013). Bu nedenle, TiO₂ yüzey yükü $\text{pH} < 6.2$ 'de pozitif ve $\text{pH} > 6.2$ 'de negatiftir. Negatif yüklü yüzey türlerinin pozitif yüklü türlere oranı Henderson-Hasselbalch denklemi ile gösterilebilir.

$$\frac{[> \text{TiO}^-]}{[\text{TiOH}_2^+]} = 10^{(\text{pH} - \text{pH}_{\text{zpc}})} \quad (1.45)$$

pH_{zpc} , diğer potansiyel belirleyici iyonların yokluğunda inert elektrolit konsantrasyonundan etkilenmez. Elektrolit konsantrasyonu, yalnızca yüzey yük

eğrilerinin eğimini etkiler (diğer bir deyişle, konsantrasyon ne kadar yüksek olursa, birim pH değişimi başına değişme o kadar büyük olur) (Park *et al.* 2013). pH_{zpc} , deneysel olarak, elektrokinetik potansiyellerin (zeta potansiyelinin) ölçülmesiyle, süspanse partiküllerin elektroforetik hareketliliğinin pH'nın bir fonksiyonu olarak izlenmesi yoluyla tespit edilir (Park *et al.* 2013). Zeta potansiyelinin sıfır noktası, pH_{zpc} olarak tanımlanır. Çözelti pH'ı, Nernstian davranışına göre (-59 mV/pH) pH-yüzey yükü ilişkisinden dolayı TiO_2 enerji düzeylerini de değiştirir (Gratzel 1988; Park *et al.* 2013).

$$E_{CB} (\text{V vs. NHE}) = -0.1 - 0.059pH \quad (1.46)$$

1.13.5. Titanyum nanopartiküllerinin sentezi

Nanobilim ve nanoteknolojinin hızlı gelişimi açısından bakıldığında, titanyum parçacıkları ve nano-titanat gibi nanoyapıdaki malzeme alanı daha akademik ve endüstriyel araştırma ve gelişme çabalarını gerektirir. Sentez yöntemleri, hızla gelişen bu alanda başarılması gereken en önemli şarttır (Thompson and Yates 2006; Loh and Chua 2007). Titanyum nano partikülleri ve nano titanatları elde etmek için (1) hidrotermal yöntem (Li *et al.* 2005b; Mori *et al.* 2008); (2) sol-jel tekniğı (Kao *et al.* 2007; Amin *et al.* 2009); (3) kimyasal buhar birikimi (CVD) (Byun *et al.* 2000; Yoshitake *et al.* 2002; Zhang *et al.* 2005) ve fiziksel buhar birikimi (PVD) (Chiu *et al.* 2007; Giolli *et al.* 2007); (4) solvotermal (Kang 2005; Wahi *et al.* 2006); (5) elektrokimyasal yaklaşım (ör. Ti'nin anotlaştırılması) (de Tacconi *et al.* 2006; Sankapal *et al.* 2006; Prakasam *et al.* 2007); (6) çözeltide yanma (Nagaveni *et al.* 2004; Sivalingam and Madras 2004; Sivalingam *et al.* 2004); (7) mikro emülsiyon tekniğı (Lee *et al.* 2005; Mishra 2008); (8) misel ve ters misel yöntemleri (Sui *et al.* 2004); (9) yanma alev-kimyasal buhar yoğunlaştırma prosesi (Glumac *et al.* 1998; Kim *et al.* 1999); (10) sonokimyasal reaksiyonlar (Guo *et al.* 2003) ve (11) plazma buharlaştırmayı (Huang and Yao 2004; Huang and Yao 2005; Miyata *et al.* 2006) gibi birçok metot vardır. Bu üretim prosesleri arasında, en başarılı olanı sol-jel ve hidrotermaldır. Bu yöntemlerin avantajı, ürünlerin morfolojisinin, partikül boyutunun ve kristalliğinin

kontrol edilebilmesidir (Li *et al.* 2005b; Kao *et al.* 2007; Mori *et al.* 2008; Amin *et al.* 2009).

1.13.5.a. Hidrotermal proses

Nanokristal yapıdaki inorganik malzemeleri elde etmek için etkin ve ekonomik bir yöntemdir (Knauth and Schoonman 2006; Loh and Chua 2007) Hidrotermal proses, seçilen sıcaklık ve basınçlarda, sıvıdan çözünmüş materyalin kristalleşmesini başlatmak için hemen hemen tüm inorganik maddelerin sudaki çözünürlüklerini kullanır. Yöntemin isminde de anlaşıldığı gibi, seçilen sıcaklıklar, öncü materyallerin dönüşümü için esas rolü oynar. Çünkü seçilen sıcaklıklarda, reaktörün buhar basıncı oda sıcaklığındakinden çok daha yüksektir ve suyun yapısı da daha farklıdır. Tepkenlerin sudaki çözünürlük ve spesifik reaktivite gibi özellikleri de yüksek sıcaklıklarda değişir. Bu özellikler düşük sıcaklıklarda mümkün olmayan nanoyapılı malzemelerin kalitesini kontrol etmek için daha çok yönlülük sağlar. Nanokristallerin üretimi sırasında, su basıncı, sıcaklık, işlem süresi ve ilgili öncü ürün sistemi gibi parametreler, yüksek bir çekirdeklenme oranı ve uygun bir boyut dağılımı sağlamak için ayarlanabilir (Knauth and Schoonman 2006; Kim and Kwak 2007; Wang 2007). Hidrotermal proses yöntemi, nispeten düşük bir işlem sıcaklığında istenen boyut, şekil, homojenlikte ve yüksek oranda TiO₂ kristallerinin oluşmasına imkan veren önemli tekniklerden biridir. Önemli özellikler, parçacıklar arasındaki aglomerasyonda azalma, parçacık boyutu dağılımının yakınlığı (tek dağılımlı parçacıklar), faz homojenliği ve kontrollü parçacık morfolojisini desteklemesidir. Bu yöntem aynı zamanda uniform bileşimi, ürünün yüksek saflığını ve parçacıkların şekil ve boyutunu kontrol eder (Chae *et al.* 2003; Kolen'ko *et al.* 2004; Jiang *et al.* 2006).

Hidrotermal yöntemle titanyum nanopartiküllerinin üretimi genellikle teflon kaplı Morey tipi (Chae *et al.* 2003; Kolen'ko *et al.* 2004; Jiang *et al.* 2006) küçük otoklavlarda gerçekleştirilir. Titanyum nanopartiküllerinin üretiminde kullanılan çalışma şartları, 200°C'den düşük veya buna eşit bir sıcaklık ve 100 bar'dan daha düşük basınç değerleridir. Bu şekildeki basınç-sıcaklık şartları basit tasarımlı otoklavların

kullanılmasını gerektirir. Birkaç yazar, titanyum nanopartiküllerin ılımlı şartlarda hidrotermal üretimini ve sıcaklık, proses süresi, basınç ve pH gibi çeşitli parametrelerin son ürün üzerindeki etkisini inceledi (Chae *et al.* 2003; Chen *et al.* 2003; Kolen'ko *et al.* 2004; Suzuki and Yoshikawa 2004; Armstrong *et al.* 2005; Pavasupree *et al.* 2005; Song *et al.* 2005; Suzuki *et al.* 2005; Yoshida *et al.* 2005b; Yoshida *et al.* 2005a; Bo *et al.* 2006; Chen *et al.* 2006; Ding *et al.* 2006; Jiang *et al.* 2006; Khan *et al.* 2006; Kim *et al.* 2006; Ma *et al.* 2006; Qamar *et al.* 2006; Yu and Yu 2006; Yu *et al.* 2006; Chi *et al.* 2007; Jitputti *et al.* 2007; Nag *et al.* 2007; Ou and Lo 2007b; Pavasupree *et al.* 2007; Yu *et al.* 2007; Zhang and Li 2007; Tian *et al.* 2008). Hidrotermal yöntemle üretilen titanyum nanopartikülleri ve diğer nano-titanatların deneysel koşulları ve morfolojik özellikleri Çizelge 1.5'te özetlenmiştir. Deney sıcaklığının yaklaşık 150°C'de tutulduğu hidrotermal proseslerde, ortamın hidrotermal kimyasını sistematik bir şekilde anlayarak yüksek derecede kristallik ve farklı boyut ve şekle (ör. Nanopartiküller, nanotüpler, nanoset ve nanofiberler) sahip TiO₂ partikülleri elde edildi. Titanyum parçacıklarının boyutunun, monodispers nanoparçacıkların en uygun olduğu fotokatalitik etkinlikte materyalin performansı için kritik bir faktör olduğunu belirtmek gerekir. Deneysel veriler, parçacık boyutunun, nanokristal TiO₂'nin ultra yüksek yüzey alanından faydalanan e⁻/h⁺ rekombinasyon sürecinin dinamiklerinde anahtar olduğunu ortaya koymaktadır (Chae *et al.* 2003; Kolen'ko *et al.* 2004; Jiang *et al.* 2006; Jitputti *et al.* 2007; Nag *et al.* 2007).

Çizelge 1.5. Hidrotermal yöntemle üretilen titanyum nanopartiküllerinin ve titanatların deneysel koşulları ve morfolojik özellikleri

Öncü	Kristal boyutu (nm)	Spesifik yüzey alanı ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Kristalografik faz	Morfoloji	Hidrotermal Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Süre (saat)	Referans
TiOSO_4 , $\text{H}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ve $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$	~20–50	~20–80	Rutil (%15) ve Anataz (%85)	Nanokristal titanya tozları	150 veya 250	10 dk'dan 6 saat'a	(Kolen'ko <i>et al.</i> 2004)
TiCl_4	16–42	—	Rutil	Nanopartiküller	220	18	(Jiang <i>et al.</i> 2006)
TTIP ^a	7–25	75–190	Anataz	Nanopartiküller	240	4	(Chae <i>et al.</i> 2003)
TiCl_4	5–15	2.63	Rutil	Çubuklar, miller ve küresel nanopartiküller	40	16	(Nag <i>et al.</i> 2007)
TBO ^b	8	215	Anataz	Mezo gözenek TiO_2	130	12	(Jitputti <i>et al.</i> 2007)
TBO	3–4	193	Anataz	Mezo gözenek TiO_2	130	12	(Pavasupree <i>et al.</i> 2008)
TBOT ^c	7	203.8	Anataz	Mezo gözenek TiO_2 nanofiberleri	180	10	(Yu <i>et al.</i> 2007)
Ticari TiO_2 tozları (Degussa P25)	İç çap 2–6, Dış çap 5–10, 600 kadar uzunluk	—	$\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Titanat Nanotüpleri	110	4	(Ma <i>et al.</i> 2006)
TTIP	İç çap ~5, dış çap ~8, 500– 700 kadar uzunluk	93	Anataz	TiO_2 Nanotüpleri (TiNT)	130	20	(Khan <i>et al.</i> 2006)

^a TTIP = Titanyum(IV) tetraizopropoksit ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$) veya ($\text{Ti}(\text{OPr})_4$)

^b TBO = Titanyum(IV) bütoksit ($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$)

^c TBOT = Tetrabütil ortotitanat ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$)

Çizelge 1.5 (Devam)

Öncü	Kristal boyutu (nm)	Spesifik yüzey alanı ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Kristalografik faz	Morfoloji	Hidrotermal Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Süre (saat)	Referans
Rutil TiO_2	İç kabuk çapı ~8, kabuk boşluğu ~0.75, Ortalama tüp çapı ~12.0	154	$\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	Titanat Nanotüpler (tüpler açık uçludur)	140	96	(Yu and Yu 2006)
TTIP	60×800 ve 300×900	—	Anataz	Tek çubuk benzeri, Çalı süpürgesi benzeri, Nanotüpler	160	48	(Chen <i>et al.</i> 2006)
TTIP	100×300	—	$\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ – H_2O	Nanotabakalar	160	48	(Chen <i>et al.</i> 2006)
TBO	~50–100 genişlik, birkaç nm kalınlık, Ortalama gözenek çapı 3–4	642	Anataz	Nanotabakalar	130	12	(Pavasupree <i>et al.</i> 2007)
Anataz TiO_2	10000		Anataz	Nanofiberler	160	24	(Zhang and Li 2007)
Doğal rutil kumu	20–50	45	$\text{H}_2\text{Ti}_x\text{O}_{2x+1}$ ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$)	Sentezlenmiş haliyle nanofiberler	150	72	(Pavasupree <i>et al.</i> 2005)
Doğal rutil kumu	20–70	20	TiO_2 (B)	Nanofiberler	150 (400°C 'de kalsine edilmiş, 4 saat)	72	(Pavasupree <i>et al.</i> 2005)
Doğal rutil kumu	20–100	10	Anataz	Nanofiberler	150 (700°C 'de kalsine edilmiş, 4 saat)	72	(Pavasupree <i>et al.</i> 2005)
Doğal rutil kumu	200–1000	2	Rutil	Mikron altı çubuk benzeri	150 (1000°C 'de kalsine edilmiş, 4 saat)	72	(Pavasupree <i>et al.</i> 2005)

1.14. Fotokatalitik Proseslerde Olası Çözelti İddialar ve Sorunlar

Heterojen fotokimya üç temel problem fark edilebilir ve dolayısıyla heterojen sistemlerdeki fotokimyasal prosesleri kontrol eden faktörlerin ne olduğunu anlamak için bunların incelenmesi gerekmektedir. Öncelikle, fotokatalitik araştırmalara katılan bilim camiasının ana problemi, fotokatalizörlerin spektrum duyarlılığını güneş ışınlarının en büyük bölümünü kapsayan görünür ışığa yükseltmektir. TiO_2 'nin en fotoaktif fazı olan anataz TiO_2 gibi yarı iletken fotokatalizörler, 380 nm'den daha kısa dalga boylarına sahip ultraviyole ışığı absorplar. Bu problem daha fazla güneş ışığı absorplayabilen yeni fotokatalizörlerin hazırlanmasıyla çözülebilir, böylece bölüm 1.14.1'de ayrıntılı olarak ele alındığı gibi proses verimi önemli ölçüde artabilir. Bir başka sorun, ultraviyole ışınlarının miktarı hem güneş ışığında hem de iç aydınlatmada sınırlı olduğundan, fotokatalitik çevre temizliğinin sadece düşük seviyeli kirleticiler için kabul edilebilir olmasıdır. Açık alanlarda güneş ışığındaki UV fotonları kendi kendini temizleme uygulamalarında yeterli olabilir(Fujishima *et al.* 2007). Yine de, su arıtımı için, kirleticilerin konsantrasyonuyla karşılaştırılınca güneş ışığından gelen UV ışınlarının miktarı etkin bir fotokatalitik temizleme için oldukça düşüktür. Yukarıda bahsedilen problemler, 1.14.3 bölümünde açıklanacak olan diğer İOP ile entegrasyonda fotokatalizör uygulaması için motivasyon etkisi yapmaktadır. Üçüncü problem kütle transferini önemli ölçüde azaltan ya da yok eden yenilikçi fotokatalitik reaktörlerin gelişimi ile doğrudan ilgili olabilir. Gelecekteki gelişme eğilimleri, membran fotoreaktörlerinin uygulaması gibi halen araştırılmaktadır. Bunun gibi birçok araştırma daha yolun başındadır fakat onlardan da yakın gelecekte büyük bir potansiyel göstermesi beklenmektedir.

1.14.1. Yeni fotokatalizörler

Yarı iletken partikülleri kullanarak heterojen fotokatalizdeki en aktif araştırma alanlarından biri, karmaşık tesisler olmaksızın sürdürülebilir bir enerji kaynağı olarak doğal güneş ışığını kullanmak suretiyle atık sulardaki çok sayıda organik ve inorganik kirleticilerin parçalanması için UV ışığı üreten ve tanıtan bir sistemin geliştirilmesidir.

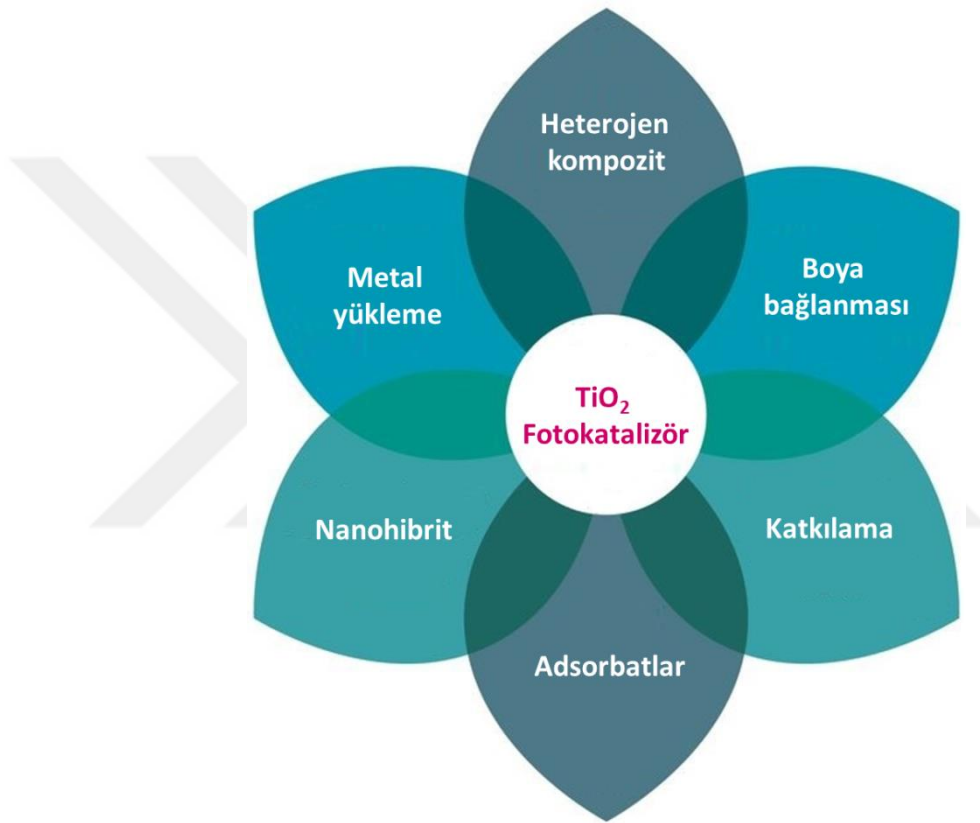
TiO₂ nanomateryallerinin birçok uygulaması onların optik özellikleriyle yakından ilgilidir. Bununla birlikte, TiO₂ nanomalzemelerinin etkin kullanımı geniş bant aralığı nedeniyle bazen engellenmektedir. UV bölgesinde yer alan TiO₂ katalizörünün bant aralığı (sırasıyla, rutil ve anataz fazları için 3.0 ve 3.2 eV) güneş enerjisinin sadece küçük bir fraksiyonudur (<%10). Bu nedenle, TiO₂ nanomalzemelerinin performansını arttırmanın hedeflerinden biri, tepkinin başlangıcını UV bölgesinden görünür bölgeye kaydırarak optik aktivitelerini arttırmaktır (Chen and Mao 2007). Belirli bir kullanım için bir fotokatalizör olarak belirli bir yarıiletken kısıtlamaları aşağıdaki faaliyetlerle aşılabılır:

1. Yarı iletkenin yüzeyinin metallerle modifiye edilmesi,
2. Yarı iletken fotokatalizörlerin birleştirilerek kompozit fotokatalizörlerin eldesi,
3. Geçiş ve nadir toprak metal–iyonu ile katkılama,
4. Ametal iyon katkılaması,
5. Kimyasal ya da fiziksel olarak adsorplanmış boyalar aracılığıyla yarı iletken yüzeyinin duyarlılığının artırılması,
6. Mezo gözenek killer.

Bu aktiviteler şunlara yol açar: (1) Fotokatalitik prosesin verimini arttırmak için yük ayrımını arttırarak elektron–boşluğun tekrardan birleşim ihtimalini azaltma; (2) Tepki aralığı dalga boyunun arttırılması (ör. görülebilir ışıkla geniş bant aralığı yarı iletkenlerinin uyarılması); ve (3) Belirli bir ürünün seçiciliğini veya verimi değiştirme.

TiO₂–bazlı fotokatalizörleri gölgede bırakacak, daha yüksek aktivite gösteren yeni bileşim ve yapıya sahip fotokatalitik malzemelerin üretimi için çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir, fakat bunların pratik uygulamaları sınırlıdır. Pratik bakış açısından, TiO₂ kadar “çok yönlü, ekonomik, dengeli, bol ve zehirli olmayan” alternatif fotokatalitik materyallerin bulunması zordur. Daha iyi fotokatalizör geliştirmede en geçerli ve pratik yaklaşımlardan biri, çeşitli yöntemlerle TiO₂’yi modifiye etmektir (ör., başka bir maddeyle doplama, hassaslaştırma, yüzey modifikasyonu/kompleks oluşumu, diğer nano–yapılı malzemelerle entegrasyon, vs.). Bunu göz önünde bulundurarak,

çevreye duyarlı bir fotokatalizör olarak yüzeyi değiştirilmiş TiO_2 eldesinde son bulguları ve gelişmeleri tanıtmaya ve tartışmaya çalışacağız. TiO_2 yüzeyinin modifikasyonu birçok yolla gerçekleştirilebilir (Şekil 1.11) ve modifiye etmekte kullanılan malzemenin rolü spesifik yöntemin doğasına bağlı olarak büyük oranda farklılık gösterir.



Şekil 1.11. TiO_2 fotokatalizörünü modifiye etmede kullanılan çeşitli yöntemler

1.14.2. Yüzeyi modifiye edilmiş TiO_2 fotokatalizörü

Bir yarı iletken malzemenin morfolojik ve yapısal özelliklerinin, onun fotokatalitik aktivitesinin verimini önemli ölçüde etkilediği belirlenmiştir. Belirli bir yarı iletkenin özellikleri, fotokatalitik aktivitesini artırmak ve performansını iyileştirmek için kullanımını kısıtlayan sınırlamalar ortadan kaldırılarak düzenlenebilir. Bu

düzenlemeler, genellikle katalizör yüzeyinin modifikasyonunu içerir. Modifikasyonların seçimi, aşağıda sıralanan beklentilerden doğacak faydalara bağlıdır.

- Bant aralığı azaltma, yarı iletkenin dalga boyu aralığını arttırır ve görünür ışığın, özellikle de güneş enerjisinin faydalı kullanımı için, spektrumun görünür bölgesine genişletir,
- Yük ayrımı artırılarak (yük taşıyıcı tuzağı) e^-/h^+ çiftinin tekrardan birleşimi azaltılır, bu da sistemin verimini artırır,
- Seçimliliği ya da belirli bir ürünün verimini değiştirme (Linsebigler *et al.* 1995).

Basit bir modifikasyon işlemi mekanizmayı kolayca değiştirebileceği ve fotokatalizin kinetiğini hızlandıracağından fotokatalitik aktiviteyi artırmak amacıyla TiO_2 'nin yüzey modifikasyonu üzerinde çok sayıda deneme yapılmıştır (Park *et al.* 2013). TiO_2 'nin performansını artırmak için uygulanan yüzey modifikasyon işlemleri, metal iyonu dopingi veya katalizör katkısı olarak adlandırılan bir süreçte soy/nadir toprak metallerinin katalizöre eklenmesi, kimyasal adsorpsiyon veya boyaların fiziksel olarak absorbe edilmesi ile yüzeyin hassasiyetinin artırılması veya kompozit yarı iletken elde etmek için diğer yarı iletken malzemelerle birleştirmeyi içine alır. Yarı iletkenlerin fotoverimini arttırmak için uygulanan diğer yöntem de, aktive edilmiş karbon, silika, alümina, zeolitler, killer gibi fotokatalizöre inorganik yardımcı adsorbentlerin eklenmesidir (Matos *et al.* 2007; Chong *et al.* 2010). Bu bölümde, TiO_2 yüzey değiştirme tekniklerinin gelişmiş olanları tanıtılmaktadır.

1.14.2.a. Metallerle fotokatalizin yüzeyinin modifikasyonu

Fotokatalizde, bir yarı iletken soy metallerin eklenmesi, yarı iletkenin yüzey özelliklerini değiştirerek fotokatalitik prosesi değiştirebilir. Soy metal aslında elektronların dağılımını değiştirerek yarı iletkenin fotokatalitik özelliklerini değiştirir. Uyarılma sonrası, elektron metale geçerek tutulur ve e^-/h^+ rekombinasyonu baskılanır. Metal birikimi ile yarı iletken yüzeyin elektronik değişimi birçok yazar tarafından belirtilmiştir (Keller *et al.* 2003; Hu *et al.* 2006; Iliev *et al.* 2007). TiO_2 yüzeyindeki Au

(Iliev *et al.* 2007), Pd (Wu *et al.* 2009), Pt (Sun *et al.* 2008) ve Ag (Iliev *et al.* 2006) gibi soy metallerin birikimi literatürde belirtilmiştir (Carp *et al.* 2004; Iliev *et al.* 2006; Iliev *et al.* 2007; Park *et al.* 2013). Bu metaller, fotoüretilmiş e^-/h^+ rekombinasyon oranlarını önemli derecede azaltarak fotokatalitik aktiviteyi büyük oranda arttırmaktadır.

1.14.2.b. Fotokatalizörlerin birleştirilmesi (Kompozit fotokatalizörler)

Farklı enerji seviyelerinde bant aralıklarına sahip iki yarı iletkenin kenetlenmesi, yük ayrımını arttırarak ve sistemin fotouyarılma enerji aralığını genişleterek ilginç bir şekilde fotokatalitik prosesin veriminin artmasına sebep olur (Di Paola *et al.* 2012). Kompozit fotokatalizörde, görünür bölge ışığının absorpsiyonu ile küçük bant aralık enerjisine sahip yarı iletkenin fotouyarılan iletkenlik bandı elektronları geniş bant aralığı aralığına sahip yarı iletkenin iletkenlik bandına geçerken, fotoüretilmiş boşluklar düşük bant aralığı enerjisine sahip yarı iletkende olduğu gibi kalırlar. Böylece, etkin bir e^-/h^+ ayrımı sağlanmış olur. TiO_2 ile birleşen grafen oksit ve karbon nanotüpleri (CNT'ler) yapıları içindeki elektronu tutarak e^-/h^+ çiftlerinin rekombinasyon süresinin uzamasını sağladığını göstermiştir (Yu *et al.* 2005; Chen *et al.* 2009; Jiang *et al.* 2011; Leary and Westwood 2011). TiO_2 ile CdS (Bai *et al.* 2011), Al_2O_3 (Choi *et al.* 2006), SiO_2 (Yuan *et al.* 2008), ZnO (Wang *et al.* 2010), ZnS (He *et al.* 2010), SnO_2 (Zhou *et al.* 2008), Bi_2O_3 (Xu *et al.* 2011) kompozitlerinin fotokatalitik özellikleri çalışılmıştır. Deneysel çalışmalar uygun enerji düzeyine sahip yarı iletkenlerin çiftleşmesinin daha iyi bir yük ayrımı yoluyla daha verimli bir fotokatalizör üretebileceğini göstermesine rağmen, endüstriyel bir uygulama için uygun maliyetli olmaları nedeniyle bu yöntem genellikle 1.14.2.c ve 1.14.2.d bölümlerinde altı çizili olan geçiş ya da metal olmayan destek ile yer değiştirir.

1.14.2.c. Fotokatalizörlerin geçiş ya da nadir toprak metal iyonlarıyla katkılanması

Son yıllarda, araştırmalar geniş çapta metal–iyonuyla katkılanmış yarı iletkenler ile görülebilir ışık–uyarımli fotokatalizörlere odaklanmıştır. Bu tip geçiş, metal ve ametal

katkılamanın mekanizması, metal değiştiriminden ve metal çiftleşmesinden farklıdır. Bu durumda, metal ya da ametal iyon, TiO_2 kristal kafesinde birleştirilir (Chen and Mao 2007). Bu tür birleştirmeler, TiO_2 'nin bant aralığındaki kirliliği gösterir ve böylece fotonik enerji gerekliliğini azaltır ve TiO_2 bant aralığını daraltarak fotokatalitik aktiviteyi arttırır. Son on yılda, geçiş metal iyonlarını gibi (ör. V (Di Paola *et al.* 2002), W (Di Paola *et al.* 2002), Cr (Teh and Mohamed 2011), Fe (Estrellan *et al.* 2010), Ni (Kim *et al.* 2008), Co (Kim *et al.* 2008), Mg (Behnajady *et al.* 2011), Mo (Shahmoradi *et al.* 2010), Sn (Mohammadi *et al.* 2012)) ve nadir toprak metal iyonları (ör. Pt (Ou and Lo 2007a; Teh and Mohamed 2011), Pd (Ou and Lo 2007a), La (Liu *et al.* 2007), Ce (Shi *et al.* 2011), Nb (Estrellan *et al.* 2010)) farklı metal iyonlarıyla görünür bölge ışık irradyasyonu altında çeşitli organik kirleticilerin gideriminde fotokatalitik performansı arttırmak için geniş çaplı çalışılmıştır (Di Paola *et al.* 2002; Estrellan *et al.* 2010; Behnajady *et al.* 2011; Boxi and Paria 2014). Bir metal–iyon–katkı maddesinin bağlı fotokatalitik veriminin materyale bağlı olup olmaması, onun fotokatalitik aktivitesinin azalmasına yol açan rekombinasyon merkezi olarak ya da arayüzey yük transferinin bir aracısı olarak hareket edip etmemesine bağlıdır.

1.14.2.d. Fotokatalizörlerin ametaller ile katkılanması

Son zamanlarda azot (Asahi *et al.* 2001; Dong *et al.* 2010), kükürt (Jo and Shin 2010), karbon (Leary and Westwood 2011; Teh and Mohamed 2011), bor (Xu *et al.* 2009), flor (Li *et al.* 2005a) gibi iletkenlerin görünür bölge ışınlarıyla aktiflendirilmesi ile yapılan çalışmalar yoğun bir şekilde sürdürölmektedir. Absorpsiyon eşiğinin görünür bölgeye kaymasını ve ametallerle katkılanmış fotokatalizörlerin fotokatalitik aktivitesini açıklamak için çeşitli mekanizmalar ileri sürölmüştür. TiO_2 'nin azot katkısı, kafes oksijeninin 2p hali ile azotun p halini karıştırarak onun foto–cevabını görünür bölgeye kaydırma şeklinde olabilir ve TiO_2 'nin bant aralığını daraltarak fotokatalitik aktivitesini artırabilir (Dong *et al.* 2010; Lai *et al.* 2010). Metal iyonu katkılamasının aksine, ametal katkılama maddesi kafes oksijeni ile yer değiştirebilir ve bu proseste rekombinasyon merkezleri oluşma ihtimali düşüktür. Bazı alışmalar ametal katkılayıcıların (doplamada kullanılan madde) bant aralığını daraltmada gösterdiği etkinliğin metal

katkılayıcılardan daha yüksek olduğunu ortaya koymuştur. Ancak, ametal katkılamanın bazı dezavantajları vardır. Yapılan çalışmalar ametal katkı bileşenin miktarının tavlama prosesi esnasında azalacağını, bağlı olarak görünür ışık fotoaktivitesinin düşeceğini göstermiştir (Teh and Mohamed 2011). Son zamanlarda başka bir metal ile katkılama metal ya da ametal iyonlarıyla TiO_2 'nin tek başına katkılama dezavantajlarını ortadan kaldırmak için ileri sürülen yollardan birisi olup bazı araştırmacılar tarafından tartışılmıştır (Ma *et al.* 2010; Teh and Mohamed 2011; Wu *et al.* 2011; Zhang *et al.* 2011a). Su arıtımında fotoyükseltgenme verimini artırmak için TiO_2 'nin fotoaktivite kinetiğinin anlaşılması için daha fazla araştırmanın yapılması gerekmektedir.

1.14.2.e. Kimyasal ya da fiziksel olarak adsorplanmış boyalarla fotokatalizör yüzeylerinin duyarlaşması

Görünür bölge ışığını kullanarak fotokatalizörlerin uyarılmasında, yarı iletkenlerin boya ile duyarlılaştırılması, absorpsiyon eşiğini görünür bölgeye kaydıran bir diğer stratejidir (Kaur and Singh 2007). Örneğin, yüzeyi boya ile hassaslaştırılmış TiO_2 , fotoelektrokimyasal cihazlarda görünür ışıktan elektrik üretmek üzere başarıyla denenmiştir (Sirimanne *et al.* 2003). Görünür bölge ışınlarıyla kirletici maddelerin fotobozundurulmasında yüzeyi boya ile duyarlılaştırılmış TiO_2 ile yapılan çalışmalar literatürde yer almaktadır (Kaur and Singh 2007; Zyoud *et al.* 2011). Boya adsorplanmış TiO_2 yüzeyi görünür bölge ışınını absorplayarak uyarılır ve bir elektron boyanın iletkenlik bandına ışımlandıktan sonra TiO_2 yarı iletkeninin iletkenlik bandına alt bant aralığı uyarımı ile yerleşir ve fotokatalitik proses, ara yüzey elektron transferi ile devam eder (Chatterjee and Mahata 2001). Diğer taraftan, değerlik bandında bir boşluk oluşur. Arkasından, boşluk kolayca bozunarak kirleticileri yükseltger. Bu kirleticileri yükseltgemek için gerekli potansiyel boya iletkenlik bandından daha az pozitifdir. Boşluklar daha fazla pozitif potansiyel gerektiren kirleticileri yükseltgemeyebilir. Hilal ve grubuna göre (Hilal *et al.* 2007), boyayla duyarlılaştırılmış TiO_2 yüzeyleri iki farklı özelliğine sahiptir: daha uzun dalga boylarında (ör. Görünür bölge) duyarlılaştırılırlar ve sadece boya değerlik bant aralığından daha az pozitif yükseltgeme potansiyeli gerektiren kirleticileri oksitlerler. Eritrosin B, tiyonin ve eosin

Y gibi bazı boyalar, duyarlaştırıcı olarak yaygın şekilde kullanılırlar (Chatterjee and Mahata 2001). Şimdiye kadar, fotokatalizörün elektronik modifikasyonu için belirtilen stratejiler arasında ametal iyonlarıyla katkılama görünür ışık kullanan fotokatalizörlerin geliştirilmesi için en iyi metot gibi görünmektedir. Ametallerle katkılama prosedürüne dayalı görünür ışık TiO_2 fotokatalizörleri ticari olarak toz ve koloidal çözelti şeklinde elde edilebilir (Fujishima and Zhang 2006). Havanın temizlenmesinde görünür ışık TiO_2 esaslı filtreler ticari olarak temin edilebilir (Mills and Lee 2002). Fujishima ve Zhang'a göre (Fujishima and Zhang 2006) metal iyonu katkılı TiO_2 fotokatalizörlerinin görünür ışık altındaki fotokatalitik etkinlikleri UV ışığı altındakine göre çok daha düşüktür. Atık su arıtımında görünür bölge fotokatalizörlerinin verimini artırmada modifiye TiO_2 'nin fotoaktivite kinetiğinin daha iyi anlaşılması için daha fazla araştırma çabası gerekebilir.

1.14.2.f. Mezo gözenekli killer

Doğal killer, yüksek adsorpsiyon kapasiteleri ve ucuz fiyatlarından dolayı TiO_2 destek maddesi olarak yaygın şekilde kullanılırlar. Bentonit (Sun *et al.* 2002), sepiyolit (Ökte and Sayınsöz 2008; Zhang *et al.* 2011b), montmorillonit (Chen *et al.* 2012; Hassani *et al.* 2015), zeolit (Fukahori *et al.* 2003) ve kaolin gibi farklı killerle çok sayıda çalışma yapılmıştır (Chong *et al.* 2009b). Her ne kadar bu killer katalitik olarak aktif değilseler de onların üstün adsorplama kapasitesi fotokataliz reaksiyonu esnasında yüzey temasını artırdığı için çok ilgi toplamıştır. Doğal killerin TiO_2 'yi immobilize etmeden direk kullanılamayacağı düşünülmektedir. Bu durum difüzlenebilen ve daha sonra tabakalar üzerine immobilize olmuş TiO_2 verimini etkileyen farklı yüzey veya kafes bağlı safsızlıkların varlığından kaynaklanabilir (Chong *et al.* 2009b). Ayrıca, eğer bu safsızlıkları uzaklaştırılmazsa sulu ortamdaki polar moleküller kil yapısı içerisinde kilin şişmesine sebep olan iç reaksiyonları başlatabilirler (Chong *et al.* 2009b). Şişme, van der Waals kuvvetlerinin tüm kili turbostatik bir düzende tuttuğu bazı killerde daha fazla olacaktır. Bu durum, eğer fotokatalitik reaksiyonlar hidrodinamiklerin önemli ölçüde etkilenebileceği ve fotoaktivitenin kaybolmasına yol açacağı bir reaktörde gerçekleşirse arzu edilmez. İmmobilizasyon tabakası olarak piller halinde killerin kullanılması

durumunda killerin yoğunluğu, partikül dağılım aralığı ve kullanılan fotoreaktör sistemi gibi faktörlerin göz önünde bulundurulması gerekir. Membran veya çamur prosesleri de dahil olmak üzere nano boyutlu TiO_2 için destek maddesi olarak mezo gözenekli killeri kullanan çok sayıda başarılı çalışma sergilenmiştir (Sun *et al.* 2004; Chong *et al.* 2009a).

1.14.3. Fotokatalizin diğer teknolojilerle birleştirilmesi

Fotokatalitik prosesin performansını arttırmak için, farklı stratejiler kullanılmaktadır. Örneğin, TiO_2 -esaslı İOP'nin performansını arttırmak için TiO_2/O_3 (Addamo *et al.* 2005a; Fathinia and Khataee 2015), $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, ve $\text{TiO}_2/\text{Fenton}$ gibi ekonomik ve yüksek enerji verimi sağlayan birleştirilmiş sistemler geliştirilmiştir (Cuerda-Correa *et al.* 2016; Zhao *et al.* 2016). Bu tür proseslerin amacı son derece yüksek oksidasyon hızlarına yol açan reaktivitesi yüksek hidroksil radikallerinin üretimini artırmaktır. Son zamanlarda, Agustina ve grubu (Agustina *et al.* 2005) atık su arıtımında fotokataliz ve ozonlamanın bileştirildiği alanda yayınlanmış çalışmaları bir araya getirerek yayınlanmışlardır. Onların çalışması endüstriyel atık suların arıtımı için belirli şartlar altında dirençli organik bileşiklerin oksidasyonu ve uzaklaştırılması için fotokatalitik ozonlamanın alternatif etkin bir yol olabileceğini doğrulamıştır.

1.15. Ozonlama

Ozonun organik maddeler ile reaksiyonları alkol, aldehit ve karboksilik asit gibi ürünlerin oluşumuna yol açar. Bu oksidasyon yan ürünlerinin ozonla verdiği reaksiyonların hızlarının çok düşük olmasından dolayı, tam mineralleştirmenin çok yavaş gerçekleşmesi, ozonlama proseslerinin en önemli dezavantajı olarak kabul edilmektedir (Nawrocki and Kasprzyk-Hordern 2010). Bu sebeple, ozonlama prosesleri bazen arkasından fotokataliz (Sánchez *et al.* 1998) veya diğer elementleri ilave ederek modifiye edilmiş ve katalitik ozonlama olarak bilinen prosesten önce yapılan ön arıtım oksidasyon tekniği olarak kabul edilir. Ortamda katalizör bulunmadığında, pH 8'in altında ozon molekülleri nükleofilik hedefe (R) doğrudan saldırır (1.47 ve 1.48

Reaksiyonları). pH 8'in üstünde çalışılan şartlar altında ise bir seri reaksiyonla (1.49–1.56 Reaksiyonları) parçalanarak hidroksil radikallerini oluşturur ve maddeleri dolaylı olarak yükseltger. Bu şartlar altında (pH>8) hidroksil radikallerinin varlığı ozon moleküllerinin parçalamasını (1.57 Reaksiyonu) hızlandırır (Kasprzyk-Hordern *et al.* 2003; von Gunten 2003).

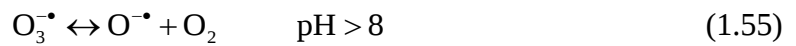
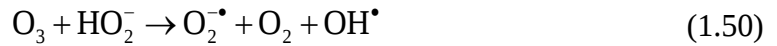
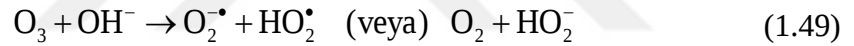
Doğrudan oksidasyon mekanizmaları:



veya;



Dolaylı oksidasyon mekanizmaları:



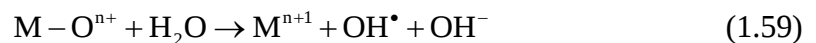
Ozon parçalama zincir reaksiyonlarının reaksiyon hız sabitleri karşılaştırıldığında bu proste ozon moleküllerinin hidroksil iyonlarına ilk saldırısının hız kontrol basamağı olduğu açıkça görülür.

1.16. Katalitik Ozonlama

Çeşitli katalizörler varlığında ozonun yükseltgeme özelliğinin modifiye edilmesi farmasötiklerin uzaklaştırılması için en etkili İOP'nden biri olarak kabul edilir (Rosal *et al.* 2008; Pocostales *et al.* 2011; Dai *et al.* 2014). Katalitik ozonlama, reaksiyon mekanizmalarını etkileyerek ozonlama ve katalitik arıtım yöntemlerine göre verimi artırabilir ve reaksiyon süresini düşürebilir (Augugliaro *et al.* 2006). Gracia ve grubu (Gracia *et al.* 1996) ozonun katalizörle birleştirilmesinin reaksiyon süresini azalttığını ve ozonlama verimini artırarak ozon tüketiminde dikkate değer bir azalmaya neden olduğunu rapor etmiştir.

1.16.1. Homojen katalitik ozonlama

Bu proseste, hidroksil radikalleri genel olarak çözeltideki geçiş metal iyonlarının varlığında ozon moleküllerinin parçalanmasıyla üretilir (Sauleda and Brillas 2001). Ozonlama için Fe(II), Mn(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Ag(I) ve Cr(III) katalizör olarak en yaygın olarak kullanılan metal iyonlardır (Legube and Karpel Vel Leitner 1999). Hordern ve grubu (Kasprzyk-Hordern *et al.* 2003) metal iyonlarının tabiatının reaksiyon hızını, seçiciliğini ve ozonun tüketimini etkilediğini rapor etmişlerdir. Son yıllarda yeni katalizörler kullanılmasına rağmen katalitik ozonlama mekanizmaları hala net değildir (Nawrocki and Kasprzyk-Hordern 2010). Bununla birlikte homojen katalitik ozonlama için genel olarak iki mekanizma tanımlanır; bunlardan ilki metal iyonlarıyla ozonun parçalanmasının ardından hidroksil veya diğer serbest radikallerin oluşumu (1.58 ve 1.59 Reaksiyonları) (Sauleda and Brillas 2001), ikincisi organik bileşiklerle metal iyonları arasında kompleks oluşumu daha sonra bu kompleksin ozonla yükseltgenmesiyle son halini alan ürünlerin oluşumu (Pines and Reckhow 2002; Beltrán *et al.* 2003).



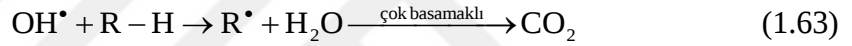
1.16.2. Heterojen katalitik ozonlama

TiO₂, Al₂O₃ ve MnO₂ gibi metal oksitler veya TiO₂/Al₂O₃ (Chen *et al.* 2011), Fe₂O₃/Al₂O₃ (Beltrán *et al.* 2005b), Ru/CeO₂ (Delanoë *et al.* 2001), MnO_x/MWCNT (Sui *et al.* 2012), MnO_x/Al₂O₃ (Yang *et al.* 2009) gibi desteklenmiş metal ya da metal oksitlerinin yüzeyinde ozonun parçalanması heterojen katalitik ozonlama olarak bilinmektedir. Ozonlamanın bu türünün verimi metal oksit yüzeyinin fiziksel ve kimyasal özellikleriyle (yüzey alanı, gözeneklilik, yoğunluk, gözenek hacmi, saflık, kimyasal dayanıklılık, mekanik dayanım, yüzey aktif merkezlerin varlığı vs.) çözeltinin pH'sına büyük ölçüde bağlıdır. Daha önce ifade edildiği gibi pH; reaksiyon ortamındaki en önemli parametrelerden birisi olup katalizör yüzeyinin yükünü ve aktif merkezleri buna bağlı olarak sulu çözeltideki ozonun parçalanma mekanizmasının yanı sıra adsorpsiyon kapasitesini etkiler (Kasprzyk-Hordern *et al.* 2003). Ozonun ve/veya organik bileşiklerin katalizör yüzeyinde adsorpsiyonu, homojen katalitik ozonlamanın anahtar basamağı olarak kabul edilir. Katalizör yüzeyinde ozonun adsorpsiyonu ve aktif hidroksil radikallerini oluşturmak için parçalanması genellikle katalizör aktivitesini belirleyen bir faktör olarak verilmektedir (Nawrocki and Kasprzyk-Hordern 2010). Bu proste kullarılan katalizör tipine bağılı olarak çeşitli mekanizmalar tanımlanmaktadır. Özetlenirse, literatürde heterojen katalitik ozonlama için iki ana mekanizma bildirilmektedir. İlki; ozon moleküllerinin katalizör yüzeyinde adsorpsiyonu ve bu moleküllerin parçalanmasıyla hidroksil radikallerinin oluşturulması (Ma and Graham 2000) ve ikincisi katalizör yüzeyinde ozon moleküllerinin aktif oksitleyici yüzeye bağılı radikallerin oluşumuna yol ačan adsorpsiyon ve ayrışmasıdır (Rosal *et al.* 2011).

1.17. Fotokatalitik Ozonlama

Oksijene kıyasla ozonun elektron ilgisi daha fazla olduğı için oksijen varlığında, fotokatalitik ozonlamanın fotokatalizden ve fotokatalizör yokluğunda ozonlamadan farklı bir proses olduğı açıkça anlaşılmaktadır. Gilbert (Gilbert 2002), oksitleyici reaktif olarak TiO₂ ile birleştirilmiş oksijenin ozona kıyasla dezavantajı bu fotokatalizörden oksijene yavaş elektron aktarımı olduğunu göstermiştir. Ayrıca,

Addamo ve grubu (Addamo *et al.* 2005a), hidroksil radikali oluşturmak için bir elektronun ozon tarafından tutulmak zorunda olduğunu oysa oksijen bir elektron alıcısı olarak rol oynadığında bir hidroksil radikalının oluşturulması için üç elektronun gerektiğini kantitatif olarak göstermiştir (1.13, 1.22, 1.24 ve 1.35 Reaksiyonları). Fotokatalizör yüzeyinde fotoüretilmiş elektronlarla ozonun başlıca reaksiyonları 1.60–1.63 zincir reaksiyonları ile verilmiştir. Bu zincir reaksiyonlarında oluşan hidroksil radikalleri hedef kirletici moleküllere R–H seçimsiz olarak saldırarak onları parçalar.



Sulu çözeltilerden farklı farmasötiklerin giderimi ve bozundurulması üzerine $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ 'un kombinasyonun sinerjik etkileri birçok çalışmada tartışılmıştır (Addamo *et al.* 2005a; Aguinaco *et al.* 2012; Fathinia and Khataee 2015; Fathinia *et al.* 2015).

1.18. Fotokatalitik Reaksiyonların Kinetiği

Fotokatalitik reaksiyonlar çözelti/fotokatalizör ara yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlardandır. Reaksiyon esnasında adsorbent ve yük taşıyıcılar arasında meydana gelen etkileşimler reaktantın kimyasal değişimine neden olur. Buna göre katalizör tarafından ışık absorpsiyonunu kapsayan fotokatalitik reaksiyon, adsorpsiyon ve desorpsiyon proseslerini de içerir. Fotokatalitik reaksiyonlar aşağıda gösterilen beş basamakta gerçekleşir (Herrmann 2005):

- Sıvı içerisindeki (veya gaz halinde) reaktiflerin fotokatalizör yüzeyine taşınması,
- Reaktiflerin fotokatalizör yüzeyinde adsorpsiyonu,
- Fotokatalizör yüzeyinde kimyasal reaksiyon,

- Oluşan ürünlerin yüzeyden desorpsiyonu,
- Sıvı (gaz halinde) faza taşınan ürünler.

Yukarda sözü edilen basamakların tümü son proses hızını önemli ölçüde etkileyebilir. Reaktifler Fick kanununa göre, konveksiyon ve difüzyon etkisiyle fotokatalizör yüzeyine taşınırlar. Taşınım hızı reaktördeki reaksiyon hızından daha yüksek olduğundan, genel reaksiyon hızı çoğunlukla fotokatalizör yüzeyindeki gerçek kimyasal reaksiyondan ziyade reaktantların adsorpsiyonuna büyük ölçüde bağlıdır. Dolayısıyla hız sınırlayıcı basamak değildir. Işınlanmış fotokatalizörlerde fotokatalitik oksidasyonu tanımlayan birkaç kinetik model vardır.

1.18.1. Langmuir–Hinshelwood (L–H) kinetik mekanizması

Fotokatalizör yüzeyindeki reaksiyona sadece iki reaktantın katıldığı göz önünde bulundurulur. En genel yüzey reaksiyon mekanizması, her iki reaktantın yüzeyde adsorplandığı ve ardından çarpışarak ürünler oluşturduğu mekanizmadır. Bu, Langmuir Hinshelwood (L–H) mekanizması olarak bilinir. Bu mekanizma, Langmuir’in adsorpsiyon prensiplerine dayalı olarak Hinshelwood tarafından önerilen düşüncelerden türetilmiş olup (Yamazaki *et al.* 1999) aşağıdaki hipotezlere dayanmaktadır:

- Yüzey homojendir,
- Adsorpsiyon sadece yüzeydeki spesifik merkezlerde gerçekleşir,
- Her bir aktif merkez, adsorplanan reaktantın bir molekülü tarafından kullanılır,
- Adsorplanmış moleküller birbirleriyle reaksiyon vermezler,
- Adsorpsiyon prosesi esnasında sadece tek tabaka oluşur.

Fotokatalitik yüzey reaksiyon mekanizması bir yarı iletken molekülü ile bu yarı iletkenin yüzeyine adsorplanmış molekülün bir atomu arasındaki reaksiyona dayanır. Dolayısıyla, bu reaksiyonlar ikinci dereceden kinetiğe göre yürütülür.



Bu durumda reaksiyon hızı aşağıdaki denklem ile verilir;

$$r_0 = k_r \theta_A \theta_B \quad (1.65)$$

Langmuir izotermi ima eder;

$$\theta_A = \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A + K_B C_B} \quad (1.66)$$

$$\theta_B = \frac{K_B C_B}{1 + K_A C_A + K_B C_B} \quad (1.67)$$

Burada, K_A ve K_B A ve B reaktantları için adsorpsiyon sabitleri θ_A ve θ_B , A ve B reaktanları ile fotokatalizör yüzeyinin kaplanma kesrini göstermektedir. 1.66 ve 1.67 Denklemlerini 1.65 Denklemine uygulayarak reaksiyon hızı için aşağıdaki denklem elde edilir:

$$r_0 = \frac{k_r K_A K_B C_A C_B}{(1 + K_A C_A + K_B C_B)^2} \quad (1.68)$$

k_r hız sabiti ve K_A ve K_B adsorpsiyon sabitlerine termal olarak bağımlıdır. Fotokatalitik reaksiyonun heterojen kinetik analizi basitçe L-H hız denklemi ile verilebilir (Palominos *et al.* 2008):

$$r_0 = \frac{k_r K_{ads} C}{1 + K_{ads} C} \quad (1.69)$$

1.69 Denklemine dayalı olarak, çok düşük başlangıç konsantrasyonlarında ($1 \gg K_{ads} C$), başlangıç reaksiyon hızı kirleticinin başlangıç konsantrasyonuna göre yalancı birinci derece kinetiği ile verilerek denklem $r_0 = k_r K_{ads} C$ olarak yeniden yazılabilirken, yüksek

başlangıç konsantrasyonlarında reaksiyon hızı başlangıç konsantrasyonundan bağımsız olacak ve $r_0 = k_r$ şeklinde yazılacaktır (Emeline *et al.* 2005).

1.18.2. Eley–Rideal (E–R) kinetik mekanizması

Bu mekanizma, yüzeyde adsorplanmış A molekülleri ve bu moleküllerin gaz veya sıvı fazdan yüzeye gelen B molekülleri ile temas ettiği durumu tanımlamaktadır (Beltrán *et al.* 2004).



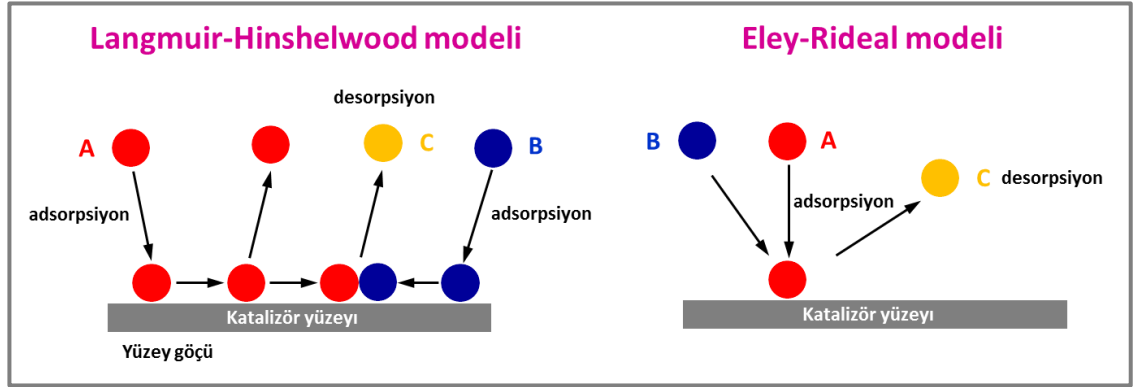
Son reaksiyon hızı, 1.71 Denklemleriyle ifade edildiği gibi, çözeltideki B türünün (adsorplanmamış bileşik) konsantrasyonuna veya eğer B bileşiği gaz halindeyse kısmi basıncına ve fotokatalizör yüzeyinin A molekülleri tarafından kaplanma kesrine bağlıdır.

$$r_0 = k_r \theta_A C_A \quad (1.71)$$

Reaksiyon hızı, eğer adsorpsiyon izotermi biliniyorsa A bileşiğinin konsantrasyonuyla tanımlanabilir. A bileşeninin adsorpsiyonu Langmuir izotermi izliyorsa reaksiyon hızı aşağıdaki denkleme göre verilebilir;

$$r_0 = \frac{k_r K_{\text{ads}} C_A C_B}{1 + K_{\text{ads}} C_A} \quad (1.72)$$

İki model arasındaki karşılaştırma Şekil 1.12’de görülmektedir.



Şekil 1.12. L–H ve E–R modellerinin karşılaştırması

1.19. Su arıtımında Fotokatalitik Reaktörler

Su arıtımında kullanılan fotoreaktörler tasarım özelliklerine göre sınıflandırılabilirler (de Lasa *et al.* 2010).

a) Fotokatalizörün durumu: Fotokatalizör süspansiyon olabilir veya bir destek üzerine bağlanabilir:

- Fotokatalitik çamur reaktörleri
- İmmobilize edilmiş fotokatalizörlü fotokatalitik reaktörler

Çamur reaktörlerinde, katalizör partikülleri sıvı fazda (su) serbestçe dispers olurlar ve fotokatalizör hareketli sıvı fazla tamamen bütünleşir. Durgun fazda dispers olmuş ve sabit bir desteğe tutundurulmuş katalizör (katalizör destek sistemi) immobilize katalizör reaktör tasarımının özellikleridir.

b) Aydınlatma türü: ışınlama türü fotokatalitik reaktörlerin tasarımında önemli bir konuyu oluşturmaktadır. Reaktörler UV polikromatik lambaları ve güneş ışığı kullanarak ışınlandırılabilir.

Güneşle aydınlatılan reaktörler yoğunlaşmayan reaktörler ve yoğunlaşan reaktörler olmak üzere iki alt sınıfa ayrılırlar. Yoğunlaşmayan güneş ışınlarını kullanan reaktörler doğal güneş ışınlarına eşit ya da düşük ışık şiddetleri kullanırken, konsantre güneş reaktörleri doğal güneş ışınlarından daha fazla şiddete sahip ışınları kullanılırlar.

c) Işın kaynağının konumu: Lambanın ya da ışın kaynağının konumu bir fotokatalitik reaktörün ayırt edici bir özelliğidir. Lambanın konumu farklı konfigürasyonlarda olabilir (Mukherjee and Ray 1999):

- Daldırılmış ışın kaynağına sahip reaktörler,
- Harici ışın kaynağına sahip reaktörler,
- Saçılmış ışın kaynağına sahip reaktörler.

Daldırılmış kaynaklı reaktörlerde lamba ünitenin içerisinde yerleştirilir. Dış kaynaklı fotokatalitik reaktörlerde lambalar reaktör kabının dışında yer alır. Saçılmış reaktörlerde ışın kaynaktan reaktöre reflektörler veya ışık rehberleri gibi optik araçlarla taşınır.

1.20. TiO_2 Çamur Fotoreaktörleri ile TiO_2 immobilize fotoreaktörlerinin karşılaştırması

Çizelge 1.6, Alfano ve grubu (Alfano *et al.* 2000), Parent ve grubu (Parent *et al.* 1996) ve Ollis tarafından rapor edildiği gibi çamur ve immobilize fotokatalitik reaktörlerin avantaj ve dezavantajlarını özetlemektedir (Ollis 1991). Bu özelliklerin bazıları bir tür reaktöre özgü olabilir ve diğer reaktörlerde kısmen ya da tamamen zayıf kalabilir (de Lasa *et al.* 2010).

Çizelge 1.6. Süspanse ve çamur fotoreaktörlerin karşılaştırması

Çamur reaktör	İmmobilize reaktör
Avantajları	
• Oldukça homojen katalizör dağıtımı • Reaktör hacmine göre yüksek fotokatalitik yüzey alanı • Sınırlı kütle transferi • Katalizörün sürekli değiştirilebilme ve uzaklaştırılabilme imkanına bağlı olarak minimum katalizör kirlenmesi • İyi karışmış partikül süspansiyonu • Reaktörde düşük basınç azalması	• Sürekli operasyon • Adsorplama özelliğine sahip destek kullanırken su fazından organik materyalin artan uzaklaşması • İlave olarak katalizör ayırma operasyonunun gerekli olmayışı
Dezavantajları	
• Proses sonrası süzme gerektirir • Süspanse olmuş partikül ortamında adsorpsiyon ve önemli oranda ışık saçılması	• immobilize fotokatalizör tarafından ışık saçılması nedeniyle düşük kullanım verimi • Muhtemel kütle transfer sınırlamalarından dolayı kısıtlı işletme kapasitesi • Muhtemel katalizör deaktivasyonu ve katalizör yıkama

1.21. UV Işığı ve Fotokimyanın Temelleri

1.21.1. Işık ve fotonlar

Işık, radyo dalgalarından kozmik ışınlara kadar, dalga boyunda en az 16 büyüklük sıralamasına göre uzayan bir enerji türüdür. Frekans ve dalga boyuna sahip olan ayrı enerji paketleri halinde iletilir. Bu iki özelliğin arasındaki bandı Planck ışıınım kanunıyla verilir.

$$u = hv = hc / \lambda = hc\bar{\nu} \quad (1.73)$$

$$U = N_A hv = hcN_A / \lambda = hcN_A \bar{\nu} \quad (1.74)$$

Burada; u , bir fotonun enerjisini, ν , frekansı, (s^{-1}), λ , dalga boyunu (m), $\bar{\nu}$, dalga sayısını (m^{-1}), c , ışığın vakum ortamındaki hızını ($2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$), h , Planck sabitini ($6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$), N_A , Avogadro sayısını ($6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) ve U ise Einstein başına enerjiyi göstermektedir. Birimler, Uluslararası Standart (SI) Sistemine göre verilmiştir. Ancak UV ışığı ve fotokimya uygulamalarında son terimi joule olarak (J Einstein^{-1}) elde edilmek için, genellikle λ , nanometre (nm) olarak ve ν , cm^{-1} olarak verilir. Işının bir molekül tarafından absorpsiyonu onu uyatarak kimyasal reaksiyonunun meydana gelebileceği hale getirir. Bu proses, fotokimya olarak adlandırılır.

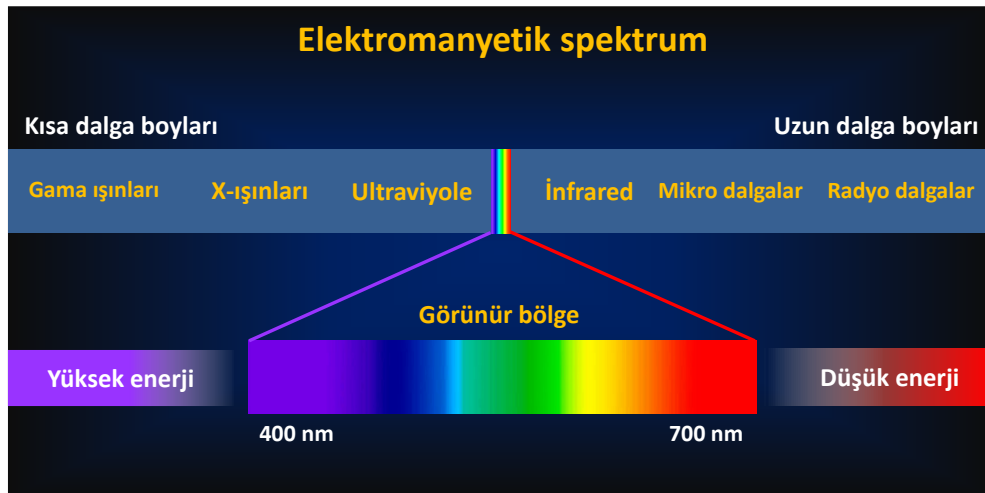
1.21.2. UV ışığı spektrum aralıkları

Fotokimyada alışlagelmiş dalga boyu aralığı 100 ile 1000 nm arasındadır. 1000 nm'den daha uzun dalga boylu ışınlar absorplandığında kimyasal bir değişime yol açmak için oldukça küçük foton enerjisine sahiptirler. Oysa, 100 nm'den daha kısa dalga boylu ışınlar, radyoaktif kaynaklardan gelen ışınların karakteristik moleküler bozunmasına sebep olabilecek, molekülleri iyonlaştırabilecek, elektron ve reaktif radikaller (ör. $\cdot\text{OH}$) üretecek kadar yüksek enerjiye sahiptir. Toplam fotokimyasal dalga boyu aralığı Çizelge 1.7'de ve Şekil 1.13'te verilen spesifik isimlere sahip bantlara ayrılmıştır. 980 nm'ye kadar olan dalga boylarında, güneş enerjisi depolayabilen bazı fotosentetik bakteriler hariç, yakın infrared bölgesinde (700–1000 nm) çok az fotokimya meydana gelir. Görünür bölge aralığı (400–700 nm) yeşil bitki ve yosunlardaki fotosentez için tamamen aktiftir. Ayrıca, birçok boya görünür bölge aralığında fotokimyasal dönüşümlere maruz kalır veya diğer moleküller de reaksiyonları duyarlı hale getirir. Fotokimya çalışmalarının çoğu ultraviyole aralığını (100–400 nm) içerir. Bu bölge insan cildinin UV ışınlarına duyarlılığı ile bağlantılı olarak dört alt aralığa ayrılmıştır. UVA aralığı (315–400 nm) deride bronzlaşmaya yol açar. UVB aralığı (280–315 nm) güneş yanıklarına hatta cilt kanserine neden olabilir. UVC aralığı (200–280 nm) RNA, DNA ve proteinler tarafından absorplandığı için hücre mutasyonlarına, kansere veya hücre ölümlerine sebep olabilir. İnsanlar UVC ışığına karşı uygun tedbirler almak zorundadır. UVC ışığı deri hücrelerinin yüzeyinde güçlü şekilde absorplandığında deri

tabakasında neredeyse her gün dökülme meydana gelir, ılımlı ölçüde maruz kalındığında göz ardı edilebilir. Ancak, gözlerin UVC ışığına maruz kalması çok daha tehlikeli olup katarakt oluşumuna yol açar (Wieringa 2006). UVC aralığına bazen mikrop öldürücü aralık da denir, çünkü bakteri ve virüsleri etkisiz hale getirmek için çok etkilidir. Vakum ultraviyole aralığı hemen hemen bütün maddeler tarafından (sıvı su ve havadaki oksijen dahil) absorplanır. Bu nedenle, sadece vakum ortamında iletilebilir.

Çizelge 1.7. Fotokimyayı ilgilendiren spektrum aralıkları

Aralık adı	Dalga boyu aralığı (nm)
Yakın infrared	700–1000
Görünür bölge	400–700
Ultraviyole	
UVA	315–400
UVB	280–315
UVC	200–280
Vakum ultraviyole (VUV)	100–200



Şekil 1.13. UV, görünür ve yakın infrared spektrum aralıkları

1.22. UV Lambaları

UV dezenfeksiyon cihazının en önemli bileşeni UV lambalarıdır. Bu lambalar UV ışığı oluşturabilmek için kabul edilebilir bir etkinlik ve kullanım süresine sahip antiseptik bölge (200–300 nm) aralığında olmak zorundadırlar. Bir UV lambası elektrik enerjisini kısmen ışık enerjisine dönüştürür, kalan kısmı ısı olarak yayılır. Lambanın verimi genellikle antiseptik bölgeye giren toplam UV ışığının dış elektrik gücüne oranı olarak tanımlanır.

1.22.1. Lamba türleri

UV ve görünür bölgede emisyon yapan birçok lamba türü Çizelge 1.8’de verilmiştir. UV dezenfeksiyonu için en önemli lambalar gaz deşarj lambalarıdır. Bunların genellikle metal atomları (ör. civa) veya bir soy gazın (ör. ksenon) olabildiği gazı içeren bir tüpün her bir ucunda bir tane olmak üzere iki elektrotları vardır. Gaz deşarj lambalarının birçok genel tipi vardır. UV dezenfeksiyon sistemlerinde kullanılan lambaların büyük kısmı Hg–buhar lambalarıdır. Bu lambalarda, iyonize olmuş sıcak plazmadan akan elektrik akımı civa atomlarının daha yüksek enerjili uyarılmış duruma geçmesine sebep olur. Bu uyarılmış durumlar temel hale döndüklerinde, UV ışığı, temel halle uyarılmış hal arasındaki enerji farkıyla ters orantılı dalga boyunda ışın yayar.

Çizelge 1.8. UV lambalarının sınıflandırması

Lamba türü	Özellikleri	Dalga boyu aralığı	Örnek
Sıcaklık radyatör lambaları	İnert bir gazda sıcak filament (ör. Tungsten)	350–800 nm	Akkor ampul
Gaz deşarj lambaları	Bir metal buharı (ör. civa) içeren uzun silindirik bir lambanın her ucundaki elektrotlar	150–800 nm	Floresan ampul; Düşük basınçlı ve orta basınçlı Hg–lambaları
Işık yayan diyotlar (LED’ler)	Akım geçtiğinde ışık yayan katı hal yarı iletkenleri	250–600 nm	Elektronik ekipman üzerindeki gösterge ışıkları
Fenerler	İnert bir gaz (ör. Xe) veya bir halojen (ör. Cl ₂) içeren bir lambadaki elektrik boşalması,	170–300 nm aralığında nispeten monokromatik	Yeni deneysel lamba türü

Uyarılan civa atomlarının ömrü sınırlıdır ve μs veya milisaniye içerisinde enerjinin aşırısını ışık veya ısı şeklinde yayarak daha düşük enerji seviyelerine kadar bozunurlar. Yayınlanan ışığın dalga boyu enerji seviyeleri arasındaki farkla belirlenir (1.74 Denklem bkz.) Çeşitli geçişlerin bağıl yoğunluğu dikkate değer ölçüde değişir. Hg–deşarj lambalarının yaygın dört tipi vardır: düşük basınç (LP); düşük basınçlı, yüksek çıkışlı (LPHO); LPHO–amalgam; ve orta basınçlı (MP) lambalar.

1.12.2. Lamba türlerinin karşılaştırması

Çizelge 1.9’da, UV dezenfeksiyon reaktörlerinde kullanılan temel lamba türlerinin özelliklerinin karşılaştırması görülmektedir. LP, LPHO ve amalgam lambalarının en yüksek antiseptik etkiye sahip oldukları belirtilmelidir. Bu, LP veya LPHO lambalarının çok küçük akış oranları (<100 gpm) için seçenek olduğu anlamına gelir. LPHO ve amalgam lambaları genellikle orta büyüklükteki akış hızlarında (0.1–10 mgd ve daha büyük) kullanılır. MP lambaları sıklıkla çok yüksek akış hızlarında kullanılır (10 mgd ve daha büyük), çünkü bazı büyük akış hızı uygulamaları LPHO UV lambaları kullanıyor olsa da, daha az sayıdaki lamba gerekli bakım masraflarının çok daha düşük olması anlamına gelir. Lamba tipinin seçiminde dikkate alınması gereken önemli bir faktör antiseptik lamba verimidir. Açıkçası, LP ve LPHO lambalarının belirgin bir avantajı vardır, çünkü bu lambaların verimi MP lambalarınınkinin iki katıdır. Bununla birlikte, bakım dahil olmak üzere genel yaşam ömrü maliyeti düşünülebilir, çünkü yüksek bir verimin faydası daha düşük sermaye ve bakım maliyetleri ile telafi edilebilir. Buna ek olarak, genellikle lamba türünün seçimini etkileyecek bölgeye özgü maliyetler vardır.

Çizelge 1.9. İçme suyunun UV dezenfeksiyonunda kullanılan UV lambalarının özelliklerinin karşılaştırılması

Özellikler	LP	LPHO*	MP	Flaş (titreşen)
Emisyon	Aslında monokromatik (253.7 nm)	Aslında monokromatik (253.7 nm)	Polikromatik (185–600 nm)	Polikromatik (185–600 nm)
Hg–buhar basıncı (Pa)	0.1–10 Pa	0.1–10 Pa	50–300 kPa	–
1.2 m uzunluğundaki lamba için Hg kütlesi	~30 mg	~30–75 mg	2–4 g	–
İşletim ampul sıcaklığı	30–50°C	60–100°C	600–900°C	Plazma sıcaklığı 8000–25000 K
Yay uzunluğu (cm)	15–200	15–200	10–200	10–100
Ömür	8000–12000 h	7000–10000 h	3000–6000 h	>108 puls
Antiseptik etkinlik†	%35–40	%30–35	%12–16	Bilinmiyor
Güç yoğunluğu (giriş gücü, W cm ⁻¹ cinsinden)	0.2–0.4	0.6–1.2	125–200	–

* LPHO lambaları ya amalgam lambalar ya da lambaların uçlarında soğuk bir noktaya izin veren özel uçlu lambalardır.

† DNA'nın bağıl spektrumuna ağırlık verilir.

1.23. Kil Mineralleri

Kil mineralleri, hidrotermal değişimli bazik volkanik kül ve Kretase (kireçtaşı, tebeşir) dönemindeki kayalardan (85–125 milyon yıl önce) meydana gelebilir. Küllerin kile dönüşüm mekanizmaları hakkında birçok fikir önerilmektedir. Bunların en önemlisi yeterli miktarda Mg^{2+} ve Na^+ içeren deniz suyundaki reaksiyonlarla başladığı önerisidir (Lagaly and Ziesmer 2003; Utracki and Limited 2004). Yeryüzündeki kil minerallerinin yarısı veya daha fazlası illit, montmorillonit ve karışık katmanlı illit–montmorillonit, klorit ve karışık katmanlı klorit–montmorillonit, kaolin ve septaklorit, attapulgit ve sepiyolittir. Kil mineralleri ince tanelidir (Weaver and Pollard 1973). Kil mineralleri (katmanlı silikatlar), kaya terimi olarak ve ayrıca tortul kayaların, toprakların mekanik analizlerinde parçacık boyutu olarak kullanılır. Bir parçacık boyutu terimi olarak, kil fraksiyonu, en küçük parçacıklardan oluşan bu boyut fraksiyonudur. Jeologlara göre kil, yaklaşık 4 mikron'dan daha ince bir malzeme olarak tanımlanırken, toprak araştırmalarında 2 mikron'dan küçük malzeme olarak tanımlanmaktadır (Grim 1968).

Birçok kil türü, katmanlı yapıdaki alüminosilikatlardır ve silisyum tetrahedral (SiO_4), ve alüminyum oktahedral (AlO_6)'in tabakalar meydana getirmek üzere çeşitli şekillerde birleşmesi sonucu oluşurlar. Killerin en önemli özelliği su ve diğer polar molekülleri absorplayarak şişebilme özelliği göstermeleridir (Velde 1992).

1.24. Kil Minerallerinin Sınıflandırması

Kil minerallerinin sınıflandırılması konusunda birçok öneri getirilmiştir. İngiltere Mineraloji Topluluğu Kil Mineralleri Grubunun terminoloji komitesi, kristal kil minerallerinin zincir ve tabaka yapısına bölünmüş olduğunu ve tabaka yapılarının 2:1 (TOT) ve 1:1 (TO) gruplarına ayrıldığı şeklinde bir öneri sunmuşlardır. Kil minerallerinin şekil farklılıklarına ve 2:1 ve 1:1 silikat tabakalarının genişleyip genişleyememe özelliklerine bağlı olarak yapılan sınıflandırma Çizelge 1.10'da görülmektedir (Grim 1968).

Çizelge 1.10. Kil minerallerinin sınıflandırılması (Grim 1968)

I.	Amorf Alofan grup
II.	Kristal
A.	İki tabaka türü (silisyum tetrahedral ve alüminyum oktahedralin birer tabakaların bir araya gelmesiyle oluşmuş tabakalı yapılar) 1. Eş boyutlu Kaolin grubu (Kaolin, nakrit, vs.) 2. Uzayan Hallosit grubu
B.	Üç tabakalı tipler (silisyum tetrahedralin iki tabakası ve merkezi dioktahedral veya trioktahedral tabakaların birleşmesiyle oluşmuş tabakalı yapılar) 1. Genleşen kafes a. Eş boyutlu Montmorillonit grubu (Montmorillonit, saukonit, vs.) Vermikülit b. Uzayan Montmorillonit grubu (Nontronit, saponit, hektorit) 2. Genleşmeyen kafes İllit grubu
C.	Düzenli karışık-tabaka tipleri (farklı tipteki tabakaların düzenli şekilde istiflenmesi) Klorit grubu
D.	Zincir yapılı tipler (Al ve Mg atomları içeren hidroksillerin ve oksijenlerin oktahedral guruplarıyla birbirine bağlanmış silisyum tetrahedralların hornblend benzeri zincirleri) Attapulgit, sepiyolit, paligorskit

a. 1:1 türü: Bir tetrahedral tabaka bir oktahedral tabakaya bağlıdır (Şekil 1.14 a). Her iki katman tipinin teorik yapıları (deformasyonsuz) birbirine bağlı tetrahedral ve oktahedral tabakaların altıgen simetrisine bağlıdır. Tetrahedral yapıların tepe oksijenleri, oktahedral yapıların köşeleri ile birleşir. Bu şekilde, 1:1 tabakasındaki oktahedralin altı köşesi, dört hidroksil radikali ve tetrahedralin iki tepe oksijeni tarafından oluşturulur (Meunier 2005).

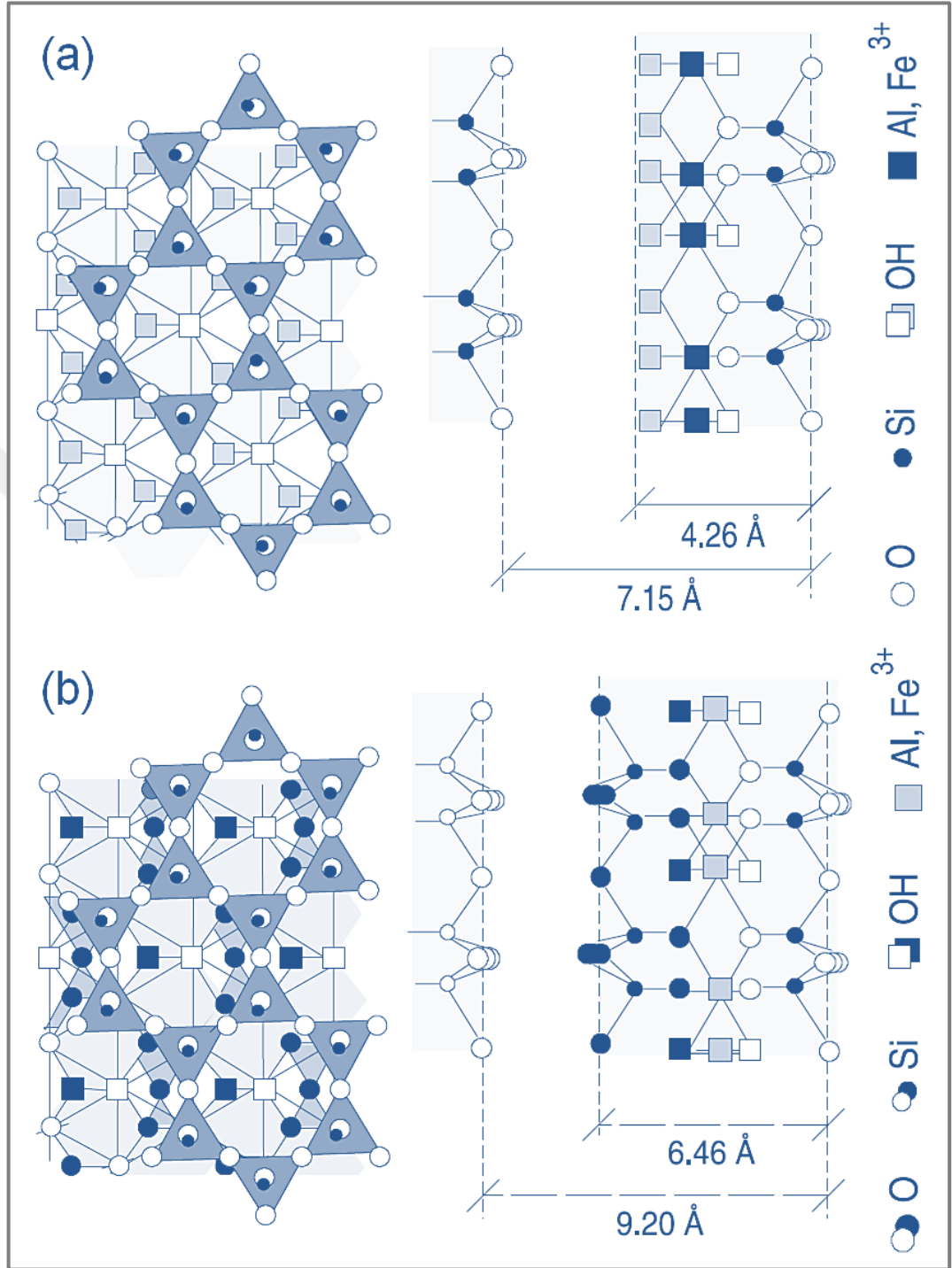
b. 2:1 türü: Bir oktahedral tabakanın iki tetrahedral levha arasında yerleştiği tabakalı yapılar (Şekil 1.14 b). En yaygın silikatlar 2:1 tabakalı veya fillosilikat ailesinden olan tabakalı silikatlardır. Tabakaların kristal yapıları, silisyum atomlarıyla koordine olmuş iki tetrahedralin, alüminyum ya da magnezyum hidroksitin oktahedral tabakalarının bir kenarını paylaşmasıyla bir araya gelen tabakalı yapılardan meydana gelmiştir. Tabaka kalınlığı yaklaşık 1 nm olup bu tabakaların yan boyutları özel silikat tabakasına bağlı olarak 30 nm ile birkaç mikron arasında değişebilir. Tabaka yığılması, ara katman veya galeri olarak adlandırılan tabakalar arasında düzenli bir van der Waals aralığına yol açar (Sinha Ray and Okamoto 2003). Tabakalar arasındaki izomorfik yer değiştirme (ör. Al^{3+} yerine Mg^{2+} veya Fe^{2+} veya Mg^{2+} yerine Li^{+}), ara tabakada bulunan alkali veya alkali toprak kanyonları ile dengelenen negatif yükler üretir (Sinha Ray and Okamoto 2003, Alexandre and Dubois 2000).

Fillosilikatlar için önerilen sınıflandırma şeması Çizelge 1.11’de gösterilmiştir (Grim 1968).

Çizelge 1.11. Tabakalı kafes kil mineralleri içeren fillosilikatlar için önerilen sınıflandırma şeması (Grim 1968; Yariv and Cross 2001)

Tip	Grup (x = katman yükü)	Alt grup	Tür
2:1 (TOT)	Pirofillit–talk $x \sim 0$	Pirofillit talklar	Pirofillit talk
	Simektit–montmorillonit	Dioktahedral smektitler veya montmorillonitler	Montmorillonit, beidellit, nontronit
	Saponit $x \sim 0.5–1.0$	Trioktahedral smektitler veya saponitler	Saponit, hektorit, saukonit
	Vermikülit	Dioktahedral vermikülit	Dioktahedral vermikülit
	$x \sim 1.0–1.5$	Trioktahedral vermikülit	Trioktahedral vermikülit
	Mika $x \sim 2$	Dioktahedral mikalar Trioktahedral mikalar	Maskotik, paragonit Biyotit, filogopit
	Gevrek mika $x \sim 4$	Dioktahedral gevrek mikalar Trioktahedral gevrek mikalar	Margarit Seybertit, brandisit, ksantofilit
2:1:1 [TOT]O[TOT]	Klorit x değişken	Dioktahedral kloritler Trioktahedral kloritler	Pennin, klinoklor, proklorit
1:1 (TO)	Kaolin–serpantin $x \sim 0$	Kaolinler Serpantinler	Kaolin, hallosit Krizotil, lizardit, antigorit

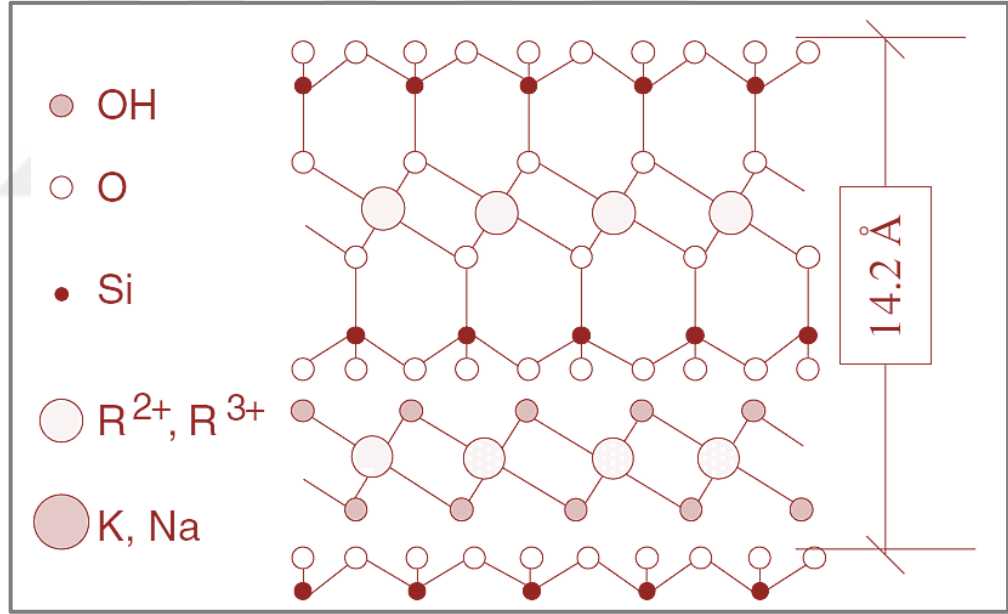
*Tüm fillosilikatların kristal yapısı iki tabaka türüne bağlıdır (Meunier 2005).



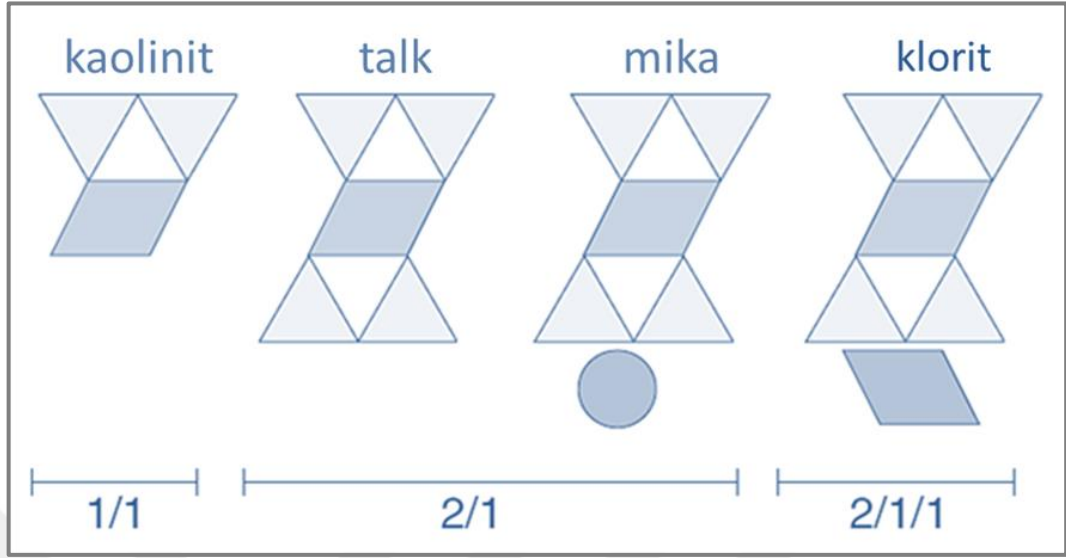
Şekil 1.14. Dioktahedral fillosilikatların kristal yapısı
a) 1:1 tabakalı yapı, b) 2:1 tabakalı yapı (Meunier 2005)

c. 2:1:1 (Brusit benzeri tabaka) türü: Bu yapıda birim tabaka kristali silisyum tetrahedral ve alüminyum veya magnezyum oktahedral tabakalarının değişimli olarak

düzenlendiği dört kristal tabakasından oluşmaktadır (Ke and Stroeve 2005). Trioktahedral kloritler en yaygın temsilcilerdir. Kristal yapıları, brusit benzeri oktahedral tabakayla (Şekil 1.15) 2:1 talk benzeri tabakanın birleşmesiyle oluşur. Katyon yer değiştirmeleri, talk benzeri tabakanın yaklaşık bir negatif yükünü (-1) ve brusit benzeri tabakanın eşdeğer fakat zıt işaretli yükünü verir. 2:1 tabakasındaki negatif yükün çoğu tetrahedral merkezlerdeki Si^{4+} ile Al^{3+} 'nın yer değiştirmesinin bir sonucudur. Oktahedral tabakalar, genellikle iki değerlikli katyonların ($\text{R}^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$) üç değerlikli katyonlarla ($\text{R}^{3+} = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$) yer değiştirmesi sonucunda, fazla pozitif yükün, boş merkezlerin (işgal edilmemiş merkezler) varlığından kaynaklanan eksik pozitif yükü dengelenmesinden dolayı düşük yüke sahiptirler. Dört tabaka türünün şematik gösterimi Şekil 1.16'da verilmiştir (Meunier 2005).



Şekil 1.15. Brusit benzeri tabakanın varlığı (kloritler) (Meunier 2005)



Şekil 1.16. McEwan’a göre 1:1, 2:1 ve 2:1:1 tiplerine bağlı olarak dört tabaka türünün şematik gösterimi (Meunier 2005)

1.24.1. Bazı önemli kil minerallerinin kristal yapıları

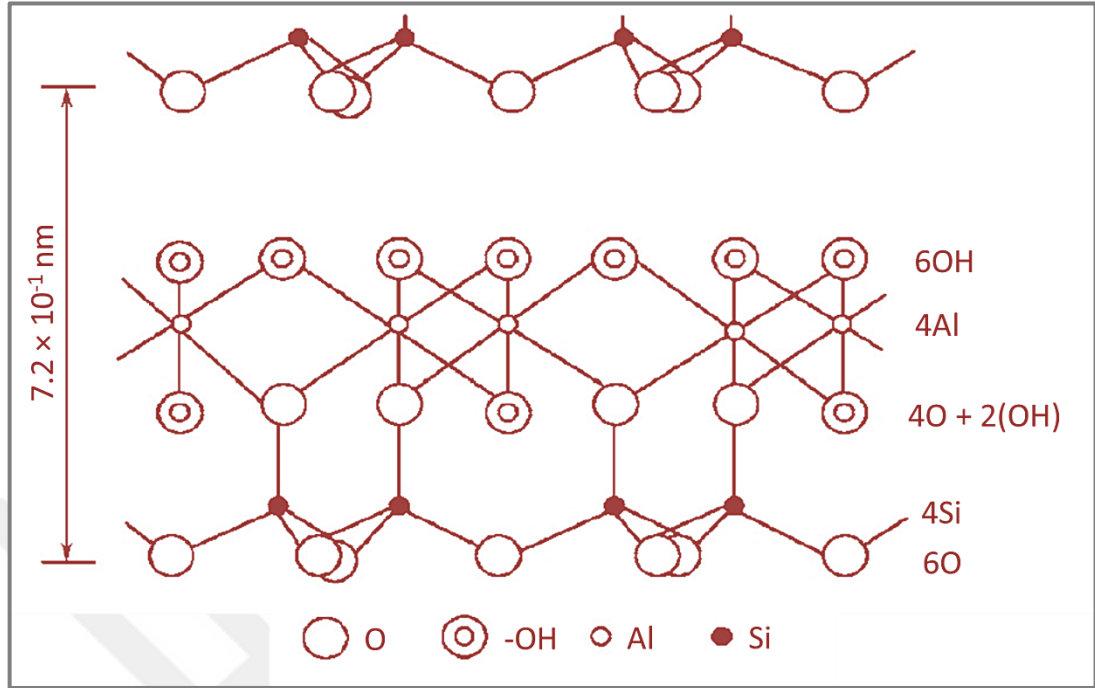
Killerin çoğu, genellikle ince, plaka şeklinde yaklaşık 1 nm kalınlığında, en boy oranı ve spesifik yüzey alanı yüksek olan kristallerdir. 30 kata kadar suyu absoplayabilirler ve ıslatıldıklarında kolayca şekillendirilebilirler. Her ne kadar da temel yapıları oktahedral ve tetrahedral tabakalardan oluşsa da, kaolin, montmorillonit, illit, klorit, paligorskit-sepiyolit ve karışık tabakaların yapıları ve bileşimleri birbirinden çok farklıdır. Bununla beraber, bu oktahedral ve tetrahedral tabakaların düzenlenmesi ve bileşimi, kaolin, smektit ve paligorskitlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde büyük ve küçük farklılıklar oluşturmaktadır. Çizelge 1.12, kaolin, smektit ve paligorskitlerin bazı özelliklerini göstermektedir. (Murray 1999).

Çizelge 1.12. Kil minerallerinin uygulamalarıyla ilgili olabilecek bazı özellikleri

Kaolin	Smektit	Paligorskit
1:1 tabakası	2:1 tabakası	2:1'in tersine çevrilmiş tabakası
Beyaz veya beyaza yakın	Bronz renkli, zeytin yeşili, beyaz	Açık bronz
Çok az yer değiştirme	Oktahedral ve oktahedral yer değiştirme	Oktahedral yer değiştirme
Minimum tabaka yükü	Yüksek tabaka yükü	Orta düzey tabaka yükü
Düşük baz değişim kapasitesi (BEC)	Yüksek BEC	Orta düzey BEC
Yalancı hegzagonal pullar	İnce pullar ve kafesler	Uzayan
Düşük yüzey alanı	Çok yüksek yüzey alanı	Yüksek yüzey alanı
Çok düşük absorpsiyon kapasitesi	Yüksek absorpsiyon kapasitesi	Yüksek absorpsiyon kapasitesi
Düşük viskozite	Çok yüksek viskozite	Yüksek viskozite

1.24.1.a Kaolinler

Bu grup kaolin, dikit, nakrit ve hallosit–endelit içerirler. Kaolin kafesi Si (O'li) ile koordine olmuş bir tetrahedral tabaka ve Al (O ve OH'li) (Şekil 1.17) ile koordine olmuş bir oktahedral tabakadan oluşmaktadır. 1:1 veya iki tabakalı yapı bu şekilde oluşmaktadır (Meunier 2005). Tetrahedral tabakanın bazal oksijen atomları hegzagonal model oluşturur ve tüm tetrahedronların üst veya tepe oksijen atomları tabakaya dik olarak yönlendirilmiştir. Oktahedral ve tetrahedral tabakalar paylaştıkları oksijen atomlarıyla bağlanırlar. Tabakalar içerisindeki yük hemen hemen dengededir ve kimyasal formülü $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$ ya da $2Al_2O_3.4SiO_2.4H_2O$ 'dır (Ke and Stroeve 2005).



Şekil 1.17. Kaolinin şematik gösterimi (Ke and Stroeve 2005)

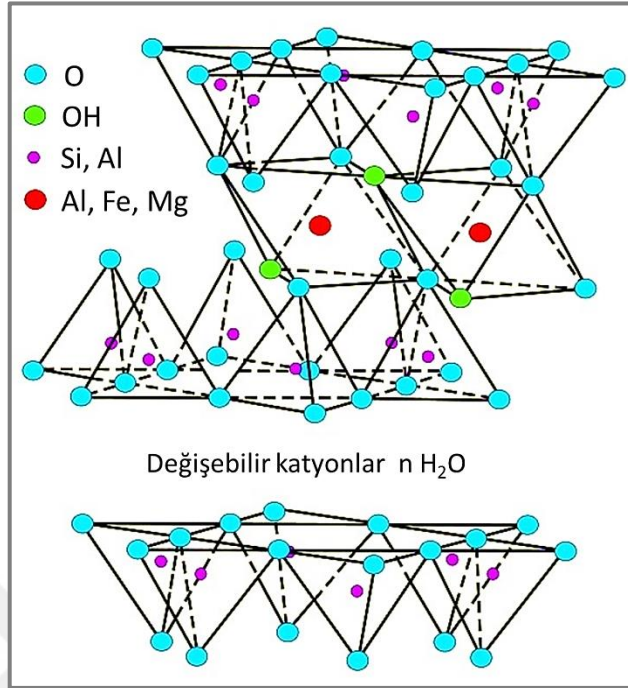
Kaolin yapısının doğasından dolayı bu mineralin kation değişim kapasitesi oldukça düşüktür ve su moleküllerinin tabakalar arası boşluğa girişi güçtür.

1.24.1.b. Montmorillonit (MMT)

Fransa’da Montmorillonit yakınlarında bulunan ve 1896 yılında Knight tarafından tanımlanan MMT kiline verilen isimdir (Utracki and Limited 2004). MMT, smektit, sodyum montmorillonit, sodyum bentonit veya şişebilen bentonit, sodyum aktifleştirilmiş bentonit gibi bir kaç isim altında tanımlanırken, şişmeyen bentonit kalsiyum montmorillonit veya bentonit, alt bentonit olarak bilinir. Onun tipik özellikleri ve uygulamaları Çizelge 1.13’te listelenmiştir. 2:1 smektit yapısındaki montmorillonit üç atomik kafes tabakası içeren ve bunların her biri iki silisyum oksijen tetrahedral tabaka arasına yerleşmiş bir alüminyum–oksijen–hidroksil oktahedral tabaka içeren, nano tabakalardan oluşmuştur.

Çizelge 1.13. MMT'nin özellikleri ve uygulamaları (Utracki and Limited 2004)

Fiziksel sabitler		Uygulamalar
Birim hücre moleküler ağırlığı (g mol^{-1})	540.46	Suyun toprağa doğru akışını yavaşlatır
Yoğunluk (g mL^{-1})	(2.5) 2.3'ten 3.0'e	Nanokompozit üretiminde
Kristal sistem ve d-boşluğu (nm)	Monoklinik; $1.47 \times 0.442 \times 0.149$	Sıvıları renksizleştirme ve saflaştırma, yani, şaraplar, meyve suları vs.
Moh'un sertliği, 20°C	1.5–2.0	Kağıt veya kauçuk dolgu maddesi olarak
Görünüş	Beyaz, sarı veya kahverengi mat	Suya viskozite kazandırmak için sondaj çamurlarında
Bölünme	Tek yönde mükemmel, tabakalı	Kozmetik ve ilaçlar için destek maddesi olarak
Özellik	Su içerisinde hacmi 30 kata kadar artar	Pestisit ve herbisitler için destek maddesi
Alan indikatörleri	Yumuşaklık ve kayganlık hissi	Kümes ve evcil hayvanlar için gıda katkı maddesi olarak
DSC endotermik pikleri, T (°C)	140, 700, 875	Yağlama yağlarının ve greslerin kalınlaştırması için
DSC ekzotermik piki, T (°C)	920	Tiksotropi oluşturmak için
MMT suda diğer minerallerden çok daha fazla şişer	Na–MMT için en büyük, çok değerli karşı iyonlar için daha küçük	Amonyak, proteinler, boyalar ve diğer polar aromatik veya iyonik bileşenlerin absorpsiyonu



Şekil 1.18. MMT'nin şematik gösterimi (Ke and Stroeve 2005)

MMT'nin kristal yapısı Şekil 1.18'de görülmektedir. Bireysel nanotabakalar 1 nm kalınlığında olup yanal boyutları 100 nm'dir (Mai and Yu 2006). Pirofillitin formülü $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 'dir. MMT ve pirofillitin kristal yapıları arasındaki fark, pirofillit nötral iken, MMT izomorfik yer değiştirmeden dolayı tabaka yüküne sahiptir. İzomorfik yer değiştirme, kristal yapısındaki bazı atomlar kristal iskeletinde herhangi bir değişime yol açmadan farklı değerlikteki diğer atomlarla yer değiştirdiği zaman meydana gelir. Örneğin, oktahedral kafesteki Al^{3+} için Mg^{2+} 'un izomorfik yer değiştirmesi olduğu zaman çözültiden adsorplanmış katyonlarla dengelenen bir negatif yük oluşur (Ke and Stroeve 2005). Polimer tabakalı silikatların hazırlanması için en fazla kullanılan tabakalı silikatlar, tabakalı veya fillosilikatların (yani, smektitler, özellikle montmorillonit) 2:1 ailesine ait olan silikatlardır.

1.24.1.c. İllit grup (Mikalar)

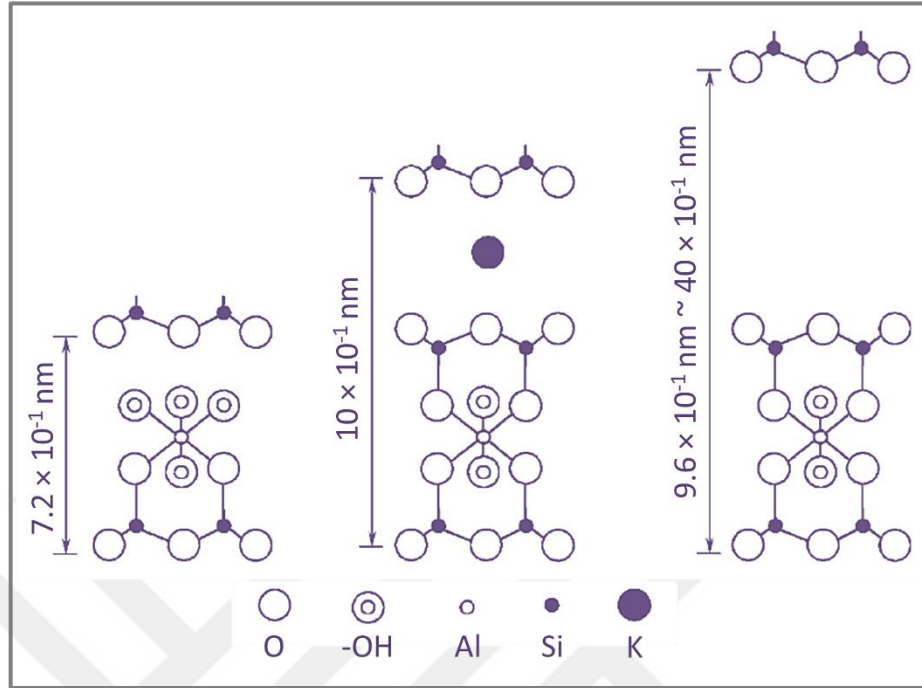
Mika, çok geniş aralıkta kimyasal bileşim ve fiziksel özellikteki levha ya da tabakalı yapıya sahip olan kompleks alümina silikatların bir grubuna atfedilen genel bir terimdir

(Meunier 2005). İllitin teorik formülü $(K, Na, Ca)_m(Al, Fe, Mg)_4(Si, Al)_8O_{20}(OH)_{4.n}H_2O$ olup burada $m < 1$ 'dir. İllitin ev sahibi mineralleri muskovit ve biyotittir. Proses esnasında mika basamaklı olarak illite dönüşür, mika partikülü daha ince boyuta gider buna bağlı olarak yüzey alanı artar. Yüzeydeki potasyum iyonları iç tabakadaki iyonlardan çok daha kolay hidrate olur ve diğer katyonlarla yer değiştirir. Tabakalar arasındaki K^+ 'nın bir kısmı Ca^{2+} , Mg^{2+} ve $(H_3O)^+$ ile yer değiştirir. Kimyasal analizler illitin ev sahibi minerallerden daha az potasyum, daha fazla su molekülü içerdiğini gösterir, bu sebeple hidromika adını alır (Ke and Stroeve 2005). Su moleküllerinin ara tabaka bölgesine yaklaşması güç olduğundan illit kafesinin genişlemesi zordur. Bunun sebebi negatif yükün yüzeye yakın tetrahedral tabaka üzerine yerleşmiş olmasıdır, bu da tabakalardaki K^+ ve negatif yük arasında güçlü elektrostatik etkileşim meydana getirir. Bundan başka K^+ iyonları komşu tabakalardaki yüzey oksijen atomları tarafından oluşturulan boşlukta gömülmüştür. Komşu tabakaların birleşmesine sebep olan K^+ iyonlarının çevre oksijen atomlarıyla 12 koordinat sayısı vardır. Sonuç olarak bağlantı genellikle çok sağlamdır (Ke and Stroeve 2005).

Genellikle, kil minerallerinin özellikleri kristal yapılarıyla yakından ilişkilidir ve yüzey özelliklerinin bilinmesi önemlidir. Kil minerallerinin üç genel tabakalı silikat türünün özellikleri Çizelge 1.14 ve Şekil 1.19'da karşılaştırılmıştır.

Çizelge 1.14. Üç kil mineral tipinin kristal yapısı ve fiziksel ve kimyasal özellikleri (Ke and Stroeve 2005)

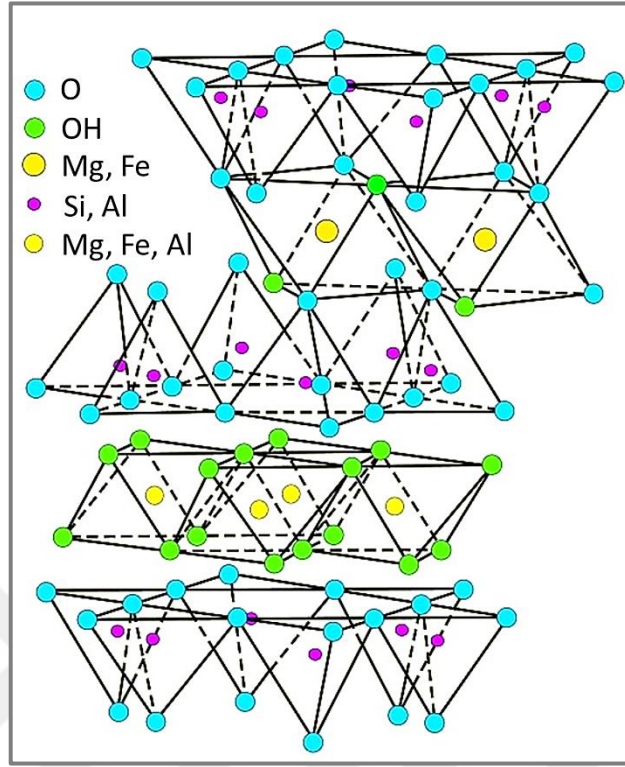
Kil minerali	Tabaka türü	Komşu tabakalar arasındaki mesafe (10^{-1} nm)	Tabakalar arasındaki çekim kuvveti	CEC (mmol/100g kil)
Kaolin	1:1	7.2	Hidrojen bağı, çok güçlü	3–15
MMT	2:1	9.6–40.0	Moleküler arası etkileşim, zayıf	70–130
İllit	2:1	10.0	Elektrostatik, güçlü	20–40



Şekil 1.19. Kaolin, illit ve MMT yapısının özellikleri (Ke and Stroeve 2005)

1.24.1.d. Kloritler

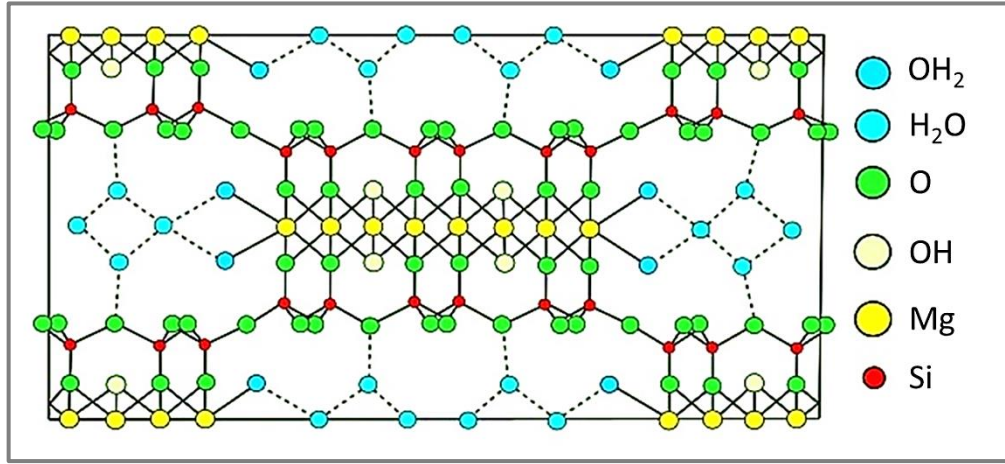
Kloritin tabaka yapısı sırasıyla, istiflenmiş pirofillit benzeri tabakalar ve brisit tabakalarından oluşur (Şekil 1.20). Negatif yük, tetrahedral tabadaki silisyumun alüminyumla yer değiştirmesi sonucu meydana gelir fakat net yük çok azdır. Alüminyum, brisit tabakasındaki magnezyum yerine geçer ve negatif yükle dengelenmiş bir miktar pozitif yük oluşur. Formül, $2[(\text{Si}, \text{Al})_4(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{O}_{10}(\text{OH})]^+(\text{Mg}, \text{Al})_6(\text{OH})_{12}$ 'dir (Ke and Stroeve 2005).



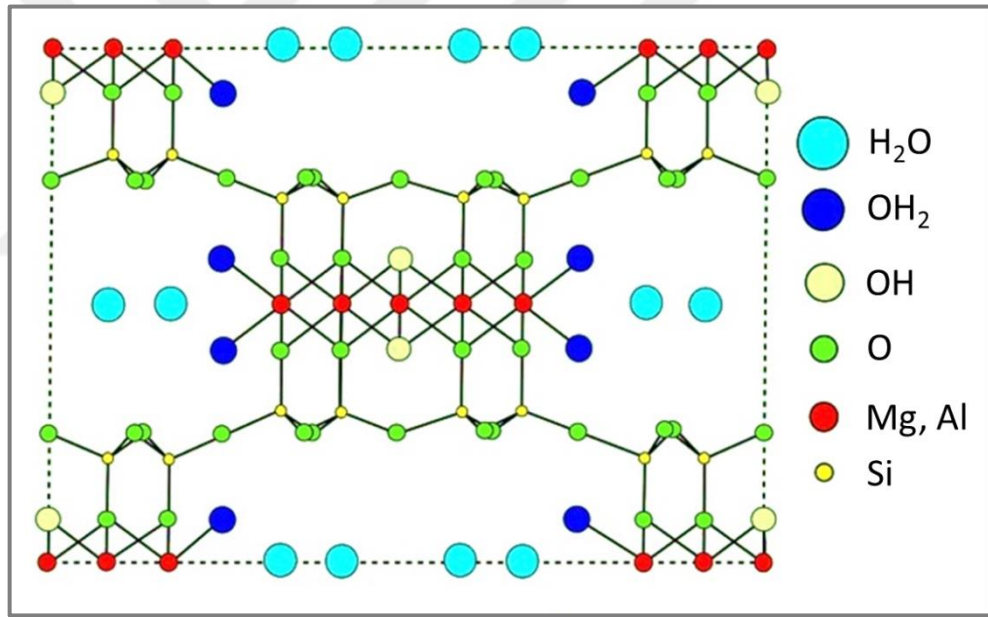
Şekil 1.20. Kloritin şematik gösterimi (Ke and Stroeve 2005)

1.24.1.e. Sepiyolit; attapulgit ve paligorskit

a. Sepiyolit, attapulgit ve paligorskit: Zincirleme iki boyutlu tetrahedral tabaka içerir ve oktahedral tabakanın bulunmaması onu diğer tabakalı silikatlardan ayırır (Meunier 2005). Sepiyolit, su içeren ve ipliksi yapıya sahip olan Al–Mg silikat türüdür. Formülü kesin olarak belirli değildir fakat genellikle $4\text{MgO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ olarak ifade edilir. Sepiyolit, tek ipliksi kristal yapıya sahiptir. Sepiyolit süspansiyonunda iplikler ağ oluşturmak için birbirlerini keserler bu da süspansiyonun kararlılığını korunması için önemli bir faktördür. Süspanse sepiyolit grubunun reolojik davranışı partiküller arasındaki elektrostatik etkileşimden ziyade ipliksi yapısına bağlıdır. Şekil 1.21 ve 1.22’de sırasıyla, sepiyolit ve paligorskit kristal yapılarının taslak haritalarını vermektedir (Ke and Stroeve 2005).



Şekil 1.21. Sepiyolitın şematik gösterimi (Bailey 1980)



Şekil 1.22. Paligorskitin şematik gösterimi (Bailey 1980)

1.24.1.f. Karışık tabakalı kil mineralleri

Bazı killerde, aynı kil mineralinin kristal yapısında farklı kil tabakaları istiflenmiştir. Bu killeri karışık tabakalı kil mineralleri olarak isimlendirilir. Karışık tabakalı kil yapısında farklı tabakalar birbirleriyle üst üste gelirler. Tabaka sıralaması genellikle düzensizdir. Bazen düzenli istifleme de görülebilir. İllit/MMT ve klorit/vermikülit tabakaları en fazla

bilinen karışık tabaka yapılarıdır. Karışık tabakalı kil mineralleri genellikle dispers olurlar ve özellikle tabakaları oluşturan bileşenlerinden biri şişme özelliği gösterdiğinde suda diğer kil minerallerinden çok daha kolay genleşirler (Ke and Stroeve 2005).

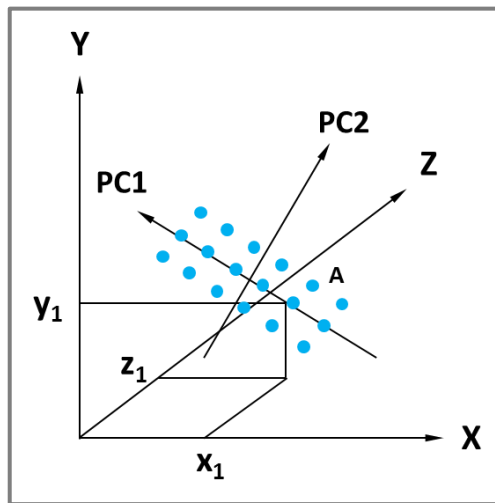
1.25. Kemometri

Kemometri, optimum deneysel yöntemleri tasarlama veya seçme, yararlı çok sayıdaki kimyasal bilgiyi ve kimyasal sistemler alanındaki bilgileri elde etmek amacıyla; matematik, istatistik ve mantığı kullanan kimya biliminin bir bölümüdür. İlk olarak Sovant Wold 1971 yılında kemometri terimini kullanmış ve onu analitik bilgilerden kimyasal bilgileri elde etme sanatı olarak nitelendirmiştir. Kemometrinin farklı alanlarıyla ilgili birçok makale ve kitap yayınlanmıştır. Öyle ki; her birinde kemometrinin geniş bir bölümü incelenmiştir ve bu kaynaklara dayanarak her biri için bir ya da birkaç güvenilir kitap, kaynak ve makale yayınlanmış aşağıdaki alanları kemometrinin ana yöntemleri arasında saymak mümkündür (Massart and Buydens 1988; Brereton 2013; Kumar *et al.* 2014).

- Deney tasarımı
 - Şekil tanıma (Örüntü tanıma)
 - Çok değişkenli kalibrasyon
 - Faktör analizi
 - Sinyal işleme
- Belirtilen bu yöntemlerle, kemometriyi farklı kimyasal işlemlerde farklı amaçlara yönelik kullanmak mümkündür. Bunlar arasında; deney tasarımı, deneysel ve cihaz parametrelerinin optimizasyonu, sonraki yapılacak çalışmalar için verilerin hazırlanması, değiştirilmesi ve çevrilmesi, verilerin elde edilip kontrol edilmesi, örneklerin sınıflandırılması, konsantrasyonun belirlenmesi, kalibrasyon ve model tanımlamasını sıralayabiliriz.

1.25.1. Temel bileşenler analizi (PCA)

Kemometrinin birçok yöntemi temel bileşenlere ayırmaya dayalıdır. Bu yöntem; aslında kimyasal bir işlem sonucu elde edilen veri boyutlarını gerçek değerlere çevirmektedir. Bu işlem sonucunda veri hacmi hiçbir bilgi atılmadan küçülecektir. PCA'da sistemin temel ve ilk değişkenlerinden yeni bir değişken kümesi oluşturulur. Bu yeni değişkenler veya temel bileşenler, ilk değişkenlerin lineer karışımından ibarettir ve bununla birlikte birbirlerinden bağımsızlardır. Bu değişkenlerin diğer özelliklerinden biri de; mevcut ve ham olan ilk verileri kendilerinde saklamaktır. Başka bir deyişle bu özelliklerle birlikte bilgiler kaybolmamaktadır. PCA'nın geometrik değişimi yukarıdaki konuları göstermektedir. Örneğin; Şekil 1.23'te incelenen veriler X, Y ve Z'den oluşan üç boyutlu bir uzayda dağılmış olup her bir veri üç bileşene sahiptir. Mesela, A noktası üç boyutlu uzayda x_1 , y_1 ve z_1 bileşenlerine sahiptir. Ama iki boyutlu ortam, birbirleriyle bir yüzey oluşturabilecek ve Şekil 1.23'deki bütün verilerin yerleşeceği şekilde PC1 ve PC2 adlarında olan iki yeni bileşenle tanımlanır. Ayrıca, merkez ortalama işlemiyle yeni eksenler veri ağırlık merkezine kaydırılacaktır. PC1 ve PC2 iki boyutlu ortamında her bir noktanın verilerin genel şekilleri değişmeksizin iki boyuta sahip olduğunu söyleyebiliriz. Yeni ortamda A noktası PC1 ve PC2 şeklinde iki boyuta sahiptir. Bu durumda, Şekil 1.23'ten görüldüğü gibi veri boyutlarının üç boyuttan iki boyuta düştüğünü söyleyebiliriz (Bro 2003; Arancibia *et al.* 2005; Brereton 2013).



Şekil 1.23. Temel bileşenler analizinin geometrik gösterimi

Kısaca temel bileşenleri belirleme; ilk temel bileşen verilerin en çok varyans veya dağılıma sahip olduğu yönde yer alacak şekildedir. Aslında bu bileşen sistem hakkındaki en fazla bilgiye sahiptir. İkinci bileşen, ilk bileşene dik yönde ve kalan varyanslar arasında en çok varyansın olduğu tarafa yönelir yönelir ve bu şekilde eğer varsa sonraki bileşenler elde edilebilir. Her temel bileşen kısaca bir PC olarak adlandırılır. Her temel bileşen veya PC, yük ve puan adında iki karakteristiğe sahiptir. Yük her PC'nin uzaydaki yönünü gösterir ve noktaların PC üzerindeki izdüşümleri o PC'nin aldığı değerdir. Matematiksel olarak eğer X veri matrisi $m \times n$ boyutlarında (m = örnek ve n = değişken) olursa, bu ilk verileri SL^T iki matrisin çarpımına dönüştürebiliriz. Burada, S değer matrisi ve L de yük matrisidir. T de matrisin transferinin işaretidir.

S matrisi $m \times n$ boyutunda ve L^T matrisi de $r \times n$ boyutundadır (L matrisi $r \times n$ boyutundadır). Yani, r değeri sistemin temel bileşen sayısıdır.

$$X_{m \times n} = S_{m \times r} L^T_{(r \times n)} \quad (1.75)$$

S ve L matrisleri fiziksel anlam taşıyamalarına rağmen, S matrisi örnekler hakkında bilgiye ve L matrisi incelenen değişkenler hakkında bilgiye sahiptir. Tabi ki bu matrisleri fiziksel anlam taşıyan matrislere çeviren yöntemler de bulunmaktadır. Genel olarak bu yöntemler “Faktör Analizi Yöntemleri” adıyla bilinmektedirler (Escandar *et al.* 2006; Escandar *et al.* 2007; Kumar *et al.* 2014).

1.25.2. Temel bileşen sayılarının belirlenmesi

Bilimsel kaynaklarda temel bileşen sayılarının belirlenmesi yönünde farklı yöntemler rapor edilmiştir. Bu yöntemler arasında aşağıdakileri sıralayabiliriz:

1. Scree diyagramı
2. Malinowski F–testi
3. Çapraz doğrulama

Temel bileşen sayılarını elde etmede en çok kullanılan ve en önemli yöntemlerden biri, çapraz doğrulama yöntemidir. Bu yöntem, aslında modele katılan örneklerin dışındaki alternatif modelleri en iyi şekilde tahmin edebilen, periyodik bir yöntemdir. Bu yöntemde, ilk verilerden bir kısmı çıkarılır ve kalan veriler üzerinde PCA uygulanır. Farklı temel bileşen sayılarına göre çıkarılan değerler hesaplanır. Bu işlem bütün verilerin en az bir kere çıkarılıncaya kadar tekrarlanır. Nihayetinde her temel bileşene karşılık gelen tahmin edilen hataların karelerinin toplamı 1.76 Denklemiyle hesaplanır.

$$\text{PRESS}(r) = \sum_{i=1}^r \sum_{k=1}^c (d_{ik} - \hat{d}_{ik}(r^*))^2 \quad (1.76)$$

Burada; d_{ik} , deneysel veri ve $\hat{d}_{ik}$, tahmin edilen veridir. k , seçilen temel bileşenlerin sayısı ve tahmin edilen kalıntı hata karelerinin toplamıdır (PRESS, Predicted Residual Error Sum of Squares). En son olarak temel bileşen sayısına göre PRESS değerinin diyagramının çizilmesiyle uygun temel bileşen sayısı elde edilebilir (Escandar *et al.* 2006; Escandar *et al.* 2007).

1.25.3. Verilerin gruplandırılması

Kemometri verileri; sıfırıncı derece, birinci derece ve ikinci derece veri olmak üzere üç gruba ayırır. Ölçülen bir deney örneğine karşılık bir sayı elde edilirse, elde edilen veriye sıfır derece verisi denir. Örneğin bir çözeltinin pH değeri okunurken tek sayı bulunur. Farklı örneklerden elde edilen verilerin toplanmasıyla bir vektör elde edilir. Bu verilerin analizi için de ortalama ve standart sapma gibi tek boyutlu analiz yöntemleri kullanılır (Escandar *et al.* 2007).

Eğer, bir deney örneğinin ölçümü sonucunda birden fazla sayı elde edilirse, bu sayılara birinci derece veri denilir. Bir örneğin J dalga boyunda UV-görünür spektrumunun kaydedilmesi, bu tip veriler için bir örnektir. I tane örnek için elde edilen spektrumlar,

$X(I \times J)$ boyutunda bir matris üretir. Bu matris iki boyutlu bir seridir ve temel bileşen analizi gibi iki boyutlu analiz yöntemleriyle analiz edilir.

Bir örnek için elde edilen veri, sayılardan oluşan bir matris ise ikinci derece veri olarak adlandırılır. I dalga boyunda ve J uyarma dalga boyu ışınlandırılmasına karşılık floresans spektroskopisi bu tip verinin bir örneğidir. Yani bir örneğe karşılık iki boyutlu ve $I \times J$ boyutlarında olan bir matris elde edilir. K sayısında farklı örnekler için matrislerin toplanması, üç boyutlu $X(I \times J \times K)$ serisinin oluşmasına neden olur ve bu da paralel faktör analizi (PARAFAC) ve genelleştirilmiş sıra yok etme yöntemi (GRAM) gibi üç boyutlu yöntemlerle analiz edilir (Escandar *et al.* 2007). Çok boyutlu veriler genellikle modern ve ileri teknoloji cihazlar vasıtasıyla elde edilir. Bu nedenle çok boyutlu verilerin analizleri genellikle gelişmiş cihazların verileri için kullanılmaktadır. Örneğin; fotodiyotlu serisiyle spektrofotometreden elde edilen kinetik veri grubu, üç boyutlu veriler üretebilir. Bazı durumlarda, çok boyutlu veri matriste sıralanır ve normal çok değişkenli analiz ve iki boyutlu analiz yöntemiyle değerlendirilir (Bro 2003; Escandar *et al.* 2007).

İkinci derece verilerinin kullanılmasının kimyacılar için çok sayıda önemli yeterlilik kazandırdığını belirtmekte fayda var. Bunlar ikinci derece veri avantajları başlığı altında tanınmışlardır. Bu avantajlar arasında; rahatsız edici türlerin açığa çıkarılması, tanımlanmamış rahatsız edici türlerin bulundukları ortamda analitlerin ölçülmesi ve birinci derece kalibrasyonuna göre daha az kalibrasyon noktasına ihtiyaç duyulmasını sayabiliriz (Bro 2003; Escandar *et al.* 2007).

1.25.4. Çoklu bileşen analizi

Çoklu bileşen analizi, bir örnekte aynı anda birkaç bileşenin (ör. birden fazla maddenin konsantrasyonu) ölçüldüğü yöntemlere verilen isimdir. Spektroskopik tekniklerde her bileşenin konsantrasyonu, o bileşenin iki dalga boyundaki molar absorpsiyon katsayılarının belirlenmesinden sonra, aynı anda denklemlerin çözümüyle belirlenir. Çoklu dalga boyu doğrusal regresyon analizi daha çok kuvvetli bir şekilde üst üste

gelen sinyalleri ayırmada kullanışlıdır (Escandar *et al.* 2007). Ölçeklendirme ve geniş yüzey (spread sheet) kabiliyetine sahip, ileri seviyede hesaplama işlemlerini yapmayı sağlayan cihazların var olması çoklu bileşen analizlerinde yeni yöntemlerin ortaya çıkmasına neden olmuştur ve bu yöntemlere genel olarak “çok değişkenli kalibrasyon teknikleri” denilmektedir (Kalejahi *et al.* 2014). Kemometri; çok bileşenli karışımlardaki üst üste gelen sinyalleri ayırmada, faydalı sonuçlar vermenin yanı sıra, oldukça basit bir yöntemdir ve bu iki avantaj bu yöntemin çok fazla kullanılmasına neden olmuştur.

Çoklu bileşen analizinde çok değişkenli kalibrasyon yönteminin kullanılmasıyla, en önemli avantajı; analizin hızıdır. Yani, çok bileşenli karışımda, istenilen türün miktarını belirlemek için ayırma aşamasına gerek yoktur. Çok değişkenli kalibrasyon yöntemi en çok spektrofotometrik veri analizlerinde kullanılmaktadır (Escandar *et al.* 2007).

1.25.5. Çok değişkenli kalibrasyon

Çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri, bir tek değişken (maksimum dalga boyu) yerine birçok değişken (Tam absorpsiyon spektrumu veya voltamogram) sistemi kalibre etmek amacıyla kullanılan yöntemlerdir. Aslında, böyle bir işlem birkaç deney ve testin yapılması ve sonuçta ortalamalarının alınmasına benzer bir yöntemdir. Böylece doğruluk ve kesinlik artmaktadır. Çok değişkenli kalibrasyon yöntemlerinin kullanılmasıyla bağımlı ve bağımsız değişkenler arasında ilişki kurabilen modeller yapmak mümkündür. Bu ilişki yoluyla bilinmeyen örnekler ile ilgili bilgiler elde edilebilmektedir. Kalibrasyon genellikle; deney tasarımı, model seçimi, parametrelerin tahmini ve bilinmeyenlerin tahmin edilmeleri aşamalarından oluşmaktadır. Çok değişkenli kalibrasyon yönteminin önemli avantajlarından biri; yararlı bilgileri, parazit veya gürültü gibi uygunsuz bilgilerden ayırabilme imkanındır. Bu işlem, bazılarının faydalı bilgi içermediği ve sadece parazit içerdiği daha fazla sayıdaki temel bileşenlerden uygun sayıda temel bileşen seçilmesiyle gerçekleşir. Veri derecelerine göre uygun farklı kalibrasyon yöntemlerinin olduğunu da belirtmemiz gerekmektedir. Sırasıyla, sıfırıncı, birinci ve ikinci derece verileri için sıfır derece, birinci derece ve

ikinci derece kalibrasyonları kullanılır. Sıfırıncı derece kalibrasyonu; aşağıda belirtilen sınırlara sahip olan Y değerinin belirlenmesi için sadece ölçülmüş X değişkenini kullanmak demektir (Bro 2003; Stipe *et al.* 2010):

- Analitin rahatsız edici ayrılması gerekir veya ölçülen analitin spektrumunun bu rahatsız edici spektrumlarıyla üst üste gelmemesi gerekmektedir. Bu durumdaki tahmin ve öngörüler, çoğu zaman spektrumların üst üste gelmesi ve ilk aşamada ayırma işleminin yapılmamasından dolayı doğruluk taşımamaktadır.
- Örnek matrisinde bu türlerin tanımlanmamış olmaları ve onları tanımlamadaki yetersizlik de söz konusu olabilmektedir.

Böyle durumlarda birinci derece kalibrasyon ölçülmüş birkaç bağımsız veriyi kesin ve uygun bilgilere dönüştürebilmektedir. Çok değişkenli birinci derece kalibrasyon; tanımlanmış rahatsız edici unsurların bulunduğu ortamda karışımındaki birkaç bileşiğin analizi için önemli bir yöntemdir. Ancak, şimdi bir ya da birkaç aktif spektrumlu, bu tiplerle ilgili spektrumların üst üste geldiği ve kalibrasyon modelinde göz önünde bulundurulmayan örneği göz önüne alırsak, bilinmeyen örnekteki türe ait spektrumunun bir kısmının, kalibrasyon için tanımlanmış uzayda yer almaması mümkündür. Bu durum örnekteki analitin konsantrasyonunu belirlemede hata oluşmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, sıfırıncı derece kalibrasyonda çakışmaların ortaya çıkarılması mümkün değildir. Fakat birinci derece kalibrasyonda çakışmalar belirlenebilir, ancak analiz imkânı azdır. Çakışmalara rağmen, çok değişkenli ikinci derece kalibrasyon çakışmaların belirlenmesini, kalibrasyonun uygulama ve analizini mümkün kılmaktadır. Çok değişkenli kalibrasyon yöntemlerinde; ölçüm dikkati, çok sayıdaki dalga boyu sinyalinin ortalamasının alınmasından dolayı, daha fazladır. Çok değişkenli birinci derece kalibrasyon yöntemlerinde sıkça kullanılan regresyon modeller; çok değişkenli doğrusal regresyon (MLR), temel bileşenler regresyonu (PCR), kısmi en küçük kareler (PLS) ve yapay sinir ağları gibi (ANN) lineer olmayan modellerdir.

Çok değişkenli birinci derece kalibrasyonundaki en önemli eksiklik; tanımlanmamış aykırı unsurların bulunduğu ortamda ölçüm yapabilme yetersizliğidir. Başka bir deyişle

muhtemel aykırı türlerin daha önce tanımlanmaları ve kalibrasyon serisinde yer almaları gerekir (Bro 2003). Çok değişkenli ikinci derece kalibrasyon yöntemleri, çok değişkenli birinci derece kalibrasyon yöntemlerinin eksikliklerini içermemektedirler. Başka bir deyişle, tanımlanmamış türlerin bulunduğu ortamda bile analitleri ölçebilmekteler. Bu avantaj da bilimsel kaynaklarda “ikinci derece avantaj” olarak bilinmektedir. Şu ana kadar farklı ikinci derece kalibrasyon yöntemleri tanıtılıp kullanılmıştır. Bunlar arasında; çok değişkenli eğri ayırma ve paralel faktör analiz yöntemlerine değinebiliriz (Feudale *et al.* 2002; Bro 2003).

1.25.6. Çok değişkenli birinci derece kalibrasyon

1.25.6.a. Çok değişkenli doğrusal regresyon

Bu yöntemde bağımlı değişken aşağıdaki denklemle bağımsız değişken matrisleriyle ilişki kurar.

$$\begin{bmatrix} Y \\ \vdots \\ Y \end{bmatrix}_n^1 = \begin{bmatrix} X \\ \vdots \\ X \end{bmatrix}_n^m \begin{bmatrix} B \\ \vdots \\ B \end{bmatrix}_m^1 + \begin{bmatrix} E \\ \vdots \\ E \end{bmatrix}_n^1 \quad (1.77)$$

Bu denklemde Y bağımlı değişkenden $n \times 1$ boyutlu bir vektör, X bağımsız değişkenden bir $n \times m$ boyutlu matris, B regresyon parametrelerinden $m \times 1$ boyutlu bir vektör ve E kalıntı yani; ölçülen ve hesaplanmış veriler arasındaki farktır (Escandar *et al.* 2006; Escandar *et al.* 2007). B regresyon katsayısının değerleri 1.78 Denklemleriyle hesaplanabilir:

$$B = (X^T X)^{-1} X^T Y \quad (1.78)$$

1.25.6.b. Klasik en küçük kareler (CLS)

MLR'nin çok değişkenli kalibrasyonda kullanımlarından biri CLS'dir. CLS'de; Y vektör yerine bir matris olmaktadır. Örneğin; eğer, örneklerin absorpsiyonu bir dalga boyu yerine birkaç dalga boyunda kaydedilmişse çok değişkenli doğrusal regresyon, klasik en küçük karelere (CLS) dönüşecektir (Escandar *et al.* 2006; Escandar *et al.* 2007).

1.25.6.c. Ters en küçük kareler (ILS)

ILS'de regresyon ters şekilde, konsantrasyonun bağımlı değişken olarak kullanılmasıyla yapılır. Yani; konsantrasyon üzerinde hata göz önünde bulundurulur. ILS yöntemi hassas araçlar kullanarak uygulanabilir. Çünkü bu durumda sinyal daha az parazit içerecek ve hata kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanmasında olacaktır. Yani:

$$C = YP + E \quad (1.79)$$

$$P = (Y^T Y)^{-1} Y^T C \quad (1.80)$$

Burada; C konsantrasyon, Y sinyal ve E kalan değerlerdir ve P katsayısını kullanarak bilinmeyen çözeltilerin konsantrasyonu elde edilebilir (Escandar *et al.* 2006; Escandar *et al.* 2007).

1.25.6.d. Temel bileşenler regresyonu (PCR)

ILS ve CLS yöntemlerinin her birinin eksikliği ve sınırları vardır. Mesela; CLS yönteminde kalibrasyon örneğinde bulunan bütün türlerin konsantrasyonunun bilinmesi gerekmektedir. Aykırı türler ve doğrusallıktan sapmaların katkısı göz önünde bulundurulmaz. Ayrıca, ILS yönteminde asıl problem en fazla örnek sayısı kadar olabilen dalga boylarının seçimidir.

Çok değişkenli lineer regresyonlardaki başka bir yöntem de PCR yöntemidir. Bu yöntem CLS ve ILS'nin avantajlarına sahip ve aynı zamanda onların eksikliklerini de bertaraf etmektedir. PCR'de kalibrasyon; değer matrisinin, ham olan ilk veri matrisleri yerine kullanılmasıyla gerçekleşir. Öyle ki; model, konsantrasyonların matrisi ya da bağımlı değişkenler matrisi ve cihaz cevaplarından elde edile değer matrisiyle yapılmaktadır.

Bağımsız değişkenler (genel olarak konsantrasyon) matrisinin veya bağımlı değişkenler matrisinin sütunları arasında doğrusal bir bağıllık varsa ILS ve CLS yöntemlerinin kullanılmasında problem oluşabilir. Bunun nedeni, satır ve sütunları arasında doğrusal orantı olan matrislerin ters hale gelememesidir. Hâlbuki PCR tekniğinde değer matrisleri ters hale getirilir ve bu tipteki matrisin özelliklerinden birinin ortogonal (dikey) olmasından dolayı böyle bir problem ortaya çıkmayacaktır (Thomas and Haaland 1990).

1.25.6.e. Kısmi en küçük kareler (PLS)

Kısmi en küçük kareler yöntemi de sıkça kullanılan çok değişkenli bir kalibrasyon yöntemidir. Bu teknik oldukça PCR'ye benzemektedir. Öyle ki; daha önce de değindiğimiz gibi PCR'de amaç en büyük varyansa doğru yönelen temel bileşenleri bulmaktır. Başka bir deyişle PCR'de bileşenleri belirlemedeki tek etken sadece veriler arasındaki varyanstır. Yani, bu bileşenler bağımsız değişkenlerle ilgili hiçbir bilgi içermemektedirler. Bu konu MLR tekniğinde de geçerlidir ve burada amaç bağımlı ve bağımsız değişkenler arasında en iyi ilişkiyi oluşturan faktörü bulmaktır. PLS'de amaç; en büyük varyansa sahip olmalarının yanında bağımlı ve bağımsız değişkenler arasında bütünlük yaratabilen bileşen veya faktörleri bulmaktır (Saghaie *et al.* 2010).

PLS'de değer ve yük vektörlerine ilaveten ağırlık adında başka bir matris bulunmaktadır. Bu matris değerlerin birbirlerine dik olmalarına yardımcı olmaktadır. PLS kalibrasyonunun aşamaları, CLS ve ILS'nin basitlendirilmiş şekillerini içerir ve aşağıda belirttiğimiz şekildedir:

1- Birinci aşama ilk verilerin aynı ölçeğe getirilmesidir. Bu işlem sinyalinizin tanım kümesini aynı düzeye getirmeye yardımcı olur ve böylece verilerin ortalaması bütün verilerden çıkartılıp ve bağımlı değişkenlerde de standart sapmaya bölünür. Her örneğin cevabı, onun ortalama değerden çıkarılması, aykırı sabit sinyallerin verilerden çıkarılması modelin basitleştirilmesine neden olacaktır.

2- İkinci aşamada ise sistemde birden fazla türe sahipsek PLS aşamalarını tekrarlarız. Bu yöntem PLS–1 adıyla tanınır. Bu durumda her tür için elde edilen faktörlerin sayısı başka bir tür için farklı olabilir. Bu nedenle bu sayı bağımsız konsantrasyon değişkenine (türün çeşidi) bağlı olacaktır. Ancak, bütün türler için PLS aşamalarının bir anda yapılabildiği PLS–2 adında başka bir yöntem de vardır. Bu nedenle bütün türler için faktör sayıları eşit olacaktır. Faktör sayılarının doğru bir şekilde göz önünde bulundurulmama ihtimalinden dolayı bu işlem ölçme sırasında bir miktar hataya neden olmaktadır. İleride sadece PLS–1 aşamalarını inceleyeceğiz. Yapılan bu çalışmada da sadece PLS–1 yöntemi kullanılmıştır.

PLS–1 yönteminde ilk olarak her türü bir indis ile belirleriz. Örneğin, h indisini h sıradaki tür için düşünürüz ve h indisi ile belirlenen vektörlerde aynı h türüyle ilgilidir. Buna ek olarak da bu aşamada $\hat{W}_h$ adında bir ağırlık vektörü hesaplanır. Bu aşama CLS'deki kalibrasyon yöntemine benzemektedir. $\hat{W}_h$ $n \times 1$ boyutunda bir vektördür (n = dalga boyu veya potansiyel sayısı) ve aslında h türünün cihaz cevabının oluşturulmasındaki payıdır. Bu aşamada da hem konsantrasyon verileri, hem de cihaz cevapları kullanılır. Yani:

$$X_{m \times n} = C_{m \times l} \hat{W}_h \quad (1.81)$$

$\hat{W}_h$ vektörü aşağıdaki denklemle hesaplanabilir:

$$\hat{W}_h = X^T (C^T C)^{-1} \quad (1.82)$$

3- Üçüncü aşamada t değeri vektörü elde edilir. Bu aşama, sistemde sadece bir türün bulunduğu varsayımıyla, CLS'deki tahmin aşamasına benzer. h türünün net cevabının elde edilen bir tahmini olan $\hat{W}_h$ ağırlık vektörünü kullanarak ilk ağırlık vektörünün göstergesi olan $\hat{t}_h$ vektörü ve incelenen türün konsantrasyonu hesaplanır. Öyle ki;

$$X_{m \times n} = \hat{t}_{n \times 1} \hat{W}_h \quad (1.83)$$

$$\hat{t}_h = X(\hat{W}_h^T \hat{W}_h)^{-1} \hat{W}_h^T \quad (1.84)$$

h türünün konsantrasyon tahmini olan $\hat{t}_h$ hem X , hem de C ile ilgilidir. Kalibrasyon örneklerinde, yani birden fazla tür içeren sistemde yukarıdaki aşamalar her bir tür için teker teker tekrarlanır ve sadece bir türün bulunması durumunda ise sonraki aşamayı uygulamaya gerek kalmayacaktır.

4- $\hat{t}_h$ vektörü yoğunlukla ilişkilendirilebilir. Yani; yoğunluk vektörü $\hat{t}_h$ 'in bir katsayısıdır. v sayısını elde edilmesiyle değeri ve yoğunluk arasındaki korelasyon katsayısı bulunabilir. Bu aşama ILS'deki kalibrasyona benzemektedir. Ancak PLS'de, $\hat{t}_h$ ve konsantrasyonlar arasında her ağırlık vektörünün tahmininden sonra farklı bir denklem oluşmaktadır.

$$C_{m \times 1} = v_h \hat{t}_h + EC_{m \times 1} \quad (1.85)$$

v ise aşağıdaki denklemden bulunabilir:

$$\hat{v}_h = \hat{t}_h^T (\hat{t}_h^T \hat{t}_h)^{-1} C \quad (1.86)$$

5- Cihaz verileri ile değeri arasındaki ilişkiden ilgili yükler, yani b değeri bulunabilir. $n \times 1$ boyutundaki b vektörü yük vektörüdür.

$$\mathbf{X}_{n \times m} = \hat{\mathbf{t}}_h \hat{\mathbf{b}}_h^T + \mathbf{E}_{\mathbf{X}(n \times m)} \quad (1.87)$$

$\hat{\mathbf{t}}_h$ değeri de aşağıdaki denklemden elde edilir:

$$\hat{\mathbf{b}}_h = \mathbf{X}^T \hat{\mathbf{t}}_h (\hat{\mathbf{t}}_h^T \hat{\mathbf{t}}_h)^{-1} \quad (1.88)$$

6- Değer ve yük çarpımı; h tipi cihaz cevabının PLS'deki yaklaşık değeridir ve bu değer ile ilk cevaplar arasındaki fark minimum olmalıdır. Ayrıca, konsantrasyonun PLS yaklaşık değeri olan $\hat{v}$ ile değer çarpımıyla türün asıl konsantrasyonu arasındaki fark da en aza indirilmelidir. Aksi takdirde, spektrum ve konsantrasyon yerine fark değerleri kullanılır ve yukarıdaki aşamalar farkın en aza indirilmesine ve en iyi sayıdaki faktörün elde edilmesine kadar tekrarlanır.

$$\mathbf{E}_{\mathbf{X}(n \times m)} = \mathbf{X}_{n \times m} - \hat{\mathbf{t}}_h \hat{\mathbf{b}}_h^T \quad (1.89)$$

$$\mathbf{E}_{\mathbf{C}(n \times 1)} = \mathbf{C}_{n \times 1} - \hat{\mathbf{v}}_h \hat{\mathbf{t}}_h \quad (1.90)$$

7- Kalibrasyon aşamasında elde edilen $\hat{\mathbf{W}}$, $\hat{\mathbf{b}}$ ve $\hat{\mathbf{v}}$ değerleri, bilinmeyen örneklerin konsantrasyonunu tahmin etmek için kullanılabilir (Thomas and Haaland 1990; Haenlein and Kaplan 2004; Brereton 2013).

1.25.7. Çok değişkenli ikinci derece kalibrasyon

1.25.7.a. Çok değişkenli eğri çözünürlüğü–en küçük alternatif kareler (MCR–ALS)

Çok değişkenli eğri ayırması en küçük ardışık kareler yöntemi ilk olarak 1993 yılında Roma Tauler ve grubu tarafından ortaya çıkarıldı (kaynak (Jaumot *et al.* 2005) bilgilerine dayanarak). Çok bileşenli sistemlerin ayrılması ve toplam katkı payından bir

modelin ölçüm değişikliklerinin açıklanması, bu yöntemi oluşturan basit bileşenlerdir. Bu işlemin gerçekleştirilmesi için ikinci derece deneysel veriler gerekmektedir. Bu tip veriler çok değişkenli türe sahip bir sürecin takip edilmesiyle elde edilebilir. Bu durum ve benzer örneklerde, yapılan bütün ölçümler; bir yönde (veya sürecin gidişatı) sistem karışımlarının değişimi ve diğer yönde ise cevaplarla ilgili değişimlerin yer alacağı şekilde bir tablo veya veri matrisinde (D) organize edilebilir. İki değişim yönünün bulunması sistemi oluşturan bileşenlerin ayırt edilmesine yardımcı olmaktadır. Bu alanda, önem taşıyan nokta; sistemde bulunan her türlü, saf, ayrı ve gerçek cevabı olan yapıcı bileşen kavramının tam olarak açıklanması konusudur. Bu bileşenler; kimyasal bir bileşiğin farklı formları, konformasyonel durumlar veya örnekte bulunan bütün kirlleticilerin kısmi payını içeren profil şeklindeki kirlilik kaynağının cevabını içerebilir (Jaumot *et al.* 2005). Her çok bileşenli sistemin ayrılmasından amaç, ham ve deneysel ölçümleri yararlı bilgilere dönüştürmektir. Bu işlemle, kimyasal veri ölçümlerinin genel sonuçlarındaki değişimlere göre, karışım veya süreçte bulunan her türün dağılımına ait net bir açıklamaya ulaşmak mümkündür. Çok bileşenli sistemlerin farklı doğalarına rağmen birçok durumda onlarla ilgili deneysel ölçüm değişimleri net cevaplardan oluşan bir modelle açıklanabilir ve bu durumda yapıcı her bileşen için özel bir cümle bulunmaktadır. Her ne kadar da böyle bir modelin bulunduğunu bilsek bile, ancak mevcut her türe ait bilgiler ayrı ayrı olarak ham ölçümlerden doğrudan türetililebilir değildir (Jaumot *et al.* 2005).

Çok değişkenli eğri ayırma yöntemlerinin tamamındaki ana amaç bu sorunu bertaraf etmek ve böylece ham ölçümler kullanılarak her bileşenin katkısından doğrusal bir model oluşturmaktır. Bütün eğri ayırma yöntemleri, cihazdan alınan karışımla ilgili cevabı matematiksel yöntemlerle sistemin saf yapıcı bileşenlerinin her birine ait paylara ayırır. Bu ilk sonuçlar veri kümesinde bulunan bütün elemanlara ait ham ölçüm değerleri olmak üzere, D matrisinde düzenlenir. Ayırma yöntemleri, ilk karışımın veri matrisi D'nin iki yeni veri matrisi C ve S^T 'nin çarpım sonucuna ayırma imkânını sağlamaktadır. C matrisinin sistemde bulunan türlerin konsantrasyon profili ve S^T matrisinin de bu türlerin spektrum profili olduğunu belirtmemiz gerekir. C ve S^T matrislerinin her birinde; satır yönünde, süreçte mevcut olan n karışım veya n türe ait

net cevap profili bulunmakta ve sütun yönünde ise ilk veri matrislerine benzemektedirler. Matris şeklindeki yazımda, ayırma yöntemleri 1.91 Denklemiyle ifade edilebilir (Jaumot *et al.* 2005; Garrido *et al.* 2008; Fernández *et al.* 2012).

$$D = CS^T + E \quad (1.91)$$

Ayrırma yöntemleri diğer çeşitli problemlerin çözümünde de kullanılmışlardır. Ayrırma yöntemleriyle ilgili yapılan araştırmaların başından beri, tek veri matrisi ayrışmasının, kullanılan yöntemle bakılmadan daima belirsizlik taşıyacağı açıktır. D matrisini sonsuz sayıdaki C ve S^T matrisinin çarpımından elde edebilmek, belirsizlik demektir. Yani D matrisi çok sayıdaki C ve S^T matrisinden elde edilebilir. Bu nedenle, bu belirsizliğin varlığı özel bir cevap almayı engeller ve başka bir deyişle içlerinden sadece biri doğru olan sonsuz sayıda cevaba sahiptir (Tauler *et al.* 1995; Jaumot *et al.* 2002; Mas *et al.* 2008). Sonsuz sayıdaki cevaptan sadece gerçek olanı bulmak istersek ilk önce “neden sonsuz sayıda cevap elde ediliyor?” sorusuna cevap vermemiz gerekir. Bu sorunun cevabında; ana veri matrisinin yeniden yapılanmasının, şekil (dönme belirsizliği) veya büyüklük açısından (şiddet belirsizliği) farklı konsantrasyon profillerinin kullanılmasıyla mümkün olduğunu söylememiz gerekmektedir. Böylece şiddet belirsizliği ve dönme belirsizliği olmak üzere iki belirsizlik kaynağı mevcuttur (Jaumot and Tauler 2010). Dönme belirsizliğini açıklamak için çok değişkenli eğri ayırma yöntemleriyle ilgili ana denklem 1.92’den 1.94’e kadar olan denklemlerle gösterilebilir.

$$D = C(TT^{-1})S^T \quad (1.92)$$

$$D = (CT)(T^{-1}S^T) \quad (1.93)$$

$$D = C'S^T \quad (1.94)$$

Yukarıdaki denklemlerde T; kare, tersi alınabilen ve boyutları konsantrasyon ve spektrum matrisleriyle çarpım için uygun bir matris olabilir. $C' = CT$ ve $S'^T = T^{-1}S^T$

'dir. C' ile C ve S'^T ile S^T farklı olmalarına rağmen bunların çarpımı da CS^T 'nin cevabını vermektedir. Dönme belirsizliği ile ilgili problemlerden genel bir sonuç olarak; bütün ayırma işlemlerinin tamamında T matrisleri sayısında cevap elde edilebileceği söylenilebilir. Bu durum cevaplardan oluşan ve sonlanmayan bir kümenin oluşmasına neden olmaktadır (Abdollahi and Tauler 2011). Dönme belirsizliğinin bulunması durumunda, yani profil şekillerinin doğru ve tam olarak geri kazandırılmaları durumunda bile, ilk ayırma modelinin halen şiddet belirsizliğinin etkisinde olabileceğini belirtmek gerekir. Şiddet belirsizliği de şu şekilde ifade edilir; C matrisi sabit bir sayıyla çarpılıp ve S^T matrisi de yine aynı sayıya bölünebilir veya bunun tam tersi de gerçekleşebilir. Sonuç C ve S^T matrislerinin hiçbirinin değer açısından doğru elde edilmedikleri, ancak şekil olarak doğru edildikleri yönünde olacaktır. 1.95 Denklem ilk matristeki şiddet belirsizliğini ifade etmektedir (Tauler *et al.* 1995; Jaumot and Tauler 2010).

$$D = \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{k_i} C_i \right) (k_i S^T) \quad (1.95)$$

Yukarıdaki denklemde k_i bir skaler ve n de sistemi oluşturan elemanların sayısı ile ilgilidir. Yeni konsantrasyon profilleri C' 'lerin her biri gerçek profille aynı şekilde olmaları durumunda k_i derecesinde daha küçük olabilirler. Hâlbuki S^T de gerçek spektrumla benzerlik taşıması durumunda şiddet açısından k_i derecesinde daha büyük olabilir. Kendine özgü cevaplar oluşturmak amacıyla belirtilen belirsizliklerin meydana gelmesinin engellenmesi gerekmektedir. Bazı sınırlar uygulamak bu belirsizliklerin yok olması veya azalmasına neden olacaktır. Sonraki bölümde bu sınırlardan bazıları açıklanacaktır.

a. MCR–ALS'de kullanılan sınırlar

Her ne kadar ayırma işlemi için incelenen kimyasal sistem hakkında önceki bilgilere ihtiyaç olmasa da, mevcut olması durumunda daha çok bilgi ve veri cevapların

ayırmasında daha az belirsizlik meydana gelmesini sağlayacaktır. Bu bilgilerden yararlanmak bazı sınırlar tanıyarak mümkün olmaktadır. Her sınır kimyasal özellikler, sistemin bütününe ya da saf yapıcı bileşenlerinin bazılarına hâkim olan matematiksel ilkelere göre ifade edilir. Sınırlar matematik diline çevrilir ve iyi koşulların sonuçlarda oluşması için her tekrarda çok değişkenli eğri ayırma işlemi modele uygulanır. Sınırlar dikkatle ve tamamen ilkelere bağlı olarak kullanılmalıdır ve sadece doğruluklarından emin olduğu durumlarda kullanılmalıdır. Kesin olarak yararlı görünen sınırlar bile, parazit veya cihazdan kaynaklanan etkilere maruz kaldıklarında elde edilen sonuçlar için olumsuz etki kaynağı haline gelebilirler.

Sınırları gruplandırmada farkı yöntemler bulunmaktadır. Bunlardan en önemlisi sınırların veya verilerin yapısı, ya da uygulanış şekli esasına göre. Sınırları yapı temellerine göre; kimyasal ve matematiksel özelliklerine göre iki gruba ayırabiliriz. Uygulanış şekline göre ise; eşitlik veya eşitsizlik sınırlarına değinebiliriz. Eşitlik sınırları profilleri özel denklem durumuna yönlendirir, hâlbuki eşitsizlik sınırları profillerde özel şartların oluşmaması üzerinde vurgu yapıp profilleri özel değerlerin üzerinde veya altındaki değere dönüştürürler. Sınırların çoğu verilerin yapısına göre sınıflandırılırlar. Ancak, onları uygulanış şekillerine göre de incelemek mümkündür (Garrido *et al.* 2008).

1. Negatifsizlik Sınırı

Bu sınır gerçek değerlerin pozitifliğinden emin olduğumuz durumda uygulanabilmektedir. Belirtilen bu sınır MCR–ALS'den elde edilen profillerin negatif olamayacakları anlamındadır ve eğer, analiz yapılırken negatif sayılar elde edilirse bu sınır sonuçları zorunlu bir şekilde sıfır veya sıfırın üzerindeki değerlere dönüştürür. Örneğin, spektrum ve konsantrasyon profili spektrofotometrede negatif olamazlar. Bu sınır eşitsizlik sınırlarının bir örneğidir (de Juan and Tauler 2006).

2. Tek Tepeli Olma Sınırı

Bu sınırın uygulamasıyla profilde sadece bir tek maksim olmasına izin verilir. Bu sınır, bir kimyasal süreçte bir türün birden fazla defa maksimuma erişemeyeceğini ifade eder. Örneğin, her tür konsantrasyon kromatografisi çıkışında, sadece bir defa maksimuma ulaşır veya pH metre titrasyon süresince türlerin konsantrasyonlarının her biri için bir defa maksimuma ulaşır. Bu sınır daha çok konsantrasyon profili üzerinde uygulanabilir ve bir türün spektrumunda yaygın bir şekilde birkaç pik noktasının olmasından dolayı spektrum profili üzerinde uygulanamaz.

Yukarıda belirtilen iki sınır çoğunlukla dönme belirsizliklerini telafi etmek amacıyla kullanılırlar.

3. Kapalılık Sınırı

Bu sınır kütle korunumu sağlanan kapalı reaksiyonlar sisteminde kullanılır. Bu koşulun uygulanmasıyla reaksiyonda bulunan bütün türlerin konsantrasyonlarının toplamı sabit ve belirli bir değere eşit olmalıdır. Kapalılık sınırı eşitlik sınırlarının bir örneğidir (Jaumot *et al.* 2002; Jaumot *et al.* 2005; de Juan and Tauler 2006; Garrido *et al.* 2008).

4. Bilinen Profiller

Saf türün kaynak spektrumu veya saf türün konsantrasyon profili gibi, profiller hakkında bilinen bazı bilgileri, bir ya da daha fazla tür için hesaplama aşamalarında eşitlik sınırı olarak dahil etmek mümkündür. Bilinen profil çözüm aşamaları boyunca sabit tutulabilmektedir. Ayrıca, bilinen profilin tam olması zorunlu değildir ve bir kısmının bilinmesi bile yeterli olabilmektedir. Yani, sadece sabit ve belli kısım göz önünde bulundurulacak ve diğer kısımları hesaplamalar sırasında elde edilecektir. Bu özellik ayırma yönteminden miktar olarak yararlanmayı sağlamaktadır (Jaumot *et al.* 2002; Jaumot *et al.* 2005; de Juan and Tauler 2006; Garrido *et al.* 2008).

5. Seçicilik

Bu sınır tür ile ilgili doğru bilgilere sahip olunduğu durum içindir. Mesela bir türün konsantrasyonunun belirli bir bölge içinde belli olması veya bir türün spektrum bilgilerine sahip olduğumuz durumlar gibi. Bu sınır eşitlik sınırı olarak da bilinmektedir (Jaumot *et al.* 2002; Jaumot *et al.* 2005; de Juan and Tauler 2006; Garrido *et al.* 2008).

6. Sert Sınır

Kimyasal sınırlardaki son gelişmeler ayırma sürecinde bir fizikokimya modelinin indirilmesiyle ilgilidir. Bu doğrultuda bir kinetik veya termodinamik prosesinde mevcut olan türlerin konsantrasyon profilleri, o sürecin kimyasal kanunlarına uygun bir şekilde sahip olmalıdır. Sert ve yumuşak modelleme birleşiminden yararlanmak, yöntemlerden biriyle tek başına çözülemeyen kimyasal sistemlerin kolayca ayrılabilmesine neden olmuştur. Bu sınırın dikkatli ve hassasça kullanılması profillerdeki belirsizlikte dikkate değer bir azalmaya neden olmaktadır ve analitin denge sabitleri (katsayıları), hız sabitleri (katsayıları) ve bütün konsantrasyonu gibi kaliteli fizikokimya bilgilerinin elde edilebilmesini sağlamaktadır (Jaumot *et al.* 2002; Jaumot *et al.* 2005; de Juan and Tauler 2006; Garrido *et al.* 2008).

1.25.7.b. MCR–ALS'nin uygulama aşamaları

MCR–ALS yöntemi spektrum ve konsantrasyon profillerini bulmak için ard arda yapılan tekrarlardan faydalanır. Bu yöntemde C ve S^T matrislerinin hiçbirisi diğerine göre öncelik taşımaz ve her ikisi de optimum şekilde tekrarlanır. MCR–ALS'de çalışma yöntemi aşağıdaki yöntemlerden oluşmaktadır.

1- D matrisinde bulunan tür sayısını belirleme,

Tür sayılarını doğru şekilde belirlemek MCR–ALS'nin en temel ve önemli aşamalarından biridir. Matrisin derecesini bulduktan sonra verilerin yeniden yapılanmalarına geçilir. Veri matrisinde paraziti azaltma bu işlemin olumlu noktasıdır. 1.96 Denklemi bu aşamadan sonra veri matrisinin yeniden yapılandırılmasını göstermektedir.

$$D = CS^T + E \Rightarrow \hat{D} = CS^T \quad (1.96)$$

2- Konsantrasyon profili gibi profillerle ilgili ilk tahmini oluşturmak,

Genellikle konsantrasyon veya spektrum profillerden bir başlangıç tahmini oluşturulur. Bu tahmin gelişen faktör analizi (EFA) ve SIMPLISMA gibi birçok yöntemle oluşturulabilir. Başlangıç tahmini doğruya ne kadar daha yakın olursa daha az tekrarlamayla cevap alma ihtimali o derece artacaktır. Bu nedenle bu aşama da MCR–ALS'nin önemli aşamalarından biridir (Jaumot *et al.* 2002; Jaumot *et al.* 2005; de Juan and Tauler 2006; Garrido *et al.* 2008).

3- C 'den elde edilen tahminle S^T matrisini hesaplamak,

S^T 'yi elde ettikten sonra incelenen konuya göre belirtilen matrise bazı sınırlar uygulanır ve yeni bir S^T elde edilir. 1.97 Denklemi elde edilen S^T matrisini gösterir. Bu denklemde C^+ matrisi, C 'nin tersine benzer bir matristir.

$$S = C^+ \hat{D} + E \quad (1.97)$$

4- C matrisinin üçüncü aşamadaki elde edilen S^T matrisinden hesaplanması,

Üçüncü aşamada elde edilen S^T matrisini kullanarak C matrisinin hesaplanmasına geçilir. C matrisinin elde edilmesinden sonra uygulanabilir bazı sınırlar uygulanır ve

yeni bir C elde edilir. 1.98 Denklemi elde edilen bu C matrisini göstermektedir. Bu denklemde C^+ matrisi, C 'nin tersine benzer bir matristir.

$$C = \hat{D}S^+ \quad (1.98)$$

5- $\hat{D}$ veri matrisinin yeniden yapılandırılması,

Sırasıyla, üçüncü ve dördüncü aşamalarda elde edilen (C) konsantrasyon matrisi ile (S^T) spektrum matrisinin çarpımından yeniden yapılandırılmış veri matrisi elde edilir.

6- Üçüncü aşamaya geri dönme ve yakınsamaya varana kadar sonraki aşamaların tekrar edilmesi.

Belirtilen aşamalara sistemin yakınsamaya varmasına kadar devam edilir. Her tekrarda, eski $\hat{D}$ ve yeni $\hat{D}$ arasındaki toplam farkın karesi sistemin uygunsuz olmasının bir oranı olarak 1.99 Denklemiyle hesaplanır.

$$RSS = \sum (D_{\text{eski}} - D_{\text{yeni}})^2 \quad (1.99)$$

Bu denklemde RSS kalıntı kareler toplamıdır. RSS'i minimuma düşüren tekrarda veya sistemin uygunsuz olacak tanımlanan belirli değerinden daha küçük bir değer alması durumunda, "Sistem yakınsamaya ulaştı" denilmektedir. Bu şartlarda tekrarlama durdurulur ve böylece türlerin spektrum ve konsantrasyon profilleri elde edilir (Jaumot *et al.* 2002; Jaumot *et al.* 2005; de Juan and Tauler 2006; Garrido *et al.* 2008).

1.24.7.c. MCR–ALS Yöntemini Uygulamanın Zorlukları

MCR–ALS'yi uygulamanın zorluklarından biri; kimyasal sistemde mevcut olan bütün türlerin sayısını tam olarak belirlemenin zor olmasıdır. Başka bir deyişle süreçteki türler

doğru bir şekilde bulunamazsa bir sonraki aşamanın uygulanmasında sorunla karşılaşılır. Bu nedenle matris derecesinin eksik olma sorunu MCR–ALS'deki en önemli sorundur. Matris derecesinin eksikliklerinden biri kapalı olma derecesinin eksikliği başlığı altındadır. Bu durumda türlerin konsantrasyon profili birbirlerinin lineer birleşimidir ve burada verilen çözüm yollarından biri standart matris karışımların matrisiyle birleştirmektir. Yapılan bu çalışmada kemometrinin alt yöntemlerinden biri olan deney tasarımı yönteminin kullanılmış olması nedeniyle, ileride bu yöntemin esaslarının tam olarak açıklanacaktır.

1.25.8. Deney tasarımı ve cevap yüzey yöntemi (RSM) kullanılarak modelleme

RSM; birkaç bağımsız değişkenin etkisinde olan problemlerin çözümü için kullanılan bağımlı değişkenlerin sayısını optimum düzeye getiren bir tasarımı gerçekleştirmek için matematik ve istatistiksel tekniklerden yararlanan bir yöntemdir. Bu yöntem ilk olarak Box ve Wilson tarafından geliştirilmiştir. RSM'nde kullanılan en eksiksiz model tam kare (Quadratic Full) modelidir. Bu modelde bütün faktörlerin karşılıklı etkileri, ayrıca karelerin de dikkate alınmasıyla sistemde çarpıklık olup olmadığını anlayabilme ve onların çözümünü sağlayabilme kapasitesine sahiptir.

Belirtilen konulara ek olarak bu planın diğer yönleri de aşağıdakilerden ibarettir (Myers *et al.* 2009):

- 1- Modelin yeterliği, uygun olup olmadığını inceleme imkânı,
- 2- Bloklarda deney uygulama imkânı,
- 3- Mutlak hatanın tahmininin belirlenmesi,
- 4- Çok fazla uygulama ya da deneye gerek kalmaması,
- 5- Çok fazla sayıda bağımsız değişken düzeylerine ihtiyaç duyulmaması,
- 6- İncelenen bölgenin tamamında noktaların makul dağılımlarına dikkat ederek bütün süreçle ilgili bilgi elde etmek.

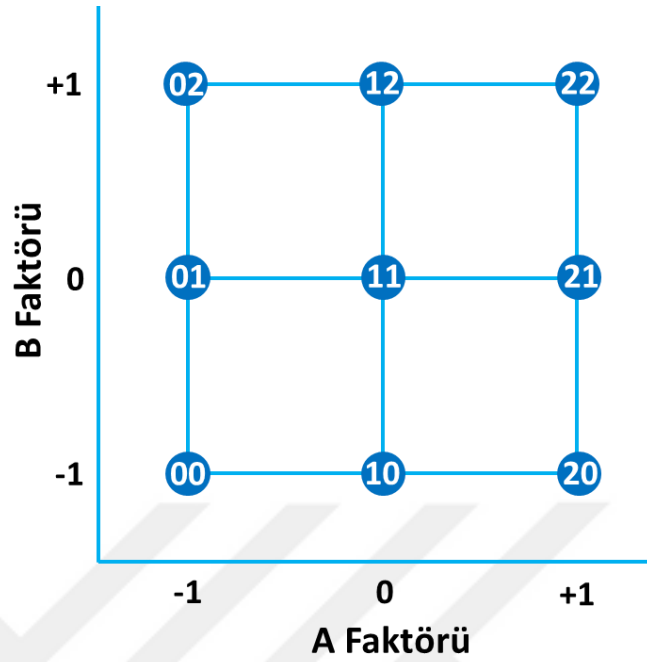
Devamında cevap yüzey tasarımı tam olarak açıklayacağız. Bu işlemde seviyeleri

birbirlerinden ayırt edebilme amacıyla (-1) , (0) ve $(+1)$ kodları kullanılır. Yapılan deneyler standart derece yardımıyla birbirlerinden ayrılabilir. Standart derecenin yazılmasında tam sayılar kullanılır. Örneğin, 000 bileşimi her üç faktörü minimum seviyede olan bir deneyin ifadesidir. $k = 3$ (bütün faktörler) olduğunda sırada $3^2 = 9$ deney yapılmalı ve standart derecesi de; 0, 1 ve 2 seviyeleri için sırasıyla, birer tekrarla çizelgenin satırlarında bütün boşluklarının doldurulması için yazılır. Ardından, sıfır sayısı ilk $3^1 = 3$ satırda, bir sayısı ikinci $3^1 = 3$ ve iki sayısı da çizelgenin üçüncü $3^1 = 3$ satırına eklenir. Bu standart derecesinin yazılış sırası Çizelge 1.15'te gösterilmiştir. Bu standart derecesini kullanarak deneyin şartları; 00 testinin, A ve B faktörleri en düşük seviyede $(-1, -1)$ olan deneyle ilgili olduğu şeklinde belirlenebilir (Khuri and Cornell 1996; Myers *et al.* 2009).

Çizelge 1.15. Yapılan deneylerin standart derecesinin yazılma sırası (Khuri and Cornell 1996; Myers *et al.* 2009)

Standart derece	Deneyin kodlanmış şartları	
Deneyler	A faktörü	B faktörü
00	-1	-1
10	0	-1
20	1	-1
01	-1	0
11	0	0
21	1	0
02	-1	1
12	0	1
22	1	1

Bu planlar aşağıdaki şekille gösterilebilir. Şekil 1.24'te $3^2 = 9$ planın ilgili kodlarıyla birlikte getirilmiştir.



Şekil 1.24. A ve B faktörleri için cevap yüzey tasarımı

3^k ve 2^k planları arasındaki farkın, deney koşullarının kare veya küpün köşelerinde ya da onların merkezinde bulunması açıktır. Böylece, y_{02} , A faktörünün minimum seviyede ve B faktörünün maksimum seviyede yer aldığı test cevabının ifadesidir (Khuri 2006; Myers *et al.* 2009).

1.25.8.a. Cevap yüzey modelleri

1. Model Analizi

Deney tasarımı ve elde edilen cevapların kaydedilmesinden sonra elde ettiğimiz sonuçları analiz edebilmeliyiz. Bu amaçla bu bölümde en küçük kareler yöntemini ve modelin uygunluğunu incelemek amacıyla gerekli özellikleri tekrar gözden geçireceğiz.

Cevabın bağımlı değişkeni, 1.100 Denklemiyle gösterilebilen ve deney tasarımında incelenen k faktörünün bir fonksiyonudur.

$$\begin{aligned}
y_1 &= m_{11}X_1 + m_{12}X_2 + \dots + m_{1k}X_k \\
y_2 &= m_{21}X_1 + m_{22}X_2 + \dots + m_{2k}X_k \\
&\vdots \\
y_N &= m_{N1}X_1 + m_{N2}X_2 + \dots + m_{Nk}X_k
\end{aligned} \tag{1.100}$$

Ya da genel olarak $y = \beta X + \varepsilon$ ve burada amaç ε değerini minimuma getirecek β katsayılarını bulmaktır. Bu katsayıları bulmak için matris yöntemi kullanılır;

$$y_u = \beta_0 + \beta_1 X_{u1} + \beta_2 X_{u2} + \dots + \beta_k X_{uk} + \varepsilon_u \quad u = 1, 2, \dots, N \tag{1.101}$$

y_u : u. sıradaki deneyde görünen cevap X_{ui} : i faktörünün u. deneydeki seviyesi

β_0 ve ... ve β_k : Modelin belirsiz katsayıları ε_u : y_u 'daki rastgele hata

$$X'Xb = X'y \tag{1.102}$$

Böylece β parametrelerinin b en küçük kareler tahmini buna eşittir;

$$y = (X'X)^{-1} X'y \tag{1.103}$$

2. Varyans Çizelgesinin Analizi

Model katsayılarının bulunmasından sonra veriler analiz edilir. Verilerden oluşan kümenin genel değişimleri, genel kareler toplamı (SST) olarak adlandırılır. SST görülen cevapların farklarının karelerinin toplamına eşittir ve serbestlik derecesi (N-1) olan ortalama bir değerdir.

$$SST = \sum_{u=1}^N (y_u - \bar{y})^2 \quad \bar{y} = (y_1 + y_2 + \dots + y_N) / N \tag{1.104}$$

SST, aşağıda ilişkileri ifade edilen regresyon kareler toplamı (SSR) ve hata kareler toplamı (SSE) olmak üzere iki bileşenden oluşmuştur (Khuri 2006; Myers *et al.* 2009);

$$SSR = \sum_{u=1}^N (\hat{y}(x_u) - \bar{y})^2 \quad (1.105)$$

$$SSE = \sum_{u=1}^N (y_u - \hat{y}(x_u))^2 \quad (1.106)$$

Bu denklemlerin serbestlik dereceleri $(p-1)$ ve $(N-1)$ şeklindedir. Modelin anlamlı olup olmadığını inceleyen ve yaygın olarak kullanılan test, H_0 sıfır hipotez testidir. Bu, $i = 0$ dışında β_i 'nin bütün değerlerinin sıfıra eşit olduğu anlamına gelir. Diğer varsayım (H_a) ise β_0 dışında β_i 'nin değerlerinden en az birinin sıfırdan farklı olmasıdır. Normal hata varsayımıyla, yukarıdaki varsayımlar 1.107 Denklemi haline gelmektedir.

$$F = \frac{\text{Regresyon kareler toplamı}}{\text{Hata kareler toplamı}} = \frac{\frac{SSR}{p-1}}{\frac{SSE}{N-p}} \quad (1.107)$$

Bu testin ikinci aşaması $(F_{\alpha}, p-1, N-p)$ ile bulunan sayının çizelgelerdeki karşılaştırılmasıdır. F 'nin yukarıdaki denklemde değerinin tablodan fazla olması halinde, sıfır hipotez varsayımı α seviyesinde reddedilip geçersiz olmaktadır ve anlamlı model tarafından hesaplanan fark, açıklanmayan modelden daha fazla olduğu anlamına gelmektedir. F testi ile temel olarak kullanılan testlerden biri de aşağıdaki katsayıdır:

$$R^2 = \frac{SSR}{SST} \quad (1.108)$$

R^2 , y_u 'nun model tarafından uygun hale getirilmiş genel değişimlerinin bir bileşenidir ve genellikle yüzde (%) şeklinde ifade edilir. Bu alanda başka bir istatistiksel denklem

de kullanılmaktadır. Düzeltilmiş istatistik R^2 olarak adlandırılan bu denklem aşağıdaki şekilde ifade edilir (Khuri 2006; Myers *et al.* 2009);

$$R_A^2 = 1 - \frac{SSE/(N-p)}{SST/(N-1)} = 1 - (1 - R^2) \left(\frac{N-1}{N-p} \right) \quad (1.109)$$

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Su ve Atık Suyun Arıtımı İçin Ozonlama ve İleri Oksidasyon İşlemi

Ozonlama ve İOP, su ve atık sulardaki geniş bir aralıkta organik kirleticileri yok etmek ve oksitlemek için son zamanlarda ortaya çıkmış önemli bir teknoloji sınıfıdır. (Legrini *et al.* 1993; Alvares *et al.* 2001; Zhou and Smith 2001; Oppenländer 2003). İOP, kimyasal reaktiflerin (ör. ozon (O_3)), hidrojen peroksit (H_2O_2), geçiş metalleri ve metal oksitler) ve yardımcı enerji kaynakları (ör. ultraviyole görünür (UV-vis) radyasyon, elektronik akım, γ -radyasyon ve ultrason) kombinasyonlarının katıldığı çeşitli radikalik reaksiyonlarla karakterize edilirler. İOP için, O_3/H_2O_2 , UV/ O_3 , UV/ H_2O_2 , UV/ O_3/H_2O_2 , Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2), foto-Fenton ve elektro-Fenton, şelatlayıcı reaktif destekli Fenton/foto-Fenton, titanyum dioksit kullanarak heterojen fotooksidasyon (UV/ TiO_2), γ -radyoliz, ve sonoliz gibi örnekler sıralanabilir (Oppenländer 2003). İOP'nde süperoksit radikal anyonu ($O_2^{\bullet-}$); hidroperoksil radikalleri ($HO_2^{\bullet}$); triplet oksijen (3O_2), ve organik peroksil radikalleri ($R-O-O^{\bullet}$) gibi diğer radikal ve aktif oksijen türleri de mevcut olmakla birlikte asıl oksitleyici olan tür hidroksil radikalleri ($^{\bullet}OH$)'dir (Oppenländer 2003). Su ve atık suların ozonla arıtımında moleküler ozon ve hidroksil radikalleri ilgilidirler. pH>8'de yapılan ozonlama işlemleri hidroksil radikallerinin üretimi bu şartlarda arttığı için İOP olarak kabul edilir (Beltran 2003). Moleküler ozon ve hidroksil radikallerinin oksidasyon potansiyelleri sırasıyla, 2.07 ve 2.80 V olup onların çok güçlü yükseltgeyici olduklarını ortaya koymaktadır (Legrini *et al.* 1993). Moleküler ozon reaksiyonları karbon-karbon çift bağları, aromatik halkalar ve kükürt, fosfor, azot ve oksijen atomları bulunan fonksiyonel grupları içeren nükleofilik kısma sahip organik moleküllerle seçimli olarak gerçekleşir. Oysa hidroksil radikallerinin reaksiyonları farklı organik ve inorganik bileşiklere karşı hidrojen koparma, radikal-radikal reaksiyonları, elektrofilik katılma ve elektron transfer reaksiyonları ve son olarak organik bileşiklerin tamamen mineralleşmesi üzerinden gerçekleşirler (Legrini *et al.* 1993; Oppenländer 2003). Ozonlama ve İOP özellikle organik kirleticileri ve diğer endüstriyel atık suları içeren belediye ve endüstriyel atık sular için uygundur (Legrini *et*

al. 1993; Alvares *et al.* 2001). Ayrıca, ozonlamayla arıtım patojenik mikroorganizmaların azaltılması için de kullanılır (ör. dezenfeksiyon) (Loeb 2009). Bu işlemlerin bazı avantajları organik kirleticilerin tam mineralleşmesi, daha az zararlı ve daha fazla biyolojik olarak parçalanabilir yan ürünler ve inişli çıkışlı akış hızları ve bileşimleri idare edebilme yeteneğidir (Zhou and Smith 2001). İOP performansı suyun pH ve sıcaklığından etkilendiği gibi aynı zamanda, doğal organik maddeler, çözünmüş ve süspansiyon haldeki katı maddeler ve alkalite gibi su ve atık su bileşenlerinin varlığından etkilenir (Oppenländer 2003). Örneğin, ortamın renkli olması ve süspansiyon katılar ışık saçılması ve absorpsiyonu sonucu fotokimyasal reaksiyonları engelleyebilir ve UV/O₃, UV/H₂O₂, foto-Fenton ve UV/TiO₂ prosesleri gibi fotokimyasal İOP'nin performansını düşürebilir. Doğal organik bileşikler kadar karbonat, bikarbonat ve klorür iyonlarının da radikal inhibitörü olarak etki ettikleri bilinmektedir. Bu bileşikler hedef kirleticilerle hidroksil radikalleri için yarışma halinde olduklarından, gerekli oksitleyici ihtiyacını artırırlar ve prosesin verimini düşürürler. Ayrıca, İOP'nin genel performansı değerlendirildiğinde enerji ihtiyacı kadar materyal ve ekipmanın maliyetinin de dikkate alınması zorunludur (Legrini *et al.* 1993; Oppenländer 2003).

2.2. Sulu Çözeltilerdeki Farmasötik Maddelerin Ozonlama ve İOP İle Bozunması

Su ve atık sularındaki farmasötik maddeler gibi dirençli organik bileşiklerin bozunması ozonlama veya İOP'ni kullanarak sağlanabilir. Bu arıtım prosesleri bu tip kirleticileri ya mineralize etmek suretiyle uzaklaştırır ya da onları sucul çevre ve insan sağlığı için daha az zararlı ürünlere dönüştürür. Organik bileşiklerin kısmen parçalanması genel olarak onların biyolojik olarak parçalanabilirliği artırır (Alvares *et al.* 2001). İkinci yaklaşım aynı zamanda aktif çamur gibi biyolojik işlem öncesinde ilaç içeren atık suların ön işlemi olarak kullanılabilir. Ancak bu yaklaşım çoğunlukla belediye atık suları gibi diğer organik maddelerin de yoğun olduğu durumlarda uygun olmayabilir. Çünkü bu durumda hedef kirletici bileşiklerin etkin şekilde bozunması için yükseltgeyici maddelerin aşırısı gerekebilir. Nitekim, Larsen ve grubu tarafından önerilen (Larsen *et al.* 2004) bir idrar ayırımı söz konusu olmadığı sürece biyolojik bir işlem sonrasında üçüncü bir işlem olarak ozonlama veya bir İOP uygulanması çok daha

uygun olacaktır. Bu durumda, arıtım düzeyi işlem görmüş suyun ulaşacağı hedefe bağlıdır. Eğer bu su yüzey sularına boşaltılacaksa sucul zehirli maddelerin uzaklaştırılması ve biyolojik olarak parçalanabilirliğinin biraz daha iyileştirilmesi gerekse de kısmi bir ön işlem yeterli olabilir. Ancak eğer bu su yarı kurak bölgelerde içme suyu olarak kullanılacaksa o zaman farmasötiklerin tamamen uzaklaştırılması veya parçalanarak yok edilmesi arzu edilebilir. Ozonlama uygulamaları ön oksidasyon ve/veya dezenfeksiyon adımlarının bir parçası olarak su arıtımına uygulanabilir (Ikehata *et al.* 2006). Farmasötik üretim/formülasyon tesisleri ve hastane atık sularından gelen atık sular pH ayarlaması gibi uygun bir ön işlemle evsel atık sularına benzer şekilde arıtılabilir. Farmasötik bileşikler gibi organik bileşikler ozonlama veya ileri oksidasyon esnasında bir seri oksidasyona ve kendiliğinden dönüşümlere maruz kalır. Başka bir deyişle, primer bozunma ürünleri çoğunlukla uzun süreli arıtımda ileri bir bozunmaya uğrar. Bazı durumlarda, temel farmasötik bileşiklerin yok olması başarılı bir arıtım olarak kabul edilemez, çünkü bozunma ürünleri ana bileşik olarak biyolojik aktif olabilir. Ayrıca, TOK, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), çözünmüş organik karbon (ÇOK), adsorplanabilir organik halojenler (AOX), ve aromatiklik gibi bazı geleneksel su kalite parametreleri, sürecin verimini değerlendirmek için kullanılabilir; ancak, bozunma ürünlerinin kimliği ve arıtılmış suyun güvenilirliği konusunda doğrudan bilgi vermezler. Sonuç olarak, son çalışmalarda kütle spektrometresi (MS) ile birlikte, gaz kromatografisi (GC) ya da sıvı kromatografisi (LC) kullanan analiz yöntemi, farmasötik bileşikler ve bunların bozunma ürünlerinin (yan ürün) analizinde giderek daha yaygın şekilde kullanılmakta ve değer kazanmaktadır (Ternes 2001; Dębska *et al.* 2004). Bazı durumlarda, bir farmasötik bileşik ve yükseltgeyici arasındaki reaksiyon için hız sabitleri (yani, molekül ozon ve hidroksil radikalleri) belirlenmektedir. Bu hız sabitleri ozonlama ve İOP'ne karşı bileşiklerin reaktivitesini gösterir ve arıtım prosesini modellemek için yararlı olabilir (Beltran 2003; Oppenländer 2003). Ayrıca, UV-vis bölge ışını içeren İOP esnasında moleküler ozon ve hidroksil radikal reaksiyonları ile farmasötik bileşiklerin bozunmasına direk fotolizin de katkısı bulunmaktadır. Böyle bir durumda direk fotolizin kuantum miktarı (F), adsorplanan foton miktarı başına tüketilen reaktant miktarıyla belirlenir. Reaksiyonların bu üç tipi su ve atık su bileşenleri ve pH'nın varlığında kullanılan İOP kombinasyonuna bağlı olarak bir arada ve yarışmalı olarak meydana gelebilir.

İOP ile ilaçların atık sulardan uzaklaştırılması son yıllarda geniş ölçüde kullanılmaktadır. Bunlardan fotokataliz ve fotokatalitik ozonlama gelecek vadeden proseslerdir. Bu yöntemi kullanarak ilaç giderimi üzerine yapılmış çok sayıda çalışma literatürde mevcuttur. Bunlardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Penisilin G ve VK, amoksisilin ve sultamisilin içeren dört penisilin-tip β -Laktam antibiyotiklerinin birini içeren değişik penisilin formülasyon atıklarının ozonlama ve ileri oksidasyon işlemi, bu atık suların biyoparçalanabilirliğini iyileştirmek için yaygın şekilde çalışılmıştır. Akme Mehmet Balcıoğlu ve Ötker (Akme Mehmet Balcıoğlu and Ötker 2003) sentetik penisilin VK formülasyonu için atık suya ozonlama uyguladılar. 2.96 g L⁻¹'lik ozon miktarı ile pH 7 veya 11'de 20°C'deki 1 saat'lik ozonlama sonucunda, başlangıç KOİ (450 mg L⁻¹), TOK (162 mg L⁻¹), ve aromatikliğin (0.456; 254 nm'de absorbans) sırasıyla, %70, %40 ve %30 oranında uzaklaştırıldığını buldular. Penisilin çözeltisinin biyo bozunurluğu 5 günlük biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ₅) ve KOİ oranıyla ölçüldü ve ozonlama ile sıfırdan 2.5'e dikkate değer ölçüde iyileştiği görüldü. Düşük pH'da KOİ gideriminin düşük olması hidroksil radikal reaksiyonlarının önemini göstermektedir. 20 mM H₂O₂ ilavesi (O₃: H₂O₂ molar oranı = 3.08:1), pH 7'de KOİ giderimini %95'te getirdi. Amoksisilin trihidrat ve klavulanik asit içeren ve bir β -laktamaz inhibitörü olan penisilin formülasyonundaki yıkama suyu İOP'nin bir serisinin uygulanabilirliği için test edildi (Arslan-Alaton and Dogruel 2004). Atık suyu katkı maddeleri, tampon ve aromaları da içermektedir. Bu aktif ve atıl maddelerin konsantrasyonları bilinmiyordu ([TOK]₀ = 920 mg L⁻¹, [KOİ]₀ = 1395 mg L⁻¹, alkalinite = 85 mg CaCO₃ L⁻¹, pH 6.95). Test edilen İOP arasında pH 11.5'teki ozonlama ve foto-Fenton ve foto-Fenton benzeri proseslerin UV/H₂O₂, Fenton ve Fenton benzeri proseslerden daha ümit verici olduğunu buldular. Bu İOP'ne ilaveten Arslan-Alaton ve Doğruel direk fotoliz de çalıştılar (Arslan-Alaton and Dogruel 2004) fakat gerçekte etkin olmadığını buldular. 2.76 g L⁻¹'lik ozon miktarıyla 1 saat'lik ozonlama süresinde ve pH 11.5'te (başlangıç değeri) KOİ %50 ve TOK, %52 oranında azaldı. Ozonlama sırasında organik asitlerin oluşmasından dolayı pH değeri dikkate değer ölçüde azaldı. Bu daha sonraki KOİ giderimini inhibe etti. Ozonlamayla KOİ giderimi fosfat tampon kullanarak pH 11.5'te %49'dan %86'ya kadar artırıldı. Foto-

Fenton ve Fenton benzeri prosesler [2 mM Fe^{2+} veya Fe^{3+} , 20 mM H_2O_2 , 21 W civa basıncı Hg–lambası, $\lambda = 253.7 \text{ nm}$ ($1.73 \times 10^{-4} \text{ Einstein L}^{-1} \text{ s}^{-1}$)] KOİ ve TOK gideriminde eşit etkiye sahipti. Sırasıyla, %56 ve %66 KOİ giderimi ile %51 ve %42 TOK giderimi gerçekleşti. 400 mg L^{-1} amoksisilin tam dönüşümü pH 11.5'te ozonlama ile ve foto–Fenton prosesi ile gerçekleşti (Arslan-Alaton and Dogruel 2004). Penisilin formülasyonu (amoksisilin + klavulanik asit) atık suyun biyobozunurluğu ozonlamayla $\text{BOI}_5/\text{KOİ}$ oranına dayalı olarak 0'dan 0.08'e hafifçe iyileşti (Arslan-Alaton and Dogruel 2004). Arslan-Alaton ve grubu (Alaton *et al.* 2004) aktif içerik olarak amoksisilin + klavulanik asit içeren benzer formülasyondaki atık suyun ($[\text{KOİ}]_0 = 830 \text{ mg L}^{-1}$) biyobozunurluğunu iyileştirmek için ozonlama ile $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ proseslerini kullandılar. Optimize şartlar altında atık su bozunabilirliği 1 saat'lık süre içinde ozonlama ile (2.5 g L^{-1} uygulanan O_3 , pH 12) 0'dan 0.37'ye ve $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ prosesi ile [2.5 g L^{-1} uygulanan O_3 (1.34 g L^{-1} tüketilen) ve 2 mM H_2O_2 , pH 10.5] ile 0'dan 0.45'e iyileşti. Kimyasal ön oksidasyon ve biyolojik arıtım [$0.23 \text{ mg KOİ}/(\text{mg çözelti süspanse katılar} \times \text{gün})$] optimize ozonlama ve $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ prosesleriyle %82 ve %72 KOİ giderimi verdi (Alaton *et al.* 2004). Benzer ozonlama–biyolojik arıtım çalışması penisilin tipi antibiyotiklerin farklı bir tipi sultamisilin üzerine rapor edildi (Cokgor *et al.* 2004). Prokain penisilin G, bir lokal anestezi ajanı gibi penisilin formülasyonunun diğer tiplerinin arıtımı ile ilgili çalışmaların bir serisi ozonlama ve foto–Fenton benzeri proseslerle çalışılmıştır. Sentetik atık sularındaki bu penisilin formülasyonunun bozunması her iki durumda KOİ ve TOK azalmasıyla belirlenmiştir. Arslan–Alaton ve Çağlayan (Arslan-Alaton and Caglayan 2005) pH'nın 7'den 12'ye artmasıyla KOİ gideriminin arttığını ve penisilin G–prokain formülasyonunun bozunmasında hidroksil radikal reaksiyonlarının önemli katkısını ortaya koymaktadır. Ozon absorpsiyon verimi yüksek pH değerinde de arttı. pH 12'de 1.8 g L^{-1} 'lik ozon dozu ile 1 saat içinde başlangıç KOİ (= 600 mg L^{-1}) ve TOK (= 226 mg L^{-1}) değerinin yaklaşık %50'si azaldı. Ozonlamayla penisilin formülasyonundan KOİ giderimi için ikinci derece hız sabitleri pH 3 ve 7'de sırasıyla, 0.042 ve 0.67 $\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak tayin edildi (Arslan-Alaton and Caglayan 2005).

Arslan-Alaton ve Gurses (Arslan-Alaton and Gurses 2004) penisilin G-prokain formülasyonunun arıtımı için 300–370 nm aralığında 1.7×10^{-3} Einstein dk⁻¹ ışık akısıyla özel olarak 125 W siyah ışık yayan UVA kullanarak foto-Fenton prosesi uyguladılar. Optimum şartlar altında ($[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1.5$ mM, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 25$ mM, pH 3) foto-Fenton prosesi ile 30 dk'lık süre sonunda %56 ve %42 oranında KOİ ve TOK giderdiler. UVA ışıması olmaksızın Fenton benzeri arıtımının penisilin formülasyonundan KOİ gideriminde daha az etkin olduğunu ve ne tek başına UVA ışıması, UVA ile demir(III) iyonu ve ne de UVA/H₂O₂ prosesinin etkin olmadığını ortaya koydular (Arslan-Alaton and Gurses 2004). Penisilin G prokain formülasyonunun biyobozunurluğu 0.25'ten 0.45'e iyileşirken akut zehirlilik (*Daphnia magna* ölüm oranı ile tanımlandı) daha önce sözü edilen foto-Fenton benzeri arıtımla 30 dk sonra dikkate değer ölçüde azaldı (Arslan-Alaton and Gurses 2004).

Andreozzi ve grubu (Andreozzi *et al.* 2005) ozonlamayla amoksisilin bozunma yolunu ve kinetiğini incelediler. Amoksisilin ile moleküler ozon arasındaki reaksiyon hızının pH'ya şiddetle bağlı olduğunu buldular: pH 2.5'te 4×10^3 M⁻¹ s⁻¹ iken pH 7'de 6×10^6 M⁻¹ s⁻¹'ye arttı. Amoksisilinle hidroksil radikal reaksiyonu için UV/H₂O₂ prosesi kullanarak pH 5.5'te ikinci derece hız sabiti 3.93×10^9 M⁻¹ s⁻¹ olarak hesaplandı (Andreozzi *et al.* 2005). Fenol halkasının hidroksilasyonu doğrulandıysa da amoksisilin moleküllerinin moleküler ozonla S-oksidasyonu için bir kanıt bulunamamıştır. Muhtemelen inhibitör olarak 2-metil-2-propanol'un kullanıldığı sistemde hidroksil radikalleri yok iken kısa reaksiyon süresinden (4 dk'ya kadar) dolayı daha başka bozunma kaydedilmedi.

Trovó ve grubu (Trovó *et al.* 2011), saf amoksisilin çözeltileri ($C_0 = 50$ mg L⁻¹) üzerinde simüle güneş ışınları altında foto-Fenton prosesi kullanarak demir türlerinin (FeSO₄ veya Ferrioksalat (FeO_x)) etkisini, üretilen ara ve yan ürünleri ve *Daphnia magna* için zehirlilik olarak rapor ettiler. Her iki demir tuzu da hızlı amoksisilin giderimi (FeSO₄ ve FeO_x için sırasıyla, 5 ve 15 dk) ile sonuçlandı. Oksalat daima zararlı toksiklik sergiledi, FeSO₄'ın kullanımı bunu 90 dk sonra %53'lük orijinal TOK giderimiyle %65'ten %5'e azalttı. 240 dk sonra kalan TOK'un %100 amonyum olarak

atıldığı için artık azot içermediği görüldü fakat kükürt içeriği ile ilgili herhangi bir bilgi yoktu. 240 dk'dan sonra TOK kalıntısı artık azot içermiyordu. Çünkü %100'ü başlıca azot olarak serbest kalmıştı, oysa kükürt içeriği hakkında herhangi bir bilgi yoktu. Demir kaynağından etkilenecek azalan kısa zincirli karboksilat anyonları arıtım prosesinin zehirlenmesinden sorumlu olan yüksek performanslı sıvı kromatografisi–uçuş zamanlı elektrosprey (HPLC–ESI–TOF) ile ara ürün olarak tayin edildiler.

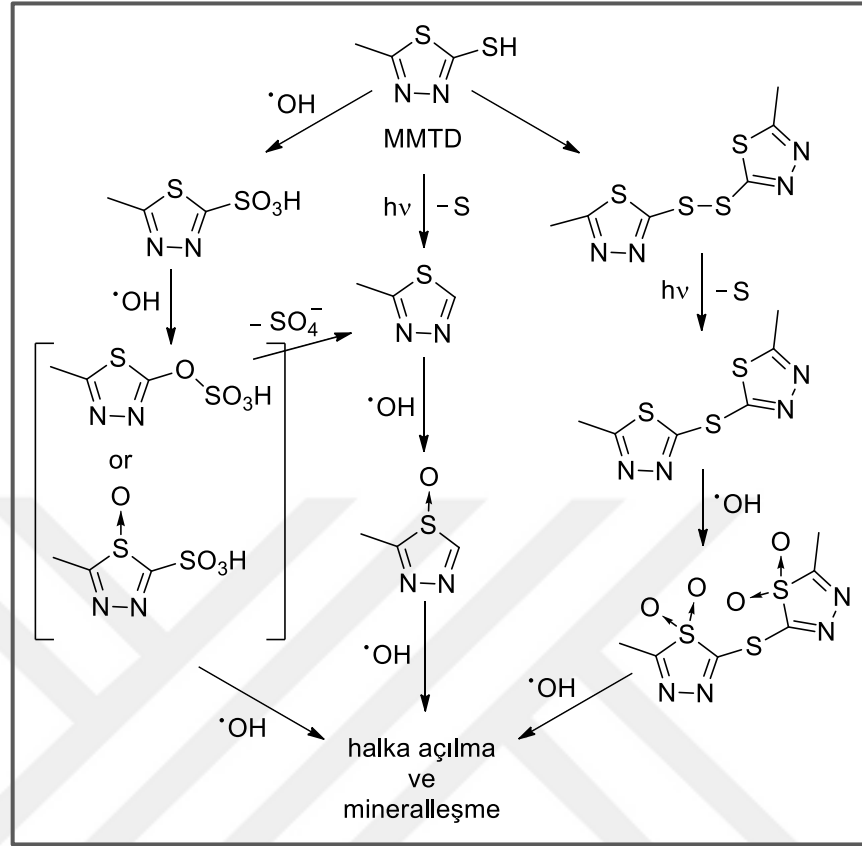
Ay ve Kargı (Ay and Kargı 2010; Ay and Kargı 2011) saf amoksisilinin sulu çözeltilerinin ileri oksidasyonunu Fenton ve foto–Fenton arıtım yöntemlerini kullanarak karşılaştırdılar. $H_2O_2/Fe/AMX$ oranı istatistiksel deneysel dizayn aracılığıyla çalıştılar. AMX'in tamamen giderimi için optimum oranların Fenton ve foto–Fenton prosesleri için sırasıyla, 255/25/105 mg L^{-1} ve 100/40/105 mg L^{-1} olduğunu buldular. Fakat ikinci prosesle TOK giderimi (%53) ilkinin göre (%37) daha fazla oldu.

Bir sefalosporin tipi β -laktam antibiyotik olan sefradinin bozunması fotokatalizör olarak immobilize titan dioksit kullanılarak çalışıldı (Fan *et al.* 2002). 0.2 mM (70 mg L^{-1}) sefradinin tamama yakın dönüşümü 30 W UV lambası ($\lambda = 253$ nm) kullanılarak UV/ TiO_2 prosesi ile bilinmeyen pH'da 2 saat içinde sürekli havalandırmayla gerçekleşti. Aromatik halka, amino ve karboksil gruplarının dekompozisyonu UV ve IR spektroskopisi kullanılarak doğrulandı. Sisteme hidrojen peroksitin ilavesi (1–5 g L^{-1}) tahminen hidrojen peroksitin fotodekompozisyonu ile artan hidroksil radikali üretiminden dolayı sefradin bozunmasını hızlandırdı (Fan *et al.* 2002). Bu çalışmada bozunma yan ürünleri belirlenmedi.

Penisilin VK durumuna benzer şekilde, seftriakson içeren bir tamponlu sentetik atık su ozonlama ile arıtıldı (Akmehmet Balcıoğlu and Ötner 2003). pH 7'de 2.96 g L^{-1} 'lik ozon miktarı uygulanarak başlangıç KOİ (= 450 mg L^{-1}) değerinin %74'ü ve başlangıç TOK (= 167 mg L^{-1}) değerinin %50'si 1 saat'lik ozonlama sonucunda uzaklaştırıldı. KOİ azalması, pH'nın 7'den 11'e yükseltilmesiyle %82'ye hafifçe iyileşti. Sentetik atık suda 254 nm'deki absorbansın %90'dan daha fazla azalması seftriakson moleküllerindeki aromatik halkaların etkin bir şekilde parçalandığını gösterdi.

Seftriakson çözeltisinin biyo bozunurluğu (yani, BOI_5/KOI) ozonlama işleminden sonra 0'dan 0.1'e iyileşti (Akmehmet Balcıoğlu and Ötker 2003). Seftriakson'un ozonlama veya İOP için bozunma yan ürünleri tanımlanmadı.

5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-tiol (MMTD) ve 5-metil 1,3,4-tiadiazol-2-metiltiol (MMTD-Me) içeren ve bir sefalosporin tipi β -laktam antibiyotik olan sefazolinin sentezi için kullanılan iki ara ürünün fotokimyasal bozunması rapor edilmiştir (Bozzi *et al.* 2002; Lopez *et al.* 2002; Lopez *et al.* 2003). Lopez ve grubu (Lopez *et al.* 2002), UV/H₂O₂ arıtım prosesiyle ($[H_2O_2]_0 = 26 \text{ mg L}^{-1}$, 20°C'de $2.8 \times 10^{-6} \text{ Einstein s}^{-1}$ ışık şiddetiyle 185–254 nm'de yayınım yapan bir 17 W düşük basınç Hg-lambasıyla) MMTD'nin 20 dk'dan daha kısa sürede tam dönüşümünün gerçekleştiğini buldular. Bu yalnız UV ışımasından çok daha etkilidir. MMTD fotolizi için kuantum miktarı 12 mmol Einstein⁻¹'di. 1 mg L⁻¹ MMTD'nin 4 saat'lik genişletilmiş UV/H₂O₂ arıtımı sırasında başlangıç TOK değerinin yaklaşık %60'ı uzaklaştı. Kükürdün %90'ı, azotun %14'ü sülfat ve nitrat iyonları olarak geri kazanıldı. HPLC-MS ile 7 bozunma ürünü ve yan ürün belirlendi ve aşağıdaki Şekil 2.1'deki gibi bozunma yolu önerildi (Lopez *et al.* 2002). MMTD'nin tiadiazol halkasındaki kükürt atomu ve 2-tiyol grubunun hidroksil radikali saldırısı için primer hedef olduğu açıkça görülmektedir. MMTD'nin UV/H₂O₂ prosesi ile (hidroksil radikalleri) 25°C'de (bilinmeyen pH) bozunması için ikinci derece hız sabiti $1.6 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ olarak kaydedildi (Lopez *et al.* 2003).

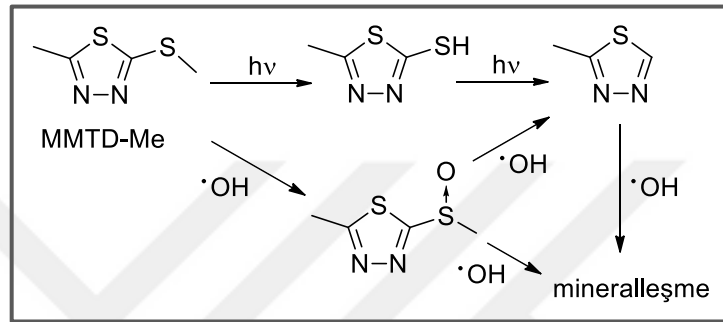


Şekil 2.1. UV/H₂O₂ prosesiyle MMTD–Me bozunması için önerilen yol (Lopez *et al.* 2002). (Ikehata *et al.* 2006)’ten uyarlanmıştır

MMTD’nin 2–S–metil türevi olan MMTD–Me’nin bozunması ikinci bileşiğe benzer şekilde çalışıldı (Bozzi *et al.* 2002; Lopez *et al.* 2003). MMTD–Me ($4970 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), MMTD’ye göre ($2100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), direk fotolize karşı muhtemelen yüksek inhibisyon katsayısından dolayı çok daha reaktif iken metil grupları elektron çekici özelliklerinden dolayı UV/H₂O₂ arıtım yöntemine karşı daha az reaktiftir (Bozzi *et al.* 2002).

Bununla birlikte, MMTD–Me, yukarda sözü edilen eş değerdeki UV/H₂O₂ arıtım prosesiyle 25°C’de 20 dk içinde tamamen dönüşebilir (bilinmeyen pH). Başlangıç TOK değerinin %80’i 4 saat içinde uzaklaştı ve sülfürün kantitatif olarak tamamına yakını sülfat olarak, bunun yanı sıra azotun %16’sı nitrat olarak deri kazanıldı. MMTD–Me’nin fotokimyasal işlemle (Bozzi *et al.* 2002), Şekil 2.2’de görülen bozunma ara ve yan ürünleri tanımlandı. MMTD bozunmasının aksine muhtemelen 2–metiltiyo

grubunun S-oksidasyonu ve dimetilasyonu MMTD-Me'nin halka açılması ve mineralleşmesinden önce gelir, fakat metil grubunun varlığından dolayı dimerizasyon (disülfid oluşumu) meydana gelmez. MMTD-Me'nin fotoliz ve UV/H₂O₂ arıtımı için kuantum miktarı ve ikinci derece hız sabiti sırasıyla, 12 mmol Einstein⁻¹ ve 8.3×10^8 M⁻¹ s⁻¹ olarak rapor edildi (Lopez *et al.* 2003).

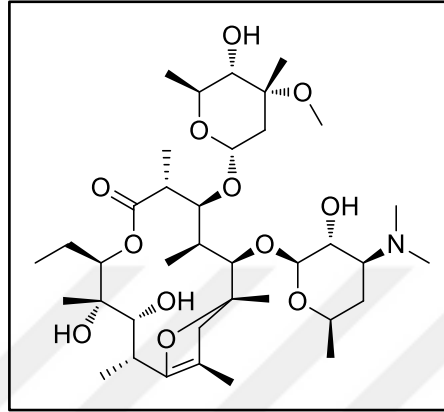


Şekil 2.2. UV/H₂O₂ prosesiyle MMTD-Me bozunması (Bozzi *et al.* 2002). (Ikehata *et al.* 2006)'ten uyarlanmıştır

Huber ve grubu (Huber *et al.* 2005) biyolojik olarak işleme tabi tutulmuş belediye atık suyunun pH 7'de 3.5 mg L⁻¹'lik ozon uygulama dozuyula ozonlaması sonucunda azitromisinin (başlangıç konsantrasyonu belirtilmemiş) tamamen ortamdan yok edildiğini rapor etmişlerdir. Raporda azitromisin molekülünde iki tersiyer amin azotunun moleküler ozon saldırısı için başlıca merkezler olduğu önerilmektedir. Bozunma ara ürünleri tanımlanmamaktadır.

Son zamanlarda biyolojik olarak işleme tabi tutulmuş belediye atık suyunda eser miktardaki klaritromisin ve azitromisinin ozonlamayla eliminasyonu (yani dönüşümü) çalışılmıştır. Ternes ve grubu. (Ternes *et al.* 2003) 0.21 mg L⁻¹ klaritromisin ve 0.62 mg L⁻¹ azitromisini pH 7.2'de 5 mg L⁻¹ kadar düşük miktardaki ozon uygulamasıyla sınır değer altına düşürdüklerini rapor etmişlerdir. Benzer bir sonuç Huber ve grubu tarafından da rapor edilmiştir (Huber *et al.* 2005). Klaritromisin ve dehidroeritromisin (her ikisi de 2 mg L⁻¹; eritromisinin çevre metaboliti olan dehidroeritromisinin yapısı için Şekil 2.3'e bkz.) diğer ilaç ve misk kokuları ile karıştırılan biyolojik işlem görmüş belediye atık suyu pH 7'de ozonlama işlemine tabi tutuldu. 3.5 mg L⁻¹'lik ozon

dozunun bu iki makrolid antibiyotiği uzaklaştırmak için yeterli olduğu bulundu. Her iki makrolitdeki tersiyer amin azotunun ve dehidroeritromisinde karbon-karbon çift bağının ozon saldırısı için aktif merkez olduğu önerildi (Huber *et al.* 2005).

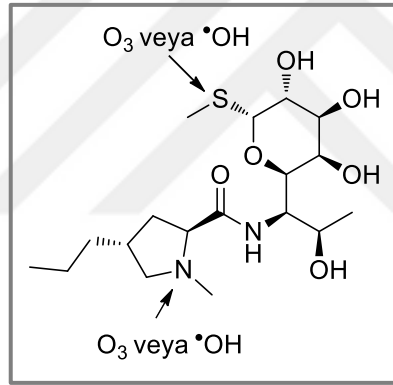


Şekil 2.3. Eritromisinin bir çevre metabolite olan dehidroeritromisinin kimyasal yapısı (Huber *et al.* 2005). (Ikehata *et al.* 2006)’ten uyarlanmıştır

Roksitromisinin ozonlamaya karşı yukarda tartışılan diğer makrolitlere benzer reaktivite gösterdiği rapor edilmiştir (Ternes *et al.* 2003; Huber *et al.* 2005). Buna ek olarak roksitromisin ozonlamasıyla ilgili bir kinetik çalışma da rapor edilmiştir (Huber *et al.* 2003). Bu makrolid antibiyotığın ozonla hızlıca reaksiyon verdiği (pH 7’de ve 20°C’de $k_{O_3} > 10^5$) ve direk ozonlama reaksiyonu için hız sabitinin pH’ya bağlı olduğu görülmüştür. pH 8.8’de hız sabiti maksimum $4.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ değerine ulaşır. Roksitromisinin pK_a değerine karşılık gelen bu değer ozon saldırısı için başlıca merkezin tersiyer amin azotu olduğunu göstermektedir (Huber *et al.* 2003).

Qiang ve grubu (Qiang *et al.* 2004) kesikli akış tekniği kullanarak linkomisinin (LNCM) ozonlamaya (pH>7 iken $k_{O_3} > 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) karşı hızlı reaksiyonunu incelediler. Roksitromisine benzer şekilde ozonlamayla LNCM bozunması pH’ya bağlı olup (pirolidin azotunun $pK_a = 7.8$) hidroksil radikali reaksiyonlarının ihmal edilebilir olduğu kabul edilmektedir. Pirolidin azotunun yanı sıra, metiltiyo grubunun kükürt atomunun ozon saldırısı için primer hedef olduğu önerilmektedir (bkz. Şekil 2.4). Kinetik modele dayanarak, mutlak ikinci derece hız sabitleri LNCM’in protonlanmış ve nötral formları

için sırasıyla, 3.26×10^5 ve $2.43 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplandı (Qiang *et al.* 2004). Ozonlamaya ilaveten, Addamo ve grubu (Addamo *et al.* 2005b) TiO_2 katalizörünün iki tipini kullanarak LNCM'in fotokatalitik bozunmasını rapor ettiler. Toz haldeki TiO_2 'nin ilavesi (0.4 g L^{-1} Degussa P25 veya 1 g L^{-1} Merck TiO_2) LNCM'in 8.5 mW m^{-2} foton akışı ile 125 W orta basınçlı Hg-lambası ile UV ışıması altındaki bozunmasını ciddi ölçüde artırdı. 50 mg L^{-1} 'lik LNCM'in tam dönüşümü 2 saat içinde pH 6'da ve 20°C 'de UV/ TiO_2 arıtım yöntemi ile gerçekleşti ve başlangıç TOK değerinin %60'ı çözeltiden uzaklaştı. Amit bağının açılmasının ardından metiltiyo grubunun S-oksidasyonu ve piroolidinin oksidasyonu LNCM'in TiO_2 prosesi ile bozunması için muhtemel yol olsa da (Addamo *et al.* 2005b), sülfat iyonu dışında gerçek bozunma ara ve yan ürünleri tayin edilmedi.



Şekil 2.4. LNCM molekülünde moleküler ozon ve hidroksil saldırısı için muhtemel merkezler (Qiang *et al.* 2004; Addamo *et al.* 2005b). (Ikehata *et al.* 2006)'ten uyarlanmıştır

Sentetik suda LNCM'in pilot tesis ölçekli solar fotokatalitik oksidasyonu Augugliaro ve grubu (Augugliaro *et al.* 2005) tarafından çalışıldı ve bu yalancı birinci derece kinetiği ile uyum sağladığı bulundu (başlangıç konsantrasyonları = 10, 25, 50 ve $75 \mu\text{M}$, $\text{TiO}_2 = 0.2 \text{ g L}^{-1}$). Her bir konsantrasyonda tam antibiyotik giderimi için kümülatif fotonik enerji 2 Einsteinin altında idi, fakat tam TOK giderimi solar ışımaya ve başlangıç konsantrasyonlarına bağlıydı. Di Paola ve grubu (Paola *et al.* 2006) LNCM'in 10, 20 ve 50 mg L^{-1} 'lik çözeltilerini 0.4 g L^{-1} 'lik TiO_2 ile 125 W 'lık orta basınçlı Hg-lambasıyla ışınladıkları bir pyrex küçük ölçekli (batch) fotoreaktörde arıttılar. Tam antibiyotik bozunmasına yaklaşık 30, 45 ve 120 dk'lık ışınlandırma süresi sonunda erişildi. Buna karşılık gelen tam TOK giderimi (50 mg L^{-1} 'lik çözelti hariç) 5, 8 ve 10 saat sonra

gerçekleşti. 20 mg L⁻¹'lik çözeltinin fotokatalitik bozunması sırasında oluşan hem inorganik hem de organik türler gözlemlendi.

Akmehmet Balcioglu ve Ötger (Akmehmet Balcıoğlu and Ötger 2003) sentetik sudaki enrofloksasinin bozundurulmasında ozonla arıtımın etkili olduğunu ortaya koydular. Başlangıç KOİ değerinin (= 450 mg L⁻¹) %90'ının ve başlangıç TOK değerinin ise %50'sinin (165 mg L⁻¹) pH 7'de 2.96 g L⁻¹'lik ozon dozuyla bir saat içinde uzaklaştığını belirlediler. pH 3 ve 11'de KOİ giderimi sırasıyla, %11,65 ve %79 olmak üzere en az değerde idi. BOİ₅/KOİ oranı ile ifade edilen biyolojik bozunabilirlik, sentetik atık suyun pH 7'de ozonla arıtımından sonra 0.07'den 0.38'e artarak dikkate değer ölçüde iyileşmiştir (Akmehmet Balcıoğlu and Ötger 2003). Aynı araştırmacı grubu yapısında tersiyer amin grubu bulunan enroflaksazinin arıtımı için doğal adsorbent olarak negatif yüklü zeolit kullanımını ve arkasından ozonla dekontaminasyon ve rejenerasyonunu incelediler (Akmehmet Balcıoğlu and Ötger 2003). Ayrıca aynı grup enrofloksasin yüklü zeolit (24 saat için 200 mg L⁻¹ enrofloksasin ile dengede) 30 dk'lık ozonlama süresinden sonra (tüketilen ozon = 100 mg) dezenfekte olduğunu, zeolit adsorpsiyon–ozonlama sisteminin toprağa hayvan gübresi uygulamasından dolayı antibiyotik kirliliğini kontrol etmek için iyi bir metot olabileceğini ortaya koydular.

Li ve grubu (Li *et al.* 2013) enrofloksasinin (ENR) katalitik ıslak hava oksidasyonu (CWAÖ) ve ozonlamayla bozunmasını değerlendirdiler. Sonuçlar, 100 mol% FeCl₃ ve 25 mol% NaNO₂ ile 150°C'de ve 0.5 MPa oksijen basıncı altında 120 dk süreyle kullanıldığında, %99.5 bozunma, %37 KOİ giderimi ve %51 TOK dönüşümü sağlandığı sonucuna ulaştılar. BOİ₅/KOİ oranı 120 dk'lık reaksiyon süresi sonunda 0.01'den 0.12'ye arttı. Deniz bakterisi *V. fischeri*'nin biyoluminesansının inhibisyonu %43'ten %12'ye azaldı. 0.2 mM ENR'nin ozonlaması 7.3 g m⁻³'lük ozon konsantrasyonu ile pH 7'de gerçekleşti. %87'lik bozunma hızıyla ENR dekompozisyonu karşılık gelen reaksiyon süresinde gerçekleşti. KOİ (%18) ve TOK (%17) gideriminde ılımlı değişimler gözlemlendi. Ozonlama prosesi esnasında toksik bozunma ürünlerinin oluşumundan dolayı biyoluminesans inhibisyonu %8'den %50'ye

arttı. Ozonlamaya kıyasla ENR için CWAÖ bozunma hızları, KOİ ve TOK giderimi açısından daha iyi bir performans sergiledi.

Andreozzi *et al.* (Andreozzi *et al.* 2004) karbamazepin, propranolol, klofibril asit, diklofenak ve sülfametoksazol gibi diğeri ilaçların yanı sıra ofloksasin içeren sulu ilaç karışımının dekontaminasyonu için ozonlama, UV/H₂O₂ ve TiO₂ fotokataliz yöntemlerini incelediler. UV/H₂O₂ arıtımının ([H₂O₂]₀ = 5–10 mM, 254 nm’de düşük basınç Hg–lambası, 2.51×10^{-6} Einstein s⁻¹) yanı sıra pH 7.4 ve 25°C’de 2 dk’lık ozonlamanın 560 mg L⁻¹lik ofloksasinin tam dönüşümü için yeterli olduğunu, oysa UV/TiO₂ prosesinin daha az etkili olduğunu gördüler. İlaç karışımının alg (*Synechococcus leopoliensis*) ve protozoon (*Brachionus calyciflorus*) toksisiteyi 2 dk ozon muamelesiyle tamamen uzaklaştırıldı. UV/H₂O₂ arıtımı da alg toksisitesinin azalmasında etkiliydi, fakat protozoon toksisitesindeki azalma için daha az etkiye sahipti. Son olarak, UV/TiO₂ arıtımı muhtemelen yetersiz ilaç dönüşümünden dolayı her iki durumda daha az etkiye sahipti (Andreozzi *et al.* 2004). Ofloksasinin bozunma ürünleri belirlenmedi.

Michael ve grubu (Michael *et al.* 2010) orta düzeyde arıtılmış evsel atıklarla karıştırılmış ofloksasinin (OFX) laboratuvar ölçekli bir solar simülatörü içinde kimyasal bozunması için solar foto–Fenton ve solar UV/TiO₂’nin anahtar parametrelerini değerlendirdi. 30 dk’lık fotokatalitik işleme, OFX’in tam bozunması ve %50 ÇOK azalması ile solar Fentonun çok daha etkili olduğunu buldu. *Daphnia magna*’ya karşı farklı foto arıtım periyotları boyunca oluşan OFX yan ürünlerinin toksisite profilleri uygulanan prosesler için farklıydı. Aynı yazarlar tarafından yapılan bir sonraki çalışma (Michael *et al.* 2013) karışık parabolik kollektörlerle (CPCs) ([Fe²⁺] = 2 mg L⁻¹ ve pH 0~2.8) donatılmış bir pilot tesiste OFX karıştırılmış matrislerden solar Fenton arıtımı ile ÇOK’un uzaklaştırıldığı çalışmadır. 12 mg L⁻¹ H₂O₂ tüketiminden sonra ÇOK giderim yüzdesi saf suda %78.1, yüzey suyunda %58.3 ve simüle ve gerçek atık sularda ise sırasıyla, %40.5 ve %35.8 olarak gerçekleşti. İnorganik ve çözünmüş organik madde bakımından farklı bileşimli matrislerde yalnızca arzu edilen hidroksil radikal

reaksiyonlarının inhibitörleri değil aynı zamanda oksidasyon yan ürünlerinin oluşumunu etkileyen süreçler çalışıldı, böylece farklı toksisite profilleri ortaya çıktı.

Vasconcelos ve grubu (Vasconcelos *et al.* 2009) pH 9'da SİP in fotooksidasyonunu (150 W orta basınçlı Hg-lambası, batch reaktör) çalıştılar. 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ 'lik SİP'in eliminasyonu pH'ya bağlı olarak çok hızlıydı (~ 2 dk). En hızlı bozunma ($t_{1/2}$ 0.15 saat) SİP'in izoelektrik noktasına çok yakın olan pH 7'de gerçekleşti (SİP zwitter iyonu özelliğindedir. Yani, hem pozitif hem de negatif yüklüdür, fakat toplamda elektriksel olarak nötraldir). pH 5'teki (SİP bir katyondur.) ve pH 9'daki (SİP bir anyondur) bozunması daha yavaştır ($t_{1/2}$ sırasıyla, 0.77 saat ve 0.38 saat).

Paul ve grubu (Paul *et al.* 2010) kontrollü laboratuvar şartları altında SİP çözeltisinin antibakteriyel aktivitesi üzerine fotolitik ve fotokatalitik arıtım proseslerinin etkisini incelediler. Karşılaştırılabilir çözelti şartları altında (100 μM SİP, ksenon ark lamba sistemi, 450 W, Görünür: $\lambda > 400$ nm, UVA: $\lambda > 324$ nm, 0.5 g L^{-1} TiO_2 , pH 6, 25°C) SİP'in bozunma oranlarını UVA- $\text{TiO}_2 > \text{Vis-TiO}_2 > \text{UVA}$ sırası takip etti. Deiyonize su içinde yapılan deneyler UVA- TiO_2 fotokataliz için görünür- TiO_2 'ye göre daha fazla deaktivasyon enerji verimi sağladı.

Li ve grubu (Liu *et al.* 2012) SİP (0.1–100 mg L^{-1})'in 0–5.0 mg L^{-1} konsantrasyon aralığındaki ozonla bozunmasını inceledi ve bunu belediye atık suyu akıntılarına uyguladı. Sonuçlar, SİP'in kolayca bozunduğunu ve ozon konsantrasyonu 2.0 mg L^{-1} 'ye çıkarıldığında (veya 4 dk'lık arıtım süresi içinde) neredeyse tamamen uzaklaştırılabileceğini buldular. Grup bir de belediye atık suyu akıntısına uygulanan ozonla SİP'in bozunması esnasında takip edilen yolu incelediler. Sudaki 15 mg L^{-1} 'lik florokinolon antibiyotik SİP'in 520 kHz ve 92 W L^{-1} 'de sonolizini inceleyen De Bel ve grubu (De Bel *et al.* 2009). Bozunma hızının çözeltinin pH'ına şiddetle bağlı olduğunu buldular. pH 3'teki bozunma hızı pH 7'dekinden hemen hemen 4 kat daha hızlıydı. pH 10'daki bozunma sabiti ise pH 7'dekinden önemli ölçüde daha yüksekti. pH 3, 7 ve 10'da 120 dk'lık arıtmadan sonra BOİ/KOİ oranı 0.06'dan sırasıyla, 0.60, 0.17 ve 0.18'e

arttı. Sonoliz sonrasında işlem görmüş çözeltilerin *Escherichia coli* (G^-) ve *Bacillus coagulans* (G^+)'ye karşı antibiyotik aktiviteleri azaldı.

De Bel ve grubu (De Bel *et al.* 2011), tarafından yapılan bir diğer çalışmada, SİP'in sulu çözeltideki sonolizi 544, 801 ve 1081 kHz (200 W)'de incelendi. Deneysel sonuçlar, 0.15–15 mg L⁻¹ aralığındaki SİP'in bozunması için 544 kHz değerinin, diğer frekanslara göre daha favori olduğunu buldular. Bulk çözeltinin sıcaklığına şiddetle bağlı olan bozunma sabiti, sıcaklığın 15°C'den 45°C'ye artırılmasıyla 0.0055 dk⁻¹'den 0.0105 dk⁻¹'ya artış gösterdi.

Hassani ve grubu (Hassani *et al.* 2015) tarafından SİP'in MMT yüzeyine immobilize edilmiş TiO₂ nanopartikülleri (TiO₂/MMT) fotokatalizörü beraberliğinde fotokatalitik bozunmasının incelendiği bir çalışmada, optimum şartlar altında ([SİP]₀ = 20 mg L⁻¹, [Katalizör]₀ = 0.1 g L⁻¹, ve pH 5, 16 W'lık UVC lambası) 120 dk'lık reaksiyon süresi sonunda SİP'in %61.70'inin bozunduğunu buldular. Bozunma oranı bakımından çalışılan sistemin verimi UV<TiO₂<TiO₂/MMT<UV/TiO₂<UV/TiO₂/MMT sırasına göre değişti. Bozunmayı artırıcı (ör. hidrojen peroksit, peroksidisülfat ve potasyum iyodat) ve radikal inhibitörlerinin ilavesi (ör. klorür, iyodür, sülfat, bikarbonat) SİP'in fotokatalitik bozunması için baskın kontrol mekanizmasının serbest radikallerle ilgili olduğunu gösterdi. SİP'in bozunma ürünleri gaz kromatografisi–kütle spektrometresi (GC–MS) ile tayin edildi.

Bu bağlamda, Yahya ve grubu (Yahya *et al.* 2014) 60–500 mA arasında bir sabit akımla elektro–Fenton yöntemini kullanarak bir antimikrobiyel ajan olan SİP hidroklorür oksidatif bozunmasını incelenmiştir. Elektro–Fenton deneyleri, bir C–keçe katot ve Pt anot hücreler kullanılarak yapıldı. SİP bozunmasının yalancı birinci derece reaksiyon kinetiğine uyduğu ve SİP'in $\cdot OH$ ile oksidasyon hız sabiti, yarışmalı kinetik yöntemi kullanılarak $(1.01 \pm 0.14) \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$ olarak belirlendi. 400 mA'lık optimum bir akım ve 0.1 mM'lık Fe²⁺ konsantrasyonunun, çalışılan şartlar altında SİP'in etkin şekilde bozunması için optimum değer olduğu bulundu. Bu şartlar altında 6 saat'lik işlem sonunda yüksek bir mineralleşme derecesi (>%94) de elde edildi.

Kaniou ve grubu (Kaniou *et al.* 2005), fotokatalizör olarak TiO_2 ve ZnO (her biri 1 g L^{-1}) kullanarak 50 mg L^{-1} sülfametazin (SMT), çözeltisinin UVA ışını altında heterojen fotokatalitik ozonlamasını çalıştılar. 60 dk ışığa maruz kaldıktan sonra, SMT'nin ZnO katalizörü ile neredeyse tamamı yok edilirken ($\sim 92\%$), TiO_2 ile reaksiyon çok daha yavaş olarak gerçekleşti (35% SMT geri kaldı). H_2O_2 ilavesinin TiO_2 katalizörü kullanıldığında reaksiyonu iki kat artırdığı fakat ZnO kullanıldığında negatif etki yaptığı görülmüştür. Dört saat'lik ışınlamadan sonra ÇOK azalması her iki katalizör için de 65% olarak gerçekleşti. Substratın desülfürizasyonu tamamlanırken azot çoğunlukla nitrat ve amonyum iyonları şeklinde salınmıştır.

Dantas ve grubu (Dantas *et al.* 2008), 200 mg L^{-1} 'lik sülfometoksazol (SMX) çözeltisinin ozonlamayla bozunmasını değerlendirildi ve ozonlamanın SMX'u bozundurmak için etkin bir metot olduğunu gösterdi. 0.4 g L^{-1} ozon miktarının 15 dk'lık reaksiyon sonucunda SMX'u hemen hemen tamamen, 98.6% 'ya kadar gidermek için yeterli olduğunu ortaya koydu. 60 dk'lık ozonlama sonunda sadece 18% oranında TOK giderildi BOI_5/KOI oranının 0'dan 0.28'e artmasıyla 60 dk'lık reaksiyon sonrasında biyobozunurluğun iyileştiği görüldü. Ara ürünlerin zehirleme etkisi kontrol edildi ve ozonlamanın ilk basamağında bu etkide hafif artma olduğu bulundu. pH değişiminin TOK ve KOI verimini etkileyen önemli bir parametre olduğu bulundu.

Sulu TiO_2 süspansiyonlarında SMX antibiyotiğinin bozulması ve mineralleşmesi Xekoukoulotakis ve grubu (Xekoukoulotakis *et al.* 2011) tarafından incelendi. UVA ışını 9 W 'lık lamba ile 2.81×10^{-4} Einstein dk^{-1} foton akışında sağlandı. SMX ve TOK giderimi kataliz miktarının ve çözünmüş oksijen konsantrasyonunun azalmasıyla ve substrat konsantrasyonu ve çözelti pH'nın artmasıyla azaldı. Yaklaşık 20 dk içerisinde ve $4.8 < \text{pH} < 5.6$ aralığında, 500 mg L^{-1} katalizör ile 10 mg L^{-1} 'lik substratın hemen hemen tamamı giderilirken, $7.5 < \text{pH} < 8.2$ aralığında 99% 'un üzerinde giderim için 60 dk gibi daha uzun reaksiyon süresi gerekti.

Hu ve grubu (Hu *et al.* 2007), nano faz TiO_2 'nin sulu süspansiyon çözeltilerinde SMX ve yapısal olarak onunla ilişkili olan sülfonamit antimikrobiyal ajanının fotokatalitik

bozunmasını incelediler ve onlar UVA–TiO₂ fotokatalizörünün sülfonamitlerin ya alkali pH veya doğal organik maddenin düşük konsantrasyonlarını veya her iki şartı sergileyen bozunması için çok etkin bir yaklaşım olduğunu ortaya koydular (60 dk'da %95'ten fazla sülfisoksazol giderimi ve 60 dk'da %80'den fazla sülfametizol giderimi).

Huber ve grubu (Huber *et al.* 2005) biyolojik olarak arıtılmış atık su örneğinde 2 mg L⁻¹'lik sülfapiridinin pH 7'de 2 mg L⁻¹ kadar az ozon uygulamasıyla tamamen dönüştüğünü rapor ettiler. Bu antibiyotiğin ozonlaması veya ileri oksidasyonu hakkında herhangi başka bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Adams ve grubu (Adams *et al.* 2002), her biri 50 mg L⁻¹ başlangıç konsantrasyonundaki karbadoks (CARB) ve trimetoprim (TRMP) antibiyotikleri içeren nehir su örneğinin ozonlamasıyla bu ilaçların hızlı dönüşümünü gösterdiler. pH 7.5'te 0.3 mg L⁻¹'lik ozon miktarıyla 1.3 dk'lık ozonlamayla bu antibiyotiklerin %95'ten daha fazlasını dönüştürdüğünü gördüler. Ternes ve grubu (Ternes *et al.* 2003), biyolojik olarak arıtılmış suda TRMP'in ozonlamaya karşı benzer bir reaktivite sergilediği ortaya koymuştur.

Tetrasiklinin TiO₂ katalizörleriyle etkin bozunması ve kısmi mineralleşmesi yazarlar tarafından rapor edilmektedir (Di Paola *et al.* 2004; Addamo *et al.* 2005b). 0.4 g L⁻¹ katalizör 125 W 8.5 mW cm⁻² foton akışı sağlayan orta basınç Hg–lambası ile 40°C'de iki saat'lik UV/TiO₂ arıtımıyla 50 mg L⁻¹'lik tetrasiklinin hemen hemen tamamen dönüştürüldüğü ve TOK'un yaklaşık %90'nın uzaklaştığı anlaşıldı (Di Paola *et al.* 2004). Öte yandan direk fotolizin tetrasiklin dönüşümü ve mineralleşmesinde çok daha az etkin olduğu görüldü (Addamo *et al.* 2005b). Fotolitik yan ürün olarak (Addamo *et al.* 2005b) 4a,12a–anhidro–4–okso–4–dedimetilaminotetrasiklin önerildi ve TiO₂ ile kataliz edilen tetrasiklin parçalanması için hiçbir ara ürün/yan ürün belirlenmedi.

Reyes ve grubu (Reyes *et al.* 2006), üç farklı ışın kaynağı ile (UV lambası, solaryum cihazı ve UVA lambası), 0.5 g L⁻¹'lik TiO₂ çözeltilerinde tetrasiklin (TC) giderimini incelendi. Antibiyotik giderimi, mineralleşme, biyobozunurluk (sadece solaryum cihazı

için) ve antibakteriyel aktivite karşılaştırıldı. Her bir cihaz için antibiyotik yarı ömrü sırasıyla, 10, 20 ve 120 dk olarak bulundu. 120 dk sonra UV ve solaryum ışın kaynakları altında başlangıç TOK giderimi %90 ve %75'e ulaşırken UVA lambasıyla %12 olarak gerçekleşti. Solaryum cihazı kullanarak aynı süre sonunda BOİ₅/KOİ oranı 0.45'ten 0.85'e arttı. Solaryum ve UVA lambasının 55 ve 70 dk sonra ulaşılan toplam deaktivasyonun aksine, UVA lambası ile antibakteriyel aktivitenin azaltılmasında daha az etkili olduğu görüldü.

Shemer ve grubu (Shemer *et al.* 2006), antibakteriyel metronidazol (MET)'in UV, UV/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂ (Fenton) ve UV/Fe²⁺/H₂O₂ (foto-Fenton) ile giderimini karşılaştırdılar. Sadece UV ışın kaynağı kullanılarak MP lambasıyla %15'ten daha az giderim gerçekleşirken, LP lambasıyla hafif miktarda giderimde iyileşme görüldü. Özellikle H₂O₂ konsantrasyonunun 50 mg L⁻¹'ye çıkarılmasıyla bozunma hızlarında hafif bir artma meydana geldi (Shemer *et al.* 2006). 250 mJ cm⁻²'lik akışla MP-UV/H₂O₂ ile %65 olarak gerçekleşen MET bozunma oranı, aynı akışta LP-UV/H₂O₂ ile %60 olarak gerçekleşti (Shemer *et al.* 2006).

Dantas ve grubu (Dantas *et al.* 2010), UVC (Hg-lambası, 30W, 365 nm) ve UVA (Hg-lambası, 20W, 254 nm) ışınları altında 50 ve 100 mg L⁻¹'lik MET çözeltisinin doğrudan fotolizini inceledi. Sekiz saat'lik ışınlamadan sonra MET gideriminin UVC ışını altında %50 olarak gerçekleştiği fakat UVA lambasıyla %23'e yakın bir giderime ulaşılabildiği anlaşıldı. Sonuçlar 24 saat'lik UVC ışımasının MET'in hemen hemen tamamını gidermeye yettiğini, fakat UVA ışınlarının aynı sürede sadece %37 giderimle sonuçlandığını gösterdi. Bununla birlikte ortalama olarak organik madde içeriğinin sadece %13'ünün UVC ya da UVA cihazı kullanılarak fotobozunmaya uğradığı anlaşıldı.

Bir başka çalışmada Nabizadeh Chianeh ve Basiri Parsa (Chianeh and Parsa 2016), MET gideriminde anot olarak SnO₂ nanopartikülleriyle (nano-SnO₂/SS) kaplanmış paslanmaz çelik elektrot kullanarak elektrokimyasal prosesle optimizasyonu ve cevap yüzey yöntemiyle (RSM) modellemesini yaptılar. Optimizasyon sonuçları, optimum

şartlarda maksimum MET (25 mg L^{-1}) giderimine ulaşıldığını gösterdi. Bu şartlar, pH 7 akım yoğunluğu 15 mA cm^{-2} , reaksiyon süresi 100 dk ve elektrolit konsantrasyonu 0.5 g L^{-1} şeklinde idi. Optimum şartlarda ve MET ve KOİ giderim etkinlikleri sırasıyla, %85.1 ve %34.48 oldu. Ayrıca sonuçların istatistik analizi çalışılan aralıkta elektrolit konsantrasyonu ve pH'ın MET bozunma veriminde önemli etkiye sahip olduğunu gösterdi.

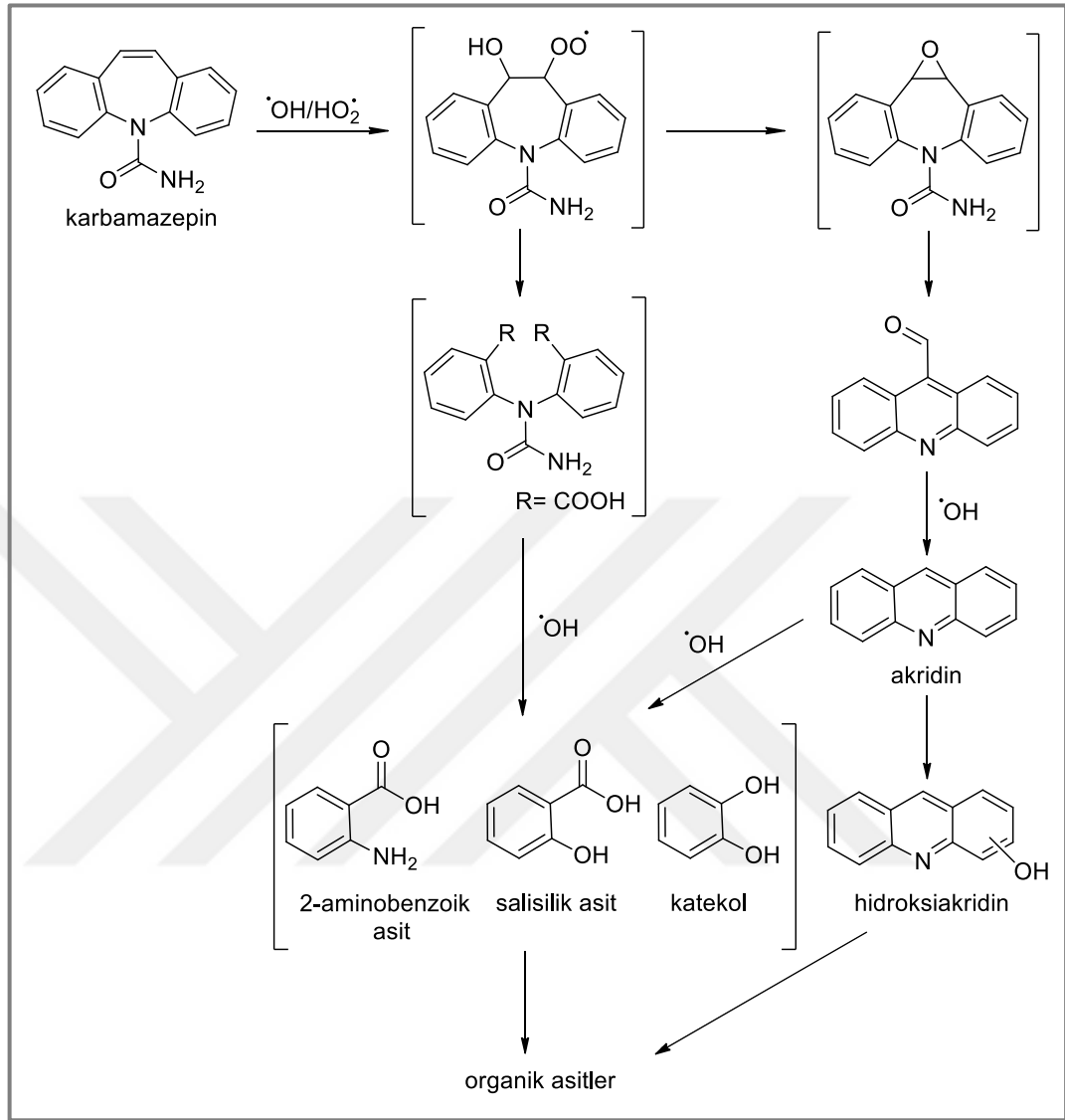
Cheng ve grubu (Cheng *et al.* 2013), Ce/SnO₂–Sb kaplı titanyum anot ve grafit katot kullanarak elektro–Fenton yöntemiyle MET mineralleşmesinin başarılı performansını ortaya koydular. Sonuçlar, optimum şartlarda ($I = 4.8 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{MET}] = 80 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ M}$, ve $\text{pH} = 5.6$), 4 saat'lik süre sonunda sulu çözeltiden %93.45 oranında MET giderildiğini, elektrokimyasal yöntemle ise 2 saat süre sonunda MET çözeltisinden sadece %9 TOK giderildiğini gösterdi. Elektro–Fenton prosesi MET mineralleşmesi için en iyi verim pH 2'de, 2.0 mM 'lık Fe^{2+} konsantrasyonu ve 10:1'lik $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$ molar oranıyla %37 olarak gerçekleşti. Biyobozunurluk değişimi BOİ₅/KOİ_{cr} oranına bağlı olarak incelendi. Ham MET çözeltisinin BOİ₅/KOİ_{cr} 0.227'lik oranı, elektrokataliz ve elektro–Fenton sistemleriyle 0.252 ve 0.348 arttı. Elektro–Fenton ile arıtılmış çözeltinin zehirliliği %63 oranında azalarak zehirsiz düzeye kadar düştü. Böylece elektro–Fenton prosesinin MET'i uzaklaştırabileceği ve zehirsiz ürünlere dönüştürebileceği anlaşıldı.

Jo ve Natarajan (Jo and Sivakumar Natarajan 2015) MET'in bozunmasıyla yeni redoks aracısı içermeyen, doğrudan Z–şeması CaIn_2S_4 kadife çiçeğine benzeyen TiO_2 (CIS/TNP) fotokatalizörlerinin fotokatalitik bozundurma etkinliklerini değerlendirdiler. Fotokatalitik aktivite sonuçları doğrudan Z–şemalı CaIn_2S_4 kadife çiçeğine benzeyen TiO_2 (CIS/TNP) fotokatalizörünün MET'in fotokatalitik bozunmasında bireysel CaIn_2S_4 ve TiO_2 malzemelerine göre nispeten daha iyi olduğunu gösterdiler. 50 mg L^{-1} 'lik başlangıç konsantrasyonundaki MET'in tamamen bozunmasına, 200 W'lık yüksek basınç Hg–buharı (HPMV) lambasını, (%1–CIS/TNP) katalizörünün 100 mg 'ını 500 mL çözeltide kullanarak 120 dk sonra ulaştılar.

Li ve grubu (Li *et al.* 2015), $\text{BiVO}_4/\text{FeVO}_4$ heterojen fotokatalizörünü görünür bölge ışığı altında (ksenon lambası, 500 W) kullanarak MET'in bozunmasını incelediler. Heterojen kompozit fotokatalizör görünür ışık radyasyonu altında MET'in sudan giderilmesinde yüksek fotokatalitik etkinlik ve kararlılık gösterdi. 10 mg L^{-1} başlangıç konsantrasyonundaki MET'in en yüksek bozunma oranına $\text{BiVO}_4/\text{FeVO}_4$ (1:1) heterojen katalizörünün 4 g L^{-1} 'si ile görünür bölge radyasyonu altında %90'lık giderimle ulaşıldı.

Xu ve Zhang (Xu and Zhang 2015), CdS ve grafitik karbon nitrit ($\text{CdS/g-C}_3\text{N}_4$) fotokatalizörlerinden oluşan yeni kompozit fotokatalizörler ile MET çözeltisinin görünür bölge ışığı altında bozunmasını incelediler. Saf $\text{g-C}_3\text{N}_4$ kıyasla $\text{CdS/g-C}_3\text{N}_4$ kompozitinin görünür bölge ışığı altında fotokatalitik aktivitesinin önemli oranda arttığını gördüler. Hedef kirleticinin fotokatalitik bozundurulmasında iki bileşen arasındaki pozitif sinerjik etki için optimum kütle oranının ($\text{CdS:g-C}_3\text{N}_4$) 0.8:1 olduğu görüldü. Sonuçlar 5 mg L^{-1} başlangıç konsantrasyonundaki MET'in 0.4 g fotokatalizör ve Xe 500 W kullanarak 5 saat süre sonunda %98 oranında MET'in giderildiğini gösterdi. Üstelik 5 saat'lik süre sonunda %56'lık TOK giderimi gerçekleşti.

Vogna ve gurubu (Vogna *et al.* 2004a), karbamazepinin UV/ H_2O_2 İOP prosesiyle bozunması için (Şekil 2.5), karbon-karbon çift bağının epoksidasyonunu takiben bir heteroaromatik ara madde olan akridinin oluştuğunu gösteren farklı bir yol rapor ettiler. Karbamazepinin UV/ H_2O_2 arıtımıyla hızlı bir şekilde dönüştürülebildiği, yaklaşık 4.7 mg L^{-1} karbamazepinin, pH 5'te, 17 W'lık düşük basınçlı Hg-lambası ($2.7 \times 10^6 \text{ Einstein s}^{-1}$) ve $170 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ ile 254 nm UV ışınları altında 4 dk içerisinde tamamen dönüştürülmesiyle anlaşıldı (Vogna *et al.* 2004a). Başlangıç TOK değerinin yaklaşık %35'lik kısmı 4 dk'lık süre içerisinde, ozonlamaya göre daha etkin UV/ H_2O_2 arıtımıyla uzaklaştı (Andreozzi *et al.* 2002). Humik maddelerin karbamazepin bozunmasında negatif etki gösterdiği görüldü (Vogna *et al.* 2004a). Karbamazepin hidroksil radikali reaksiyonu için ikinci derece hız sabiti $2.05 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak bulundu (Vogna *et al.* 2004a).

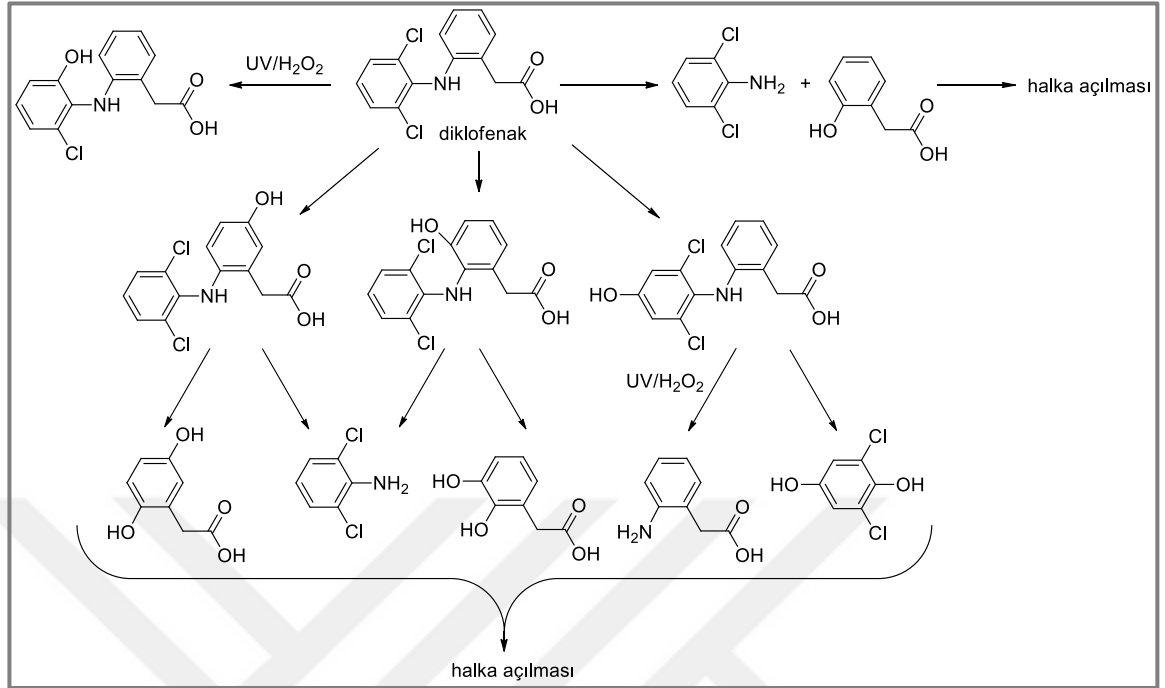


Şekil 2.5. UV/H₂O₂ uygulaması ile karbamazepinin ayrıştırımı (Vogna *et al.* 2004a). (İkehata *et al.* 2006)'ten uyarlanmıştır

Huber ve grubu (Huber *et al.* 2003), diazepamın 20°C'de 0.75 M⁻¹ s⁻¹ ikinci derece hız sabitiyle moleküler ozonla yavaş bir şekilde bozunduğunu rapor ettiler. Doğal su örneklerinde 142 µg L⁻¹'lik diazepamın ozonlamasıyla (uygulanan ozon miktarı = 2 mg L⁻¹, 10 dk, pH 8, 10°C), %24 ile %65 oranında dönüştüğünü ifade ettiler. Kinetik analiz, diazepamın hidroksil radikalleri reaksiyonlarıyla ($k_{\text{OH}} = 7.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) bozunduğunu ortaya koymuştur (Huber *et al.* 2003). Amin grubu (–C=N–) ve klor atomu (Beltran 2003) içeren aromatik halkaların deaktivasyonu, diazepamın

ozonlamaya karşı düşük reaktivite göstermesinin sebebi olabilir. Bozunma ara ürünü/yan ürün gözlenmedi.

Vogna ve grubu (Vogna *et al.* 2004b), diklofenakın UV/H₂O₂ arıtımını incelemiş ve sonuçları ozonlama ve doğrudan fotolizle karşılaştırmıştır. Diklofenak (296 mg L⁻¹), 2.7×10^{-6} Einstein s⁻¹ şiddetinde 254 nm’de UV ışığı absorplayan, 17 W’lık düşük basınçlı Hg-lambası kullanarak, 1.5 saat içerisinde %45’in üzerinde dönüşüm oranı gösterdi. Diklofenak bozunmasında dönüşüm oranı, H₂O₂ ilavesiyle (170 mg L⁻¹; UV/H₂O₂ İOP) %90’dan daha fazlaya şiddetli bir şekilde arttı. Arıtım sırasında klorun yaklaşık %50’si klorür iyonu olarak geri kazanıldı ve işlem sırasında TOK, %40 oranında uzaklaştı (Vogna *et al.* 2004b). Diklofenak deklorinasyonunun derecesi, görünüş olarak muhtemelen UV/H₂O₂ arıtımında ana bileşik ve ara ürünlerin tamamlanmamış bozunmasından dolayı ozonlama ile elde edilen miktardan daha az olmasına rağmen, bu durum H₂O₂ miktarının optimize edilmesiyle iyileştirilebilir. UV/H₂O₂ yöntemiyle diklofenak arıtımının bozunma ara ürünleri Şekil 2.6’da görülmektedir. İki klorlu atomdan birinin hidroksil grubuyla yer değiştirmesi, bu UV destekli İOP prosesinin mükemmel bozunma yollarından biridir (Vogna *et al.* 2004b).

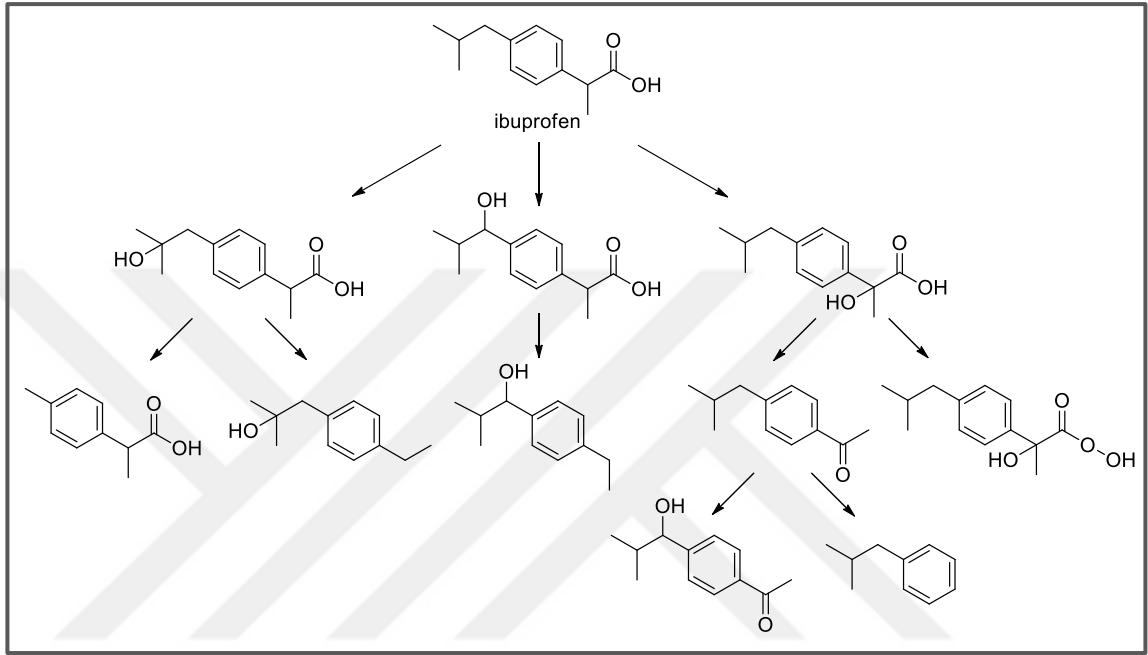


Şekil 2.6. Diklofenakın ozonlama ve UV/H₂O₂ prosesi ile bozunması (Vogna *et al.* 2004b). (Ikehata *et al.* 2006)’ten uyarlanmıştır

Méndez–Arriaga ve grubu (Méndez-Arriaga *et al.* 2008), ibuprofen (IBP) ile kirlenmiş suyun ultrasonik arıtımını laboratuvar ölçekli olarak değerlendirdi. Deneyler 25°C’de, 20–80 W gücünde gerçekleştirildi. IBP’in 25, 50, 100 ve 150 mg L⁻¹’lik konsantrasyonları kullanıldı. Sonuçlar 30 dk içerisinde %98 IBP bozunmasına ulaşıldığını gösterdi. IBP dönüşümü pH 3>pH 5>pH 11 sırasına göre gerçekleşti. Hava ve oksijen altında IBP bozunma hızı argon kullanıldığı zamana göre daha yüksekti. Başlangıç BOİ/KOİ oranı 120 dk’da 0’dan 0.36’ya arttı.

Bir diğer çalışmada Méndez–Arriaga ve grubu (Méndez-Arriaga *et al.* 2010), IBP yapay ışınla kullanılarak foto–Fenton reaksiyonu ile bozunmasını inceledi (Xe–lambası, 1 kW, $\lambda = 290–400$ nm). Mineralleşme ile ilgili olarak, 0.32 mM H₂O₂ ve 1.2 mM Fe(II) varlığında 0.87 mM başlangıç IBP konsantrasyonu için foto–Fentonla %40 oranında TOK giderimi gerçekleştirirken, karanlık Fenton şartlarında sadece %10 olarak

gerçekleşti. Foto–Fenton arıtımıyla oluşan IBP yan ürünleri bir sıvı kromatografi elektrosprey iyonizasyon ve IS kütle spektrometresiyle (LC/ESI–TOF–MS) belirlendi (Şekil 2.7).

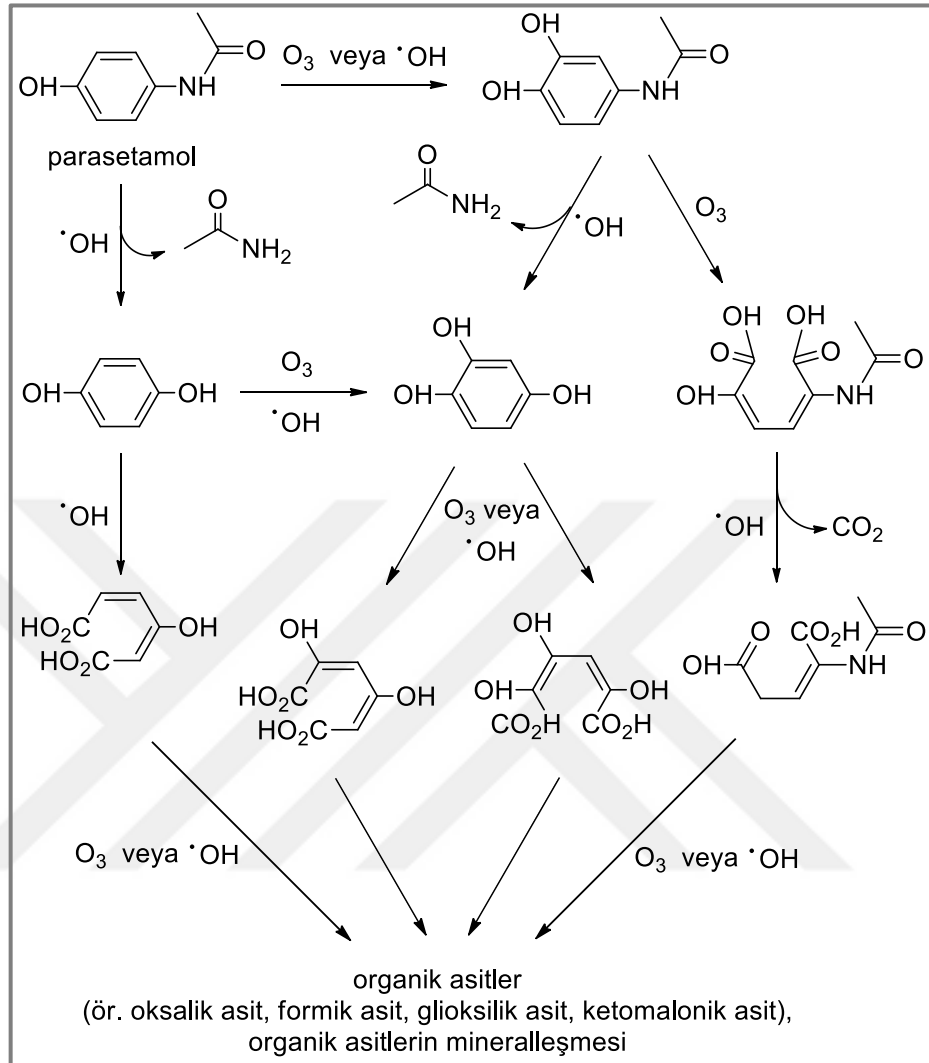


Şekil 2.7. IBP’nin foto–Fenton reaksiyonuyla muhtemel bozunma yolu ve tanımlanmış yan ürünler (Méndez-Arriaga *et al.* 2010)

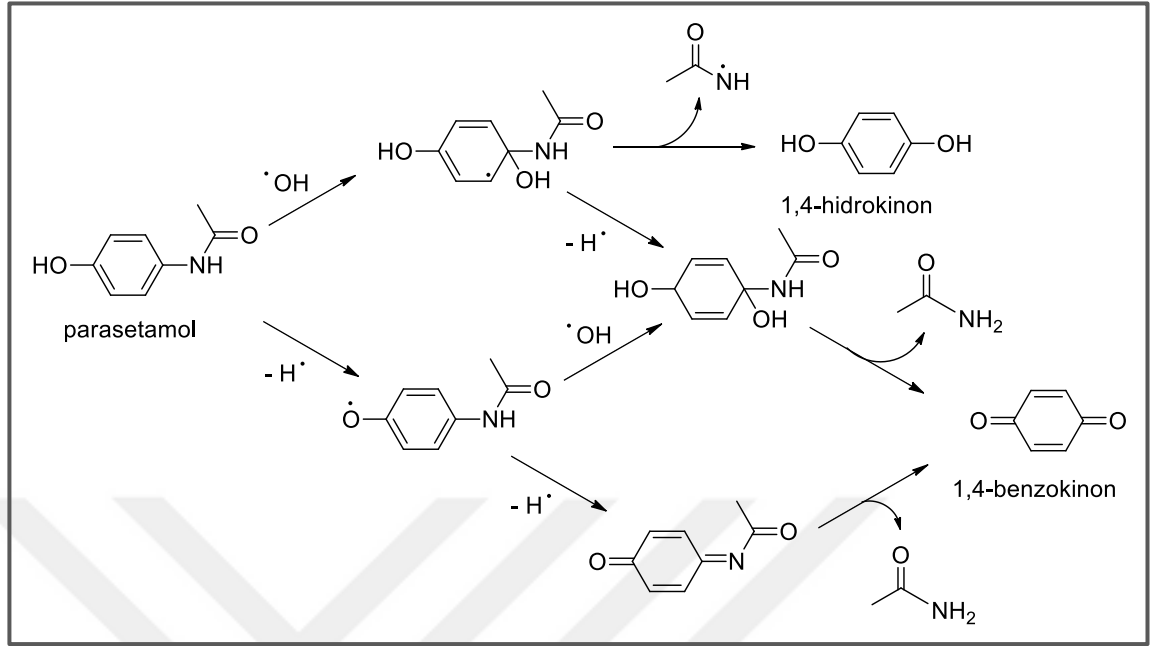
Rosal ve grubu (Rosal *et al.* 2008), benzer şekilde 25°C’de pH 3–7 aralığında katalitik ve katalitik olmayan yarı kesikli oksidasyon esnasında naproksenin ozonlamasını inceledi. Kullanılan katalizör titanyum dioksit P25 Degussa’dır. Naproksenin sulu çözeltideki katalitik ozonlaması 25°C’de ve 1 g L⁻¹’lık katalizör miktarıyla gerçekleştirilen reaksiyonlar, TOK miktarını başlangıç değerinin, üçte birine düşürdü. %62’lik TOK giderimiyle naproksen için en iyi sonuçlar, pH 5’te ve 15 mg L⁻¹’lık başlangıç konsantrasyonu ile elde edildi (gaz akış hızı 0.20 N m³ s⁻¹, ozon gazı konsantrasyonu 38–40 g N⁻¹ m⁻³). Aynı şartlar altında naproksenin katalitik olmayan ozonlaması nötral pH’da %50’lik mineralleşme derecesine sebep oldu. Naproksenin katalitik hız sabiti pH 5’te $7.76 \times 10^{-3} \pm 3.9 \times 10^{-4}$ L mmol⁻¹ s⁻¹ değeriyle maksimumdur. Sonuçlar katalizörün asidik şartlar altında ozonun ayrışmasını

artırdığını, nötral pH'da saf suda homojen ozonun kendi kendine parçalanmasına kıyasla bir inhibitör olarak davrandığını gösterdi.

Andreozzi ve grubu (Andreozzi *et al.* 2003), 72 g saat⁻¹'lik (reaktör hacmi = 1.09 L) ozon akış hızıyla pH 2 ve 7'deki ozonlamanın parasetamolün etkin şekilde bozundurabileceğini gösterdi. 2 saat ozonlama sonrasında pH 2 ve 7'de parasetamol çözeltisinden başlangıç TOK değerinin sırasıyla, %20 ve %30'u uzaklaştı. Ozon arıtımı esnasında bozunma ara ürünleri meydana geldi. Ara ürünlerin ortaya çıkışı, fenol halkasının hidroksilasyonu, hidrokinon aromatik halkasının açılması için kuralsız ozonlama ve hidroksil radikalleri ile dekarboksilasyon gibi tipik fenol ozonlama yollarını takip eder [bkz. Andreozzi ve grubu (Andreozzi *et al.* 2003)]. Parasetamolün önerilen bozunma şemasını basitleştirilmiştir versiyonu şekilde görülmektedir (Şekil.2.8). Ayrıca, Andreozzi ve grubu (Andreozzi *et al.* 2003), amidik ara ürünlerin asit katalizle hidrolizinin gerçekleştiğini ileri sürdü. Moleküler ozon ve parasetamolün $1.41 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (nötral) ve $9.91 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (ayrışmış $\text{pK}_a = 9.36$) gibi iki formu arasındaki reaksiyon için ikinci derece hız sabitlerini belirledi (Andreozzi *et al.* 2003). Andreozzi ve grubu (Andreozzi *et al.* 2003), aynı zamanda UV/H₂O₂ İOP prosesi ile parasetamolün bozulmasını inceledi ve hidrojen peroksit ilave edildiğinde bu ilacın fotobozunmasının önemli ölçüde arttığını kaydetti. 1.51 mg L⁻¹ parasetamolün pH 5.5'te UV/H₂O₂ arıtımıyla, 1 dk içerisinde ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 170 \text{ mg L}^{-1}$, düşük basınçlı Hg-lambası, $\lambda = 254 \text{ nm}$) %90'dan fazlası dönüştürüldü. TOK giderimi olarak izlenen mineralleşme işlem sırasında doğrulandı (Andreozzi *et al.* 2003). Şekil 2.9'da (Vogna *et al.* 2002; Andreozzi *et al.* 2003), gösterildiği gibi çeşitli bozunma ürünleri tespit edildi ve hidroksil radikalleri ile pH 5.5'te parasetamol bozunması için hız sabiti $2.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak bulundu (Andreozzi *et al.* 2003). Aromatik halkanın hidroksilasyonunun yanı sıra parasetamolün UV/H₂O₂ arıtımı esnasında fenoksil hidroksilden hidrojenin çıkarılması veya para hidroksilasyonun bir sonucu olarak 1,4-hidrokinon ve 1,4-benzokinon oluşumu gözlemlendi (Şekil 2.9) (Vogna *et al.* 2002).



Şekil 2.8. Ozonlama ve UV/H₂O₂ İOP yoluyla parasetamolün ayrıştırımı (Vogna *et al.* 2002; Andreozzi *et al.* 2003). (Ikehata *et al.* 2006)'ten uyarlanmıştır



Şekil 2.9. UV/H₂O₂ İOP yoluyla parasetamolden 1,4–hidrokinon ve 1,4–benzokinin oluşumu (Vogna *et al.* 2002). (Ikehata *et al.* 2006)’ten uyarlanmıştır

Su ve grubu (Su *et al.* 2013a), Fenton havalandırmalı reaktör ile parasetamolün bozunmasını çalıştı. En yüksek bozunma pH 3’te elde edildi. Bozunma ve giderim etkinliği, [Fe²⁺]:[H₂O₂] oranı arttıkça önemli ölçüde iyileşti. pH 3’te 5 mM parasetamol, 25 mM H₂O₂ ve 0.1 mM Fe²⁺ için optimum şartlar kullanıldığında, 40 dk sonra parasetamol, KOİ ve TOK giderim verimleri sırasıyla, %99, %34 ve %14 olarak gerçekleşti (Su *et al.* 2013a). Bu yazarlar, ayrıca UV ışınları ve elektrokimyasal yöntemle Fenton prosesini güçlendirerek çalıştılar (Su *et al.* 2013b). pH 3’te Fe²⁺ ve H₂O₂ konsantrasyonlarının azami ölçüde artması (0.01’den 0.10 mM’a ve 5’ten 25 mM’a) hidroksil radikallerinin artmasına bağlı olarak da parasetamolün bozunma veriminin artmasına yol açtı. Elektro–Fenton ve foto–elektro–Fenton prosesleri ile maksimum bozunma verimi, pH 3’te, 0.10 mM [Fe²⁺] başlangıç konsantrasyonu ve 25 mM [H₂O₂] konsantrasyonu ile 40 dk’da %99 idi. Sonuçlar H₂O₂/Fe²⁺ molar oranının parasetamolün bozunmasını her iki proseste de etkilediğini açıkça göstermiştir (Su *et al.* 2013a; Su *et al.* 2013b).

Yang ve grubu (Yang *et al.* 2008), suda parasetamolün optimum bozunma şartlarını belirlemek için foto/fotokatalitik oksidasyon çalıştı. UVA (365 nm) radyasyonu tek başına parasetamölü önemsiz miktarda bozundururken toplam organik karbondaki marjinal değişikliklerle UVC ışını altında (254 nm) parasetamol konsantrasyonu büyük ölçüde azalmıştır. TiO_2 katalizörü kullanıldığında parasetamol çok hızlı bir şekilde fotobozunmaya uğradı, etkin mineralleşme meydana geldi ve 2.0 mM parasetamolün %95'ten fazlası 80 dk içinde bozundu. Bozunma hız sabiti, parasetamolün başlangıç konsantrasyonu artışıyla azalırken ışık şiddeti ve oksijen konsantrasyonuyla artmıştır. TiO_2 konsantrasyonu 0.8 g L^{-1} 'ye ulaşınca kadar bozunma hızı artış gösterdi. Bozunma hızı pH 3.5 ile 9.5 arasında olduğunda hafif şekilde artarken pH'ın 9.5'ten 11'e çıkarılmasıyla önemli derecede azaldı (Yang *et al.* 2008).

Neamtu ve grubu (Neamtu *et al.* 2013), parasetamolün bozunmasını laboratuvar ölçekli basit ozonlama (O_3) ve UV ışığı ile katalizlenmiş ozonlama ile çalıştılar. Her iki oksidatif sistem de ozonlama için %51 ve O_3/UV için %53 mineralleşme ile substratı uzaklaştırabilirdi. Ozonlamaya kıyasla fotoozonlamanın asıl avantajı artan dönüşüm oranıydı (90 dk sonra %79'a karşı %92). Parasetamolün bozunumu direkt ozonlamayla karşılaştırdığında UV katalizli sistem için yüksek hız sabiti (%54 ve daha yüksek) ile yalancı birinci derece reaksiyon izledi. Mineralleşme, UV ışınından kaynaklanan hidroksil radikallerinin ek üretimi nedeni ile O_3/UV sisteminde hafifçe hızlandı (%+4) (Neamtu *et al.* 2013).

Isariebel ve grubu (Isariebel *et al.* 2009), parasetamolün ultrason prosesi ile bozunması üzerine birkaç parametrenin etkisini değerlendirdi. Sonokimyasal bozunma suyun miktarının yüksek olması nedeniyle bazı yalancı birinci derece reaksiyon kinetiğine uydu. Farmasötik maddenin tamamen giderimi bazı durumlarda gerçekleşirken çözünmüş organik maddenin bir miktarı çözeltide kalmaktadır. Bu durum, ultrasonik radyasyona karşı çözeltideki bazı uzun ömürlü ara ürünlerin dirençli olduğunu göstermektedir. İlaç dönüşümü ve KOİ, başlangıç çözünen konsantrasyonunun artmasıyla ve uygulanan enerjinin azalmasıyla azaldı. En iyi sonuçlar 574 kHz frekansta

elde edildi. Radikal inhibitörü olarak 1-bütanol kullanan araştırmalar kirletici bozunmasının başlıca radikalik reaksiyonlarla ilerlediğini ortaya koymuştur.

Jagannathan ve grubu (Jagannathan *et al.* 2013), 213 kHz ultrason kullanarak homojen (Fe^{3+}) ve heterojen fotokatalizörlerin (TiO_2) varlığında sonoliz, fotokataliz ve sonokataliz ile parasetamolün bozunmasını inceledi. TiO_2 fotokatalizörünü kullanarak sonoliz, fotokataliz ve sonofotokataliz için bozunma hız sabitleri sırasıyla, 8.3, 30.2 ve $40.2 \times 10^{-7} \text{ M dk}^{-1}$ olarak bulundu. Fe^{3+} içeren reaksiyonlar durumunda bozunma hızları sonoliz, fotokataliz ve sonofotokataliz için sırasıyla, 26.1, 18.6 ve $46.7 \times 10^{-7} \text{ M dk}^{-1}$ olarak bulundu. Bu sonuçlar, fotokatalizle (TiO_2 veya Fe^{3+}) sonolizin birleştirilmesinin, iki prosesin birleşmesinden dolayı ilave bir katkıyla sonuçlandığını gösterdi. Sonofotokatalizdeki TiO_2 ile TOK gideriminde sinerjik etki gözlenmedi, Fe^{3+} varlığında sonofotoliz gerçekleştirdiğinde mineralleşme prosesinde sinerjik etkinin varlığı görüldü.

Son zamanlarda, Villaroel ve grubu (Villaroel *et al.* 2014), parasetamolün sulu çözeltisinin 600 kHz'de bozunması üzerine parasetamol başlangıç konsantrasyonu, pH ve ultrasonik enerjinin etkisini inceledi. Yüksek ultrason enerjisi (~60 W) ve düşük ve doğal asidik pH değerleri arıtımın verimini artırdı. Başlangıç substrat konsantrasyonunun etkisi, Langmuir-tipi kinetik modelin parasetamolün sonokimyasal bozunmasıyla çok iyi uyduğunu gösterdi. Sadece substrata kıyasla daha yüksek Henry sabitine sahip organik bileşikler arıtımın verimini düşürdü. Düşük parasetamol konsantrasyonlarında ($1.65 \mu\text{mol L}^{-1}$), çözeltideki bikarbonat iyonlarının varlığından kaynaklanabilecek pozitif matris etkisi gözlemlendi. Ancak, nispeten yüksek parasetamol konsantrasyonunda ortamdaki bileşenlerin bozucu etkilerinin olduğu fark edilmiştir.

Rivas ve grubu (Rivas *et al.* 2010), mefenamik asitin (Mfn) 15 W'lık düşük basınçlı Hg-lambasıyla ($\lambda = 254 \text{ nm}$) hidrojen peroksit veya sodyum monopersülfat gibi iki serbest radikal artırıcı varlığında ve yokluğunda fotolizini değerlendirdi. 20°C 'de, pH 10'da 2 saat'lik arıtım işleminden sonra Mfn'in ($C_0 = 10^{-4} \text{ M}$) yaklaşık %50'si uzaklaştı. İnorganik peroksitler kirletici dönüşümünü (%100), önemli ölçüde artırdı fakat dikkate değer bir mineralleşme elde edilemedi.

Chang ve grubu (Chang *et al.* 2012), Mfn'in sulu çözeltiden ozonlama ve O₃/UV prosesleriyle bozunmasını inceledi. Mfn'in mineralleşme derecesi 1.5 mg L⁻¹'lik ozon miktarında TOK açısından incelendi. Sonuçlar Mfn mineralleşme derecesinin nispeten sınırlı olduğunu gösterdi. pH 9'da ozonlama prosesiyle Mfn'in sadece %25'inin mineralleşmesi, ozonun ara ürünleri mineralleştirmeden önce doymamış çift bağları ve aromatik yapıyı oksitleyerek bozduğunu ima etmektedir. Çeşitli pH değerlerinde, 40 dk'lık reaksiyon süresinde O₃/UV ile TOK'un bozunması, pH'ın 9'dan 4'e azalmasının TOK giderim verimini %40'ın altından %80'in üzerine çıkarabileceğini gösterdi. Ozonun Mfn'le yüksek reaktivitesi nükleofilik kimyasalların varlığında ortaya çıktı, bu da yüksek bozunma etkisiyle sonuçlanan ekstra ozon seçimliliğini gösterdi.

Martínez ve grubu (Martínez *et al.* 2013), sentezledikleri TiO₂ (anataz), TiO₂ anataz (20-MWCNT-TiO₂) ile çok duvarlı karbon nanotüplerin kompozitleri ve P25 ticari formunu kullanarak, UV-vis ışınları altında ketoprofenin (KET) fotokatalitik bozunumunu çalıştılar. Elde ettikleri sonuçlar, UV ışınları (düşük basınçlı Hg-buhar lambası, $\lambda_{exc} = 254$ nm) altında, katalizör olarak 1.2 g L⁻¹ sentezledikleri 20-MWCNT-TiO₂ ve P(O₂) = %21 (v/v) ile 293 K'de, doğal pH'da KET fotobozunumunun 165 s'lik yarı ömür süresiyle daha hızlı gerçekleştiğini göstermiştir. KET'nin tamamen giderimi sağlandı. UVA-görünür bölge ışınları (orta basınçlı Hg-buhar lambası, $\lambda_{exc} = 254$ nm) altında, O₂'nin hem varlığında hem de yokluğunda en iyi katalizörün 20-MWCNT-TiO₂ olduğu ve 293 K'de fotobozunmanın aynı koşullarda sentezlenen anatazdan ([anataz] = 1 g L⁻¹, P(O₂) = %21 (v/v)) en az 1.4 kat daha hızlı olduğu bulundu. Aerobik koşullarda, çözünmüş O₂'nin içeriğinin hiç bir etkiye sahip olmadığı, ve reaksiyonun bazik ortamda doğal pH'dakinden yaklaşık 4 kat daha hızlı olduğu görüldü. KET'nin P25 ile fotobozunumunun, anataz ile karşılaştırıldığında 6 kat daha yavaş olduğu ve neredeyse 20-MWCNT-TiO₂ ile elde edilenden daha küçük bir oranda olduğu bulundu.

Illés ve grubu (Illés *et al.* 2014), ozonlama (O₃) ve ultraviyole ışını (15 W düşük basınçlı Hg-lambası) ile birleştirilmiş ozonlama prosesleri ile (O₃/UV), sulu çözeltilerden KET'nin giderimini inceledi. Elde edilen sonuçlardan, yalnız ozonlamayla

karşılaştırıldığında birleştirilmiş O₃/UV yöntemi ile ketoprofen bozunumunun daha anlamlı ölçüde hızlı gerçekleştiği anlaşıldı. Kullanılan deneysel şartlar altında ([KET]₀ = 1.0 × 10⁻⁴ mol L⁻¹, [O₃] = 4.94 × 10⁻⁶ mol dm⁻³, pH = 7), 1 saat'lik ozonlamayla %95'ten daha fazla bozunma değerine ulaşıldı. Birleştirilmiş yöntemde, birinci derece kinetik bulunurken, O₃ arıtımının belirlenen görünür hız sabitlerinin konsantrasyona hafifçe bağımlı olduğu gözlemlendi. Bu yöntem kullanıldığında mineralleşmenin sadece ozonlamaya göre (%60) daha yüksek değere (%90) ulaşıldığı anlaşıldı.

Ternes ve grubu (Ternes *et al.* 2003), belediye kanalizasyon arıtma tesisinden çıkan bir atıkta bulunan atenolol, seliprolol, metoprolol, propranolol, ve sotalol gibi beş β-blokörün bozunmasında, pH 7.2'deki ozonlamanın etkili olduğunu göstermiştir. Seliprolol, propranolol, ve sotalol görünüşte atenolol ve metoprololdan daha reaktiftir. 0.28 µg L⁻¹ seliprolol, 0.18 µg L⁻¹ propranolol, ve 1.32 µg L⁻¹ sotalolu dönüştürmek için 5 mg L⁻¹'lik ozon miktarı yeterliyken 0.36 µg L⁻¹ atenolol ve 1.7 µg L⁻¹ metoprololu tamamen dönüştürmek için daha yüksek ozon miktarı gerekli oldu (Ternes *et al.* 2003).

De la Cruz ve grubu (De la Cruz *et al.* 2013), suni (Xe-lambası, 1000 W) ve doğal güneş ışığı gibi iki farklı cihazı kullanarak doğrudan fotoliz ve TiO₂ fotokataliz yöntemleriyle propranolol (PRO) bozunmasını değerlendirildi. İşlem farklı TiO₂ konsantrasyonlarıyla (0.1, 0.2, 0.4 g L⁻¹) test edildi. Her iki yöntemde de 0.4 g L⁻¹ konsantrasyonun en iyi sonuçları verdiği görüldü. 240 dk sonra PRO bozunma yüzdeleri pilot tesiste %81, laboratuvar ölçekli sistemde %94'e ulaştı. Bu arada ulaşılan mineralleşme derecesi pilot tesis ve laboratuvar ölçekli sistemde sırasıyla, %30 ve %41 olarak gerçekleşti. Pilot tesis ve laboratuvar ölçekli sistemde direkt fotoliz ile 240 dk sonra PRO giderimi sırasıyla %77 ve %71 olarak belirlendi. Bununla beraber mineralleşme derecesi ihmal edilebilen derecedeydi (%7 ve %2).

Addamo ve grubu (Addamo *et al.* 2005b), TiO₂ fotokatalizi ile ranitidinin parçalanmasını inceledi. 50 mg L⁻¹ ranitidin, 0.4 g L⁻¹ katalizör, 8.5 mW cm⁻² foton akışı, 125 W orta basınçlı Hg-lambası ile 40°C'de UV/TiO₂ arıtım yöntemiyle 1 saat

içerisinde hemen hemen tamamı dönüştürüldü (Addamo *et al.* 2005b). Ek olarak, TOK'un yaklaşık %60'ı 5 saat arıtmadan sonra uzaklaştırıldı. Öte yandan, doğrudan fotoliz, ranitidin dönüşümü ve mineralleşmesinde daha az etkili olmuştur (Addamo *et al.* 2005b). Deneysel olarak gösterilmemiş olsalar da furan halkasının hidroksilasyonu ve S-oksidasyonu muhtemel bozunma yolları olarak öne sürülmüştür.

Rivas ve grubu (Rivas *et al.* 2009), ranitidin hidrokloridin sulu çözeltisinin ozonla yıkılarak parçalanması üzerine yaptığı bir çalışmada, yaklaşık 33 mg L⁻¹ ranitidin 10 dk içinde uzaklaştırılması için, 10 mg L⁻¹'lik ozon girişinin (gaz akış hızı 40 L s⁻¹) yeterli olduğunu, yalnızca alkali şartların (pH 11), TOK dönüşümünü %70'e yakın değere kadar arttırabildiğini ortaya koymuştur.

Dantas ve grubunun (Dantas *et al.* 2007) sulu çözeltilerde bezafibratin (BZF) ozonlaması üzerine bir yaptıkları bir çalışma, 0.5 mM bezafibratin pH 6'da ve 25°C sıcaklıkta, 0.73 mM ozon dozuyla, 10 dk içinde tamamen indirgendiğini, 120 dk süre içinde TOK gideriminin %40'ın altında gerçekleştiğini ortaya koymuştur. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi-kütle spektroskopisi (HPLC-MS) tekniği ile tanımlanan başlıca ara ürünler, BZF oksidasyonunun, aromatik halkanın hidroksilasyonu ve ozonun klorlanmamış aromatik halkaya saldırmasıyla gerçekleştiğini göstermiştir. BZF içeren sulu çözeltilerin ozonlanması, BOI₅/KOI oranının 0.26 değerine kadar sürekli artması, daha önce ozonlanmış örneklerin biyolojik parçalanabilirliğinin arttığını göstermiştir. Yan ürünlerin biyolojik olarak parçalanabilirliğin ve akut zehirliliğin değerlendirilmesi, ozonlama işleminin, biyolojik bozunabilirliği artırmak ve BZF içeren suların zehirliliğini azaltmak için uygun bir teknik olduğunu ortaya koymuştur.

Santiago ve grubunun (Santiago *et al.* 2011), düşük basınçlı Hg-lambası (15 W, $\lambda = 254$ nm) ile ultraviyole (UV) fotolizi ve UV/H₂O₂ ([H₂O₂] = 50 mg L⁻¹) proseslerini kullanarak, fenofibrik asitin sulu çözeltisinin bozunumunu araştırdığı bir çalışmada, fenofibrik asidin UV ve UV/H₂O₂ işlemleriyle bozunmasının hacim esaslı UV dozlarıyla tipik olarak 1 J cm⁻³'ün altında gerçekleştiğini ortaya koymuştur.

Ternes ve grubu (Ternes *et al.* 2003), diatrizoatın ozonlamaya karşı yüksek derecede direnç gösterdiğini bildirmiştir. Bir kanalizasyon arıtma tesisinin atık suyunda bulunan 5.7 mg L^{-1} diatrizoatın, pH 7.2’de, 5 mg L^{-1} ’lik ozon akış hızıyla yapılan ozonlamasında dönüşümün olmadığı gözlenmiştir. Ozon akış hızının 15 mg L^{-1} ’e artırılması, hidrojen peroksit ($10 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ ve $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_3$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) ilavesi veya UV ışınlaması ($15 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_3$ ve 110 W düşük basınç UV ünitesi, 254 + 185 nm; UV/O_3), diatrizoatın bozunmasını sırasıyla, %14, %25 ve %36’ya yükseltmiştir.

Real ve grubu (Real *et al.* 2009) ozonlama, UV ışını ve Fenton reaktifi de dahil olmak üzere birkaç ileri oksidasyon işlemi ile diatrizoatın kimyasal oksidasyonu üzerine yaptıkları çalışma sonuçlarını rapor etmiştir. Diatrizoatın ozonla reaksiyonu için ($[\text{DTZ}]_0 = 50 \text{ } \mu\text{M}$, ozon–hava gaz akışı = 40 L s^{-1} , $P_{\text{O}_3} = 0.24 \text{ kPa}$, pH = 7) ikinci derece hız sabiti ($k_{\text{O}_3\text{-DTZ}}$), $0.05 \pm 0.01 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak elde edildi. Diatrizoat farmasötiklerinin doğrudan ozonlanmasının ihmal edilebilir olduğunu ve bu bileşiğin ozonlama sürecinde bozunmasının esas olarak radikalik yolla gerçekleştiğini gösteren değer gerçekten düşüktü. Ayrıca, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ sistemi için birinci dereceden hız sabitleri de rapor edilmiştir. 0.2 mM’ye kadar hidrojen peroksit ilavesi, fotobozunma işleminde toplam olarak herhangi bir iyileşmeye yol açmadı. Sonuçlar, Fenton reaktifi ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.5 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0.1 \text{ mM}$, pH = 3 ve $T = 20^\circ\text{C}$) kullanarak diatrizoatın %41.5 oranında giderildiğini, düşük basınçlı buhar Hg–lambasıyla (15 W, $\lambda = 254 \text{ nm}$), pH = 3’te ultra saf suda 5 dk’lık UV/Fenton sistemiyle ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.5 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0.1 \text{ mM}$) giderim değerinin %64.7 olduğu bulundu.

Doll ve Frimmel (Doll and Frimmel 2004), iomeprolün TiO_2 fotokatalizi ile bozunmasını araştırdı. $500 \text{ mg L}^{-1} \text{ TiO}_2$ (Hombikat UV 100) ve UV/TiO_2 prosesi ile 3 dk’lık arıtımla, 4.1 mg L^{-1} iomeprolün yaklaşık %68’i dönüştürülmüş ve kantitatif iyotun yaklaşık %40’ı iyodür olarak salınmış, 1000 W Xe kısa ark lambasıyla, pH 6.5’te ve 20°C ’de solar radyasyonla simüle edilmiştir. İomeprol dönüşümü, deiyodinasyon ile karşılaştırıldığında, organik ürünlerin ve ara ürünlerin oluşumunu gösteren ÇOK giderimi çok yavaştı, ancak kimlikleri bilinmiyordu (Doll and Frimmel 2004).

Seitz ve grubu (Seitz *et al.* 2008), laboratuvar ölçekli içme suyu arıtımında, $1 \mu\text{g L}^{-1}$ ile 10 mg L^{-1} arasında değişen bir başlangıç konsantrasyonundaki iomeprolin bozunmasında ozonlamanın performansını araştırdı. Sonuçlar, 10 dk içinde 1 mg L^{-1} iopromid için 3 mg L^{-1} ozon dozu ile %70 oranında bozunma gerçekleştiğini gösterdi. pH 7 ve 9'da iomeprol için önemli bir mineralleşme sağlanamamışken, pH 12'de, 3 mg L^{-1} 'de bazı ozon dozlarıyla 20 dk temas ettikten sonra başlangıç iomeprol konsantrasyonunun yaklaşık %40'ı mineralize olduğu anlaşıldı.



3. MATERYAL ve METOT

Bu bölümde, araştırma boyunca kullanılan kimyasallar ve malzemeler tanımlanmış, uygulanan analitik yöntemler ayrıntılı olarak anlatılmış ve karakterizasyon teknikleri hakkında bilgi verilmiştir. Çalışmanın tüm aşamaları çeker ocakta gerçekleştirilmiştir. Çözelti hazırlamada ve diğer suyun kullanıldığı yerlerde saf su kullanılmıştır. Çözeltiler ölçekli balon jojelerde hazırlandıktan sonra güneş ışığından etkilenmemesi için alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Kullanılan cam malzemeler deterjanlı suda yıkandıktan sonra sırasıyla, saf su ve asetondan geçirilip etüvde kurutulmuştur.

Yapılan çalışma aşağıda tanımlanan basamakları içermektedir.

- Fotoreaktörün tasarım ve kurulumu,
- Fotokatalizörlerin sentezi (TiO_2 nanopartikülleri ve TiO_2/MMT nanokompozitleri),
- MMT ve sentezlenen örneklerin karakterizasyonu,
- Seçilmiş olan hedef kirletici bileşenin spesifik özelliklerinin belirlenmesi ve farklı oksidasyon şartları altında gösterdiği davranışın değerlendirilmesi amacıyla ön denemelerin yapılması,
- Parametrik çalışmalar, mekanistik analizler ve ara ürünler hakkında ayrıntılar içeren model bileşiklerin bozundurulmasıyla ilişkili yoğun ve kapsamlı çalışma,
- Fotokatalitik ve birleştirilmiş fotokatalitik ozonlama prosesleri için deney sonuçlarının yapay sinir ağı (ANN) ile modellenmesi,
- Kemometrik değerlendirme ve çoklu cevap optimizasyon yaklaşımını kullanarak farmasötik karışımlarının bir arada fotokatalitik ozonlamasının izlenmesi.

3.1. Makine-teçhizat

Bu çalışma süresince kullanılan makine-teçhizat ve diğer alet ve cam malzemeler Çizelge 3.1’de sunulmuştur.

Çizelge 3.1. Kullanılan makine-teçhizat ve diğer cam malzemeler

Tür	Model	Üretildiği firma, ülke
Isıtıcıly manyetik karıştırıcı	Heidolph	Heidolph, Almanya
Otoklav	El yapımı	Fattah Co., İran
Fırın	Mettler Toledo 2736	Köttermann, Almanya
pH-metre	Mettler Toledo	Mettler Toledo, Çin
Kül fırını	Lenton	Lenton, İngiltere
Ultrasonik banyo	Bandelin Sonorex	Panadent, Almanya
Termostatik çalkalayıcı	Julabo SW22	Julabo, Almanya
UVA-lambası (8W, 16W)	F8T5 BLB	Philips, Hollanda
UVB-lambası (16W)	29 84 40 Herolab	Herolab, Almanya
UVC-lambası (16W)	Sylvania	Sylvania, Çin
UV-vis spektrofotometre	Varian Cary 100	Varian, Inc., Avustralya
Ozon jeneratörü	TOGC2	Triogen Ltd., İskoçya
Zetametre	Zeta Meter 3.0 ⁺	Zeta-Meter, Inc., ABD
Santrifüj	Hettich EBA 20	Hettich, Almanya
Terazi	AS 220.R2	RADWAG, Polonya
Flowmetre	SHO-RATE	Sho-Rate™, Almanya
Mikropipet	Eppendorf Research Plus®	Eppendorf, Almanya
Mikropipet uçları	Eppendorf epT.I.P.S.® Tip	Eppendorf, Almanya
Kuvars küvet	100-QS Hellma	Hellma analytics, Almanya
Cam malzemeler	ISOLAB	ISOLAB GmbH, Almanya
Saf su cihazı	GFL 2012	GFL, Almanya
Puar	ISOLAB	ISOLAB GmbH, Almanya
Vial cam şişe	WHEATON	WHEATON, ABD
Parafilm	ISOLAB	ISOLAB GmbH, Almanya
Plastik şırınga	Genject	Genject, Türkiye
Güç kaynağı (UPS)	A1-ENEL	ENEL, Türkiye
Süzgeç kağıdı	Whatman, 1442 110	Whatman International Ltd., İngiltere
Kronometre	ISOLAB	ISOLAB GmbH/Almanya
Peletleme presi	TEKSER	ABD
Fotoreaktör	Borosilikat cam	Çalışkan cam Co. Türkiye
Partikül boyut analizi	Malvern Mastersizer 2000	Malvern Instruments, Birleşik Krallık
X-ışını difraksiyonu (XRD)	PANalytical X'Pert PRO	PANalytical, Almanya

Çizelge 3.1. (devam)

Tür	Model	Üretildiği firma, ülke
Yüzey Alan Analizi	Gemini 2385	Micromeritics Instruments, ABD
X-ışını floresans spektrofotometre (XRF)	Rigaku ZSX Primus II	Rigaku, Japonya
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	Mira 3 (Tescan)	Tescan, Çek Cumhuriyeti
Fourier dönüşüm infrared spektrofotometresi (FTIR)	Tensor 27, Bruker	Bruker, Almanya
Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM)	JEOL JEM-2100F	JEOL Ltd., Japonya
Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	Philips CM30	Philips, Japan
Gaz kromatografisi	6890	Agilent Technologies, Kanada
Kütle spektrometresi	5973	Agilent Technologies, Kanada
İyon kromatografisi	ICS-3000 Dionex	Dionex, ABD
Ultraviyole-görülebilir dağılır yansıma spektrometre UV-vis DRS	Shimadzu UV-2550	Shimadzu, Japonya
Yüzey Alan Analizi	Gemini 2385	Micromeritics Instruments, ABD
X-ışını floresans spektrofotometre (XRF)	Rigaku ZSX Primus II	Rigaku, Japonya
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	Mira 3 (Tescan)	Tescan, Çek Cumhuriyeti
Fourier dönüşüm infrared spektrofotometresi (FTIR)	Tensor 27, Bruker	Bruker, Almanya
Gaz kromatografisi	6890	Agilent Technologies, Kanada
Kütle spektrometresi	5973	Agilent Technologies, Kanada

3.2. Kimyasallar

Çalışma esnasında kullanılan kimyasalların formül, moleküler ağırlık, saflık ve satın alındığı üretici firma Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Kimyasalların ve malzemelerin listesi

Madde	Kimyasal formülü	M (g mol ⁻¹)	Saflık (%)	Üretici firma, ülke
Mutlak etanol	C ₂ H ₆ O	46.07	99.8	Merck, Almanya
Aseton	C ₃ H ₆ O	58.08	99	Sigma–Aldrich, Almanya
Dietil eter	(C ₂ H ₅) ₂ O	74.12	—	Merck, Almanya
Hidroklorik asit	HCl	36.46	37	Sigma–Aldrich, Almanya
Sülfürik asit	H ₂ SO ₄	98.07	98	Sigma–Aldrich, Almanya
Fosforik asit	H ₃ PO ₄	98.00	85	Merck, Almanya
Montmorillonit	—	—	—	Sigma–Aldrich, Almanya
Sodyum hidroksit	NaOH	39.99	99.99	Sigma–Aldrich, Almanya
Sodyum bikarbonat	NaHCO ₃	84.00	99.5	Merck, Almanya
Sodyum nitrat	NaNO ₃	84.99	99	Merck, Almanya
Sodyum klorür	NaCl	54.44	99.5	Merck, Almanya
Sodyum florür	NaF	41.98	97	ACROS organics, ABD
Sodyum sülfat	Na ₂ SO ₄	142.04	99	Sigma–Aldrich, Almanya
Potasyum iodyür	KI	166.00	99	Sigma–Aldrich, Almanya
Hidrojen peroksit	H ₂ O ₂	34.01	35	Merck, Almanya
Potasyum iyodat	KIO ₃	214.00	99.9	Sigma–Aldrich, Almanya
Monosodyum fosfat	NaH ₂ PO ₄	119.98	98	Sigma–Aldrich, İsviçre
Sodyum sülfat	Na ₂ SO ₃	126.04	99.2	Fisher scientific Co., ABD
Potasyum persülfat	K ₂ S ₂ O ₈	270.32	98	Fluka, Almanya
Sodyum karbonat	Na ₂ CO ₃	105.98	99.5	Avantor™ Performance Materials, ABD
Kloroform	CHCl ₃	119.38	99	Sigma–Aldrich, Almanya
Tersiyer bütanol	(CH ₃) ₃ COH	74.12	99.5	Sigma–Aldrich, Almanya
Benzokinon	C ₆ H ₄ O ₂	108.09	98	Fluka, Almanya
L–askorbik asit	C ₆ H ₈ O ₆	176.12	99	Sigma–Aldrich, Almanya
Gümüş nitrat	AgNO ₃	169.87	99	Sigma–Aldrich, Almanya
Etilendiamin tetraasetik asit, EDTA	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	292.24	99	Sigma–Aldrich, Almanya
Setiltrimetilamonyum bromür, CTAB	C ₁₉ H ₄₂ BrN	364.45	98	Sigma–Aldrich, Almanya
N,O–Bis–(trimetilsilil)–asetamit	CH ₃ C[=NSi(CH ₃) ₃]OSi(CH ₃) ₃	203.43	95	Sigma–Aldrich, Almanya
Tetraetil ortotitanat, TEOT	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	228.11	—	Sigma–Aldrich, Almanya
Indigo karmin	C ₁₆ H ₈ N ₂ Na ₂ O ₈ S ₂	466.35	—	Merck, Almanya
Saf kuru oksijen	O ₂	32	99.99	Asef ziya aslan, Türkiye

3.3. Su Örneklerinin Alınması

Çalışmada, ilaç örneğinin hazırlanmış olduğu suyun fiziksel özelliklerinin proses üzerine etkisini değerlendirmek için, farklı yerlerden alınan su örnekleri ile deneyler

yapılmıştır. Deneylerde, saf su dışında, üniversitemiz çeşmesinden akan su ve Paşapınarı'ndan alınan su kullanılmıştır. Bekleme esnasında suyun güneş ışığından etkilenmemesi için örnekler karanlıkta bekletilmiştir. Bu çalışmada kullanılan su örneklerinin karakteristik özellikleri Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Su örneklerinin karakteristik özellikleri

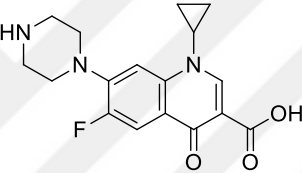
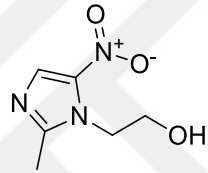
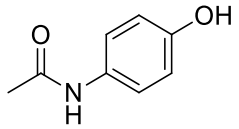
Parametre	Birim	Örnek		Yöntem
		Üniversite	Paşapınarı	
pH	–	7.82	7.22	TS EN ISO 10523
İletkenlik	$\mu\text{S cm}^{-1}$	323	117	TS 9748 EN 27888
TÇM	mg L^{-1}	226.1	90	–
KOİ	mg L^{-1}	0.8	3	–
Cl^{-}	mg L^{-1}	9.83	0.8	TS EN ISO 1034
F^{-}	mg L^{-1}	0.12	0.33	TS EN ISO 1034
SO_4^{2-}	mg L^{-1}	19.84	1.54	TS EN ISO 1034
NO_3^{-}	mg L^{-1}	15.99	2.69	TS EN ISO 1034
NO_2^{-}	mg L^{-1}	0.04	<0.05	TS EN ISO 1034
BrO_3^{-}	$\mu\text{g L}^{-1}$	<0.95	n.d.	EPA 300.0
Na^{+}	mg L^{-1}	6.11	5.48	EPA 200.7
NH_4^{+}	mg L^{-1}	<0.15	<0.01	EPA 200.7
Mg^{2+}	mg L^{-1}	<5	3.82	EPA 200.7
Fe^{2+}	$\mu\text{g L}^{-1}$	<5	<5	EPA 200.7
Al^{3+}	$\mu\text{g L}^{-1}$	<5	30	EPA 200.7
Toplam sertlik	mg L^{-1}	152	250	–
Kalsiyum sertliği	mg L^{-1}	80	188	–
Magnezyum sertliği	mg L^{-1}	72	62	–

TÇM: Toplam çözölmüş katılar, KOİ: Kimyasal oksijen ihtiyacı, n.d.: belirlenmemiş

3.4. Kullanılan Farmasötik Bileşiklerin Özellikleri

Çalışmamızda çevrede sık karşılaşılmaması nedeniyle SİP, MET ve APAP olmak üzere üç ilaç hedef kirletici olarak seçilmiştir. MET ve APAP, Sigma–Aldrich Co. (ABD)’den, SİP ise Farabi farmasötikleri şirketinden (İran) temin edilmiştir. Çizelge 3.4, model kirleticiler olarak kullanılan farmasötiklerin özelliklerini ve yapılarını göstermektedir.

Çizelge 3.4. Farmasötiklerin karakteristikleri.

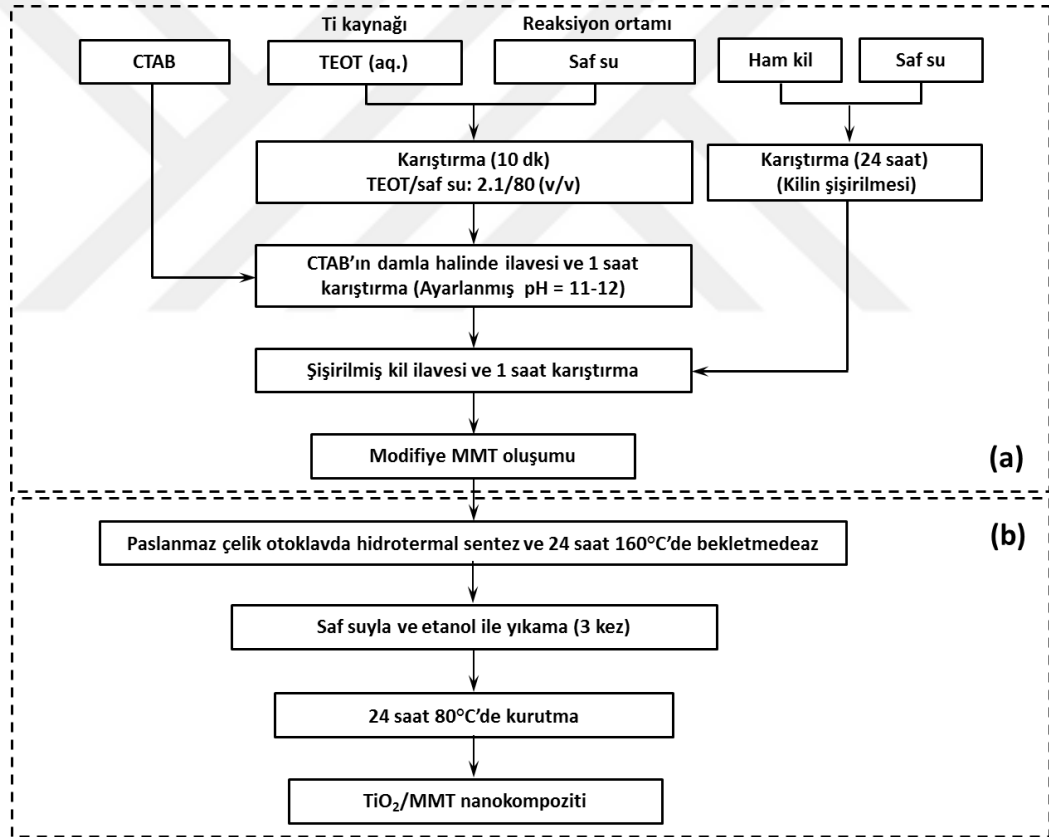
Özellikleri	Farmasötikler		
	SİP	MET	APAP
Kimyasal yapı			
Moleküler formül	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃	C ₆ H ₉ N ₃ O ₃	C ₈ H ₉ NO ₂
CAS No.	—	443–48–1	103–90–2
M _w (g mol ⁻¹)	331.346	171.15	151.163
λ _{max} (nm)	276	320	242
pK _a	5.9 ve 8.89	2.38	9.38
Sınıfı	Antibiyotik	Antibiyotik	Analjezik
Suda çözünürlük (mg mL ⁻¹) (25°C)	30	10	17

3.5. Örneklerin Sentezi

3.5.1. TiO₂/MMT Nanokompozitinin Sentezi

TiO₂/MMT nanokompozitinin sentezinde, basit bir yöntem olan hidrotermal yöntem kullanılmıştır. Bunun için, 100 mL saf suya ilave edilen 1 g MMT örneği oda sıcaklığında 24 saat karıştırılarak kil örneğinin şişmesi sağlanmıştır. Diğer yandan, TEOT’un 10 mmol’u 80 mL’lik saf su içerisine damla halinde eklenmiş ve 10 dk süreyle karıştırılmıştır. Bu çözeltiye, CTAB’ın belirli miktarı eklenerek karıştırma işlemine devam edilmiştir. pH’ı NaOH (0.1 M) ile 11–12’ye ayarlanan çözelti, 1 saat

daha karıştırıldıktan sonra daha önce hazırlanan MMT çözeltisine ilave edilmiş ve bu şekilde 1 saat daha karıştırılmıştır. Daha sonra, hazırlanan bu çözelti teflon kaplı paslanmaz çelikten yapılmış basınca dayanıklı reaktör (otoklav) içerisine alınmış, kapağı kapatıldıktan sonra 160°C'de 24 saat bekletilmiştir. Oda sıcaklığında soğuyan çözelti üç kez damıtılmış suyla 1 kez etanolle yıkanarak istenmeyen safsızlıklar uzaklaştırılmıştır. Kalıntı kısmı, fırında 80°C'de yaklaşık 24 saat kurumaya bırakılmış, daha sonra deneylerde kullanmak üzere kapalı kaplara alınarak muhafaza edilmiştir. Şekil 3.1'de TiO₂/MMT sentezinde takip edilen basamaklar şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.1. TiO₂/MMT nanokompozitinin hazırlanmasında için izlenen adımların akış diyagramı: (a) öncü hazırlık ve (b) nanokompozit sentezi

3.5.2. TiO₂ nanopartiküllerin sentezi

Saf TiO₂ nanopartikülleri, bölüm 3.5.1’de açıklanan prosedürde olduğu gibi, fakat kil ilavesi olmadan sentezlenmiştir.

3.6. Katalizörlerin Karakterizasyonu

3.6.1. UV–görünür bölgede difüze yansıma spektroskopisi (UV–vis DRS)

Bir malzemenin absorpladığı dalga boyu aralığının ve absorpsiyon şiddetinin analiz edilmesi için materyalin absorpsiyon spektrumunun hesaplanması son derece önemlidir. UV–görünür bölge spektrofotometreler (UV–vis), ultraviyolede görünür bölgeye kadar aralıkta elektromanyetik spektrumun taramasını yapar. Bu frekanslarda moleküllerde çoğunlukla elektron geçişleri meydana gelir. Çünkü yarı iletkenler, izin verilen elektron konumlarına karşılık gelen ayrı enerji seviyelerine sahiptir. Bu nedenle, bant aralığının boyutunu ve türünü (doğrudan veya dolaylı) belirleyebilir. Bu, genellikle ince filmlerde kullanılan Tauc eğrisi kullanılarak yapılır (Tauc 1968):

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (3.1)$$

Burada; α , absorpsiyon katsayısı, $h\nu$, söz konusu ışının enerjisidir; A , e^-/h^+ etkin kütlelerine dayalı bir sabit olup, n doğrudan veya dolaylı bir bant aralığı geçişinde 0.5 ve 2 değerlerini alabilir. UV–vis spektrofotometrelerinde veriler genellikle, dalga boyundaki değişimi apsis, bunlara karşılık gelen absorbans (A) veya reflektans (R) değerlerini ordinat ekseninde verecek şekilde verilir. Absorpsiyon katsayısı aşağıdaki yöntemlerle hesaplanabilir:

Kubelka–Munk ilişkisi;

$$\alpha = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (3.2)$$

Yansıma, aşağıdaki denklemlerle absorpsiyon ile ilgilidir:

İletim–yansıtma–absorpsiyon ilişkisi;

$$1 = T + R + A \quad (3.3)$$

Burada T, % iletimdir. Genellikle spektrofotometreler absorbansı logaritmanın bir fonksiyonu olarak verir. Bu yüzdeye dönüştürülecekse, aşağıdaki ilişki kullanılabilir:

Absorpsiyon dönüşümü

$$A(\%) = 1 - 10^{-A_{\log 10}} \quad (3.4)$$

Yarı iletken bant aralığı yaklaşık olarak absorpsiyon şiddetine eşittir ve dolayısıyla Tauc eğrisine (3.1 Denklemi) benzer şekilde absorpsiyona ($\log 10$ y–ekseni) karşı dalga boyu eğrisi üzerinde x eksenine doğru ekstrapolasyondan bulunabilir.

Planck ilişkisi (nm);

$$E = \frac{hc}{\lambda} \rightarrow h\nu = \frac{1240}{\lambda} \quad (3.5)$$

Absorpsiyon şiddeti, parçacık boyutu azaltılarak maviye kaydırılabilir ve bunun çoğunlukla ya kuantum boyutu etkisinden ya da doğrudan yük transfer geçişinden kaynaklandığı kabul edilebilir. Eğer bant aralığı bölgesi uzun bir kuyruğa sahipse ve kırmızı kaymış gibi görünüyorsa, bu ek alt bant aralıklı hallerin mevcut olduğu sonucunu ortaya çıkarmaktadır (Tsunekawa *et al.* 2000).

Bu çalışmada, örneklerin bant aralığı, entegre bir cihaz ile donatılmış bir Shimadzu UV-2550 (Japonya) kullanılarak mor ötesi görünür yaygın yansıma spektrometresi (UV-vis DRS) ile hesaplandı. Örneklerin UV-görünür spektrumları 200-800 nm aralığında kaydedildi.

3.6.2. X-ışını difraksiyonu (XRD)

XRD; genellikle kristal bir malzemenin faz, saflık ve bileşimi de dahil olmak üzere atomik ve moleküler yapısını hızlı şekilde sınıflandırmada kullanılır. X-ışınları, bilinmeyen bir bileşende ateşlendiğinde elastik saçılmalara (Rayleigh) sebep olur. Uyumlu veya uyumsuz saçılmaların belirli açıları Bragg kanunuyla verilen kafes parametreleri ile ilgilidir (Bragg 1934):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.6)$$

Burada; n , bir tam sayı, λ , elektromanyetik radyasyonun dalga boyu, d , atomik düzlemler (atomlar değil) arasındaki mesafe ve θ atomik düzlem ve söz konusu X-ışını açıları arasındaki açıdır. Hem X-ışını kaynağının hem de dedektörün (2θ) açısını değiştirerek difraksiyon deseni olarak isimlendirilen şiddet ve saçılma açısı arasındaki ilişkiyi bulmak mümkündür. Bu desen, ayarlanmış saçılma açılarının şiddetine göre bir element veya bileşiği hızlı bir şekilde belirlemek için veri tabanı olarak kullanılır. Bu, özellikle fotokatalitik mekanizmalara bir bakış açısı kazandırmak için iyi bir tekniktir. Çünkü bant aralıkları faz ve kristallikle değişebilir ve fotokatalitik aktiviteyi etkileyebilen safsızlıklar kolayca görülebilir. Daha ileri analizler, kristal boyutu ve moleküler arasındaki ortalama mesafe gibi bileşiğe ait spesifik özellikleri de verebilir. Eğer geniş bir pikle birlikte zayıf bir pik de varsa bu zayıf kristalliğin göstergesidir. Bununla birlikte, geniş özellikli iyi pik cevapları çoğunlukla partikül boyutunun çok değiştiği anlamına gelebilir. Ortalama partikül veya kristal boyutu Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanabilir (Hart 1975):

Scherrer denklemi;

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.7)$$

Burada; k , şekil faktörü (~ 1 , fakat kristal şekline bağlı), λ , X-ışını dalga boyu, β , maksimum şiddetteki pikin yarısının genişliği, θ , Bragg açısı ve D , parçacık boyutudur. Şunu belirtmek gerekir ki, Scherrer denklemi sadece nano boyutlu partiküllere uygulanır ve $0.1 \mu\text{m}$ 'lik tane boyutu ile sınırlıdır. Daha da önemlisi, Scherrer formülü aslında partikül boyutuna göre daha zayıf bağı hesaplar. Bunun sebebi, difraksiyon pikindeki genişlemenin sadece kristallik boyutu değil, homojen olmayan gerilme ve cihaz etkileri gibi birçok faktörle de meydana gelebilmesidir (Bueno-Ferrer *et al.* 2010). Scherrer denklemi SEM veya TEM gibi daha uygun partikül boyutu belirleyen teknikler olduğunda tercih edilmemelidir.

Bu çalışmada, hazırlanan katalizörlerdeki mevcut kristal fazlarını tayin etmek için XRD tekniği kullanıldı ve yine katalizörlerden elde edilen X-ışını difraksiyon pikleri, fazların kristal boyutunu tayin etmek için kullanıldı. Bu analiz ışınımlı (45 kV, 40 mA, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) ve lineer VANTEC dedektörlü PANalytical X'Pert PRO difraktometresi (Almanya) kullanılarak yapılmıştır. Veriler, 0.02 s^{-1} tarama hızında ve her nokta için 1 s'de olmak üzere $2\theta = 2-80^\circ$ aralığında yapıldı. Faz eşleşmesi ve temel düzeltmeleri JCPDS veritabanı kullanılarak Bruker EVA yazılımı üzerinde yapıldı. Toz halindeki örnek amorf bir cam (Rigaku) veya silikon (Bruker) örnek tutucu üzerinde yayıldı.

3.6.3. Taramalı ve geçirimli elektron mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) yarı iletkenlerin yüzey yapısını görüntülemek için kullanılan iki farklı tekniktir. SEM, genellikle partiküllerin boyutunu tanımlamak ve özellikle uygun kalınlıktaki örneklerin yüzey morfolojisini incelemek için kullanılır. SEM, örneğin yüzeyi ile etkileşime giren yüksek enerjili elektron demeti oluşturur. Bu daha sonra geri saçılmış ve geri saçılıp

yayılmış ikincil elektronları yayar ve bunların tümü dedektörler tarafından tutularak alan derinliği görüntüsüne dönüştürülür. Bu, iki boyutlu görüntü olmasına rağmen görünüşe üç boyut görüntüsü verir.

TEM, yaklaşık 100 nm boyutundaki örnek üzerinden elektron demetinin geçişini içerir. Bu demet örnek ile etkileşir ve atomların etrafında kırılarak bir fotoğraf filmi veya şarj bağlı kamera sensörü üzerinde bir görüntü oluşturur. TEM, esasında 10 nm'den daha küçük nanopartiküllerin veya ince filmlerin görüntülenmesinde kullanılırken, SEM görüntüsü ile görülemeyen metalik/kristal gibi nano ölçekli yüzey katkı maddelerinin belirlenmesinde de kullanılabilir. SEM'e benzemeyen TEM, iletken olmayan örneklerin incelemesine de izin verir. Eğer SEM kullanarak iletken olmayan bir örnek incelenecek olursa "yüklenme" olarak bilinen ve genelde örneği bozarak görüntülemeyi zorlaştıran bir etki meydana gelir. Eğer şarj bağlı kamera sensörü veya fotoğraf filmi doğru pozisyonda ise, o zaman örnekten gelen ve kristal yapının göstergesi olan difraksiyon halkaları veya noktaları görmek mümkün olur. Bazı alet parametreleri biliniyorsa XRD'den elde edilen halkaların boyutunu, bilinen kristal d-mesafeleri ile ilişkilendirmek mümkün olur. O zaman difraksiyon pikini kullanarak hangi kristal düzlemin gözleendiği tayin edilebilir ve bu özellikle yüzey merkezli kristaller üzerinde çalışırken faydalıdır. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi bazen EDX olarak ifade edilir. Bu analitik teknik çoğunlukla örneklerin elementel analizi için kullanılır ve sonuçta elementlerin spektrumu ve bunların oranları elde edilir. SEM'den gelen elektron demeti, örnek içerisindeki temel hal elektronlarını uyarmak ve dışarı çıkmaya zorlamak için kullanılır. Geride kalan boş temel hal bir üst kabuktan gelen elektronla doldurulur ve bu arada X-ışını yayınlanır. Yayınlanan X-ışını her bir element için spesifik olan iki kabuk arasındaki farka eşit bir enerjiye sahiptir (Egerton 2011). Bu işlem fotokataliz çalışmalarında, yüzeyde beraber bulunan katalizörlerin dağılımını ya da safsızlıkları belirlemek için kullanılabilir. Örneklerin elementel analizini ve yüzey morfolojisini analiz etmek için, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi ile birleştirilmiş taramalı elektron mikroskobu (SEM), (Mira 3 FEG-SEM (Tescan, Çek Cumhuriyeti)) kullanarak yapıldı. Ayrıca, hızlandırma voltajları düşük olduğundan, zayıf iletken örneklerdeki elektrostatik yüklenme, görüntü kalitesi bozulmadan büyük ölçüde azalır.

Toz halindeki örnekler için iletken yapıştırıcı olarak karbon bant kullanılır. Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM) görüntüleri 200 kV'ta çalışan JEOL JEM-2100F (Japonya) kullanarak alındı. TEM görüntüsü 150 kV'ta çalışan Philips CM30 (Japonya) kullanılarak alınmıştır. Bu analiz için, etanol içerisindeki örnekler ultrasonik titreşim altında 15 dk dispers edildikten sonra dispers edilmiş örneğin bir damlası amorf karbonla kaplanmış bakır ızgara üzerine yerleştirildi ve TEM görüntüsü alındı.

3.6.4. Spesifik yüzey alanı ölçümleri için BET yöntemi

Brunauer–Emmett–Teller (BET) teorisi, gaz moleküllerinin yüzeye zayıf van der Waals etkileşimleriyle fiziksel adsorpsiyonunu dikkate alır (Brunauer *et al.* 1938). Teori; malzemelerin spesifik yüzey alanlarını ölçmede kullanılabilecek bir yöntem olarak genişletilmiştir. Fotokataliz proseslerinde yüzey alanının bilinmesi önemlidir. Çünkü katalizörün yüzey alanı ne kadar yüksek ise birim alan başına potansiyel aktif merkez sayısı da o kadar yüksek olur, bu da fotokatalitik aktivitede artış sağlar. Gaz moleküllerinin katı yüzeyinde tek tabaka halinde adsorpsiyonunu dikkate alan Langmuir teorisinden uyarlanarak geliştirilen BET teorisi, çok tabakalı adsorpsiyona müsaade eder ve aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplama yapılır.

BET denklemi;

$$\frac{1}{v_a \left[\left(\frac{p_0}{p} \right) - 1 \right]} = \frac{(c-1)}{v_m c} \left(\frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{v_m c} \quad (3.8)$$

Burada; v_a , standart sıcaklık ve basınçta (STP) adsorplanan gazın hacmini, p ve p_0 , fiziksel olarak adsorplanmış gazın (çoğunlukla azot, N_2) yaklaşık 195.5°C'deki kısmi buhar basıncı ve doyguluk buhar basıncını, c , BET sabitini ve v_m , tek tabaka oluşturmak için hacim başına adsorplanmış gaz miktarını göstermektedir.

BET sabiti (c);

$$c = e^{\frac{(E_1 - E_L)}{RT}} \quad (3.9)$$

ile hesaplanır. Burada E_1 ilk tabakanın adsorpsiyon ısı ve E_L sonraki tabakalar için adsorpsiyon (yoğunlaşma) ısına karşılık gelir.

$1/v_a[(p_0/p)-1]$ değerlerinin p/p_0 'a karşı grafik edilmesi ile elde edilen doğrunun eğimi $(c-1)/v_{mc}$ 'yi, kayması ise $1/v_{mc}$ değerini verir. Grafik eğrisi $0.01 \leq \left(\frac{p_0}{p}\right) \leq 0.3$ aralığında doğrusallık gösterir.

BET spesifik yüzey alanı aşağıdaki denklemde verilmiştir;

$$S_{BET} = \left(\frac{v_m N_A a}{m \times 22400} \right) \quad (3.10)$$

Burada S , spesifik yüzey alanı ($m^2 g^{-1}$), N_A , Avogadro sayısı, a , tek adsorbat molekülünün etkin kesit alanı (m^2), m ise, adsorbentin kütlesini (g) göstermektedir. Pratik bakış açısından, spesifik yüzey alanı için bir değer elde etmek gerçekte çok daha basittir. Çünkü yazılım yukarda otomatik olarak hesaplanabilen yüzey alanı analizcisine eşlik eder. Gerekli olan şey örnek kütlesinin kesin olarak ölçülebilmesi ve doğrusallık noktasının doğru şekilde seçilmesidir. Doğrusallık (en iyi uyan çizgi) korelasyon katsayısının (R-faktörü) mümkün olduğu kadar bire yakın olmasını (≥ 0.999) sağlayan deneme yanılma işlemleri ile iyileştirilebilir.

Örneklerin yapısal özellikleri, Gemini 2385 azot adsorpsiyon cihazı (Micromeritics Instruments, ABD) ile 77 K'deki N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerinden faydalanarak ve BET ve Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemlerini kullanmak suretiyle tayin edildi. Bunun için, öğütülmüş örnekler borosilikat viyaller içerisine

yerleştirildi. Adsorpsiyon izotermi artan bağıl basınçla (p/p_0) katalizör yüzeyine adsorplanan azot miktarını ölçerek elde edildi. Ayrıca, azalan basınca bağlı olarak katalizör yüzeyinden uzaklaşan azot miktarından desorpsiyon izotermi elde edildi. R^2 değerleri (doğrusal regresyon) tüm örnekler için mümkün olduğu kadar bire yakın olacak şekilde (≥ 0.9998) ayarlandı.

3.6.5. Fourier dönüşüm infrared spektroskopisi (FTIR)

Katalizörde mevcut olan fonksiyonel grupları tanımlamak, örnekteki bileşen iyonlarının miktarını ve türünü belirlemek için FTIR kullanılabilir. Bu spektroskopik yöntemde, infrared ışınları örnek içerisinden geçirilir. Bu ışınların bazıları örnek tarafından absorplanırken bazıları ise iletilir. Örneğin, parmak izinden elde edilen spektrum moleküler absorpsiyon ve iletimi gösterir. Bundan başka, absorpsiyon pikleri örneğin atomlarının bağları arasındaki titreşim frekanslarına karşılık gelir. Bu çalışmada, örneklerin spektrumu KBr pelet tekniğini kullanarak 1 cm^{-1} çözünürlükte ve $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında, Tensor 27'de, Bruker (Almanya) alınmıştır. Veriler, FTIR spektroskopi spektrum yazılım 5.0 versiyonu kullanarak elde edilmiştir. 0.01 g örnek içeren örnek ve KBr katı karışımı homojen şekilde karıştırıldı ve pelet elde etmek için sıkıştırıldı. Daha sonra infrared ışın demeti pelet içerisinden geçirildi. Örnekteki moleküller kimyasal bağlarının karşılık geldiği titreşim frekansına sahip fotonları absorplar. Bir dedektörle örnekteki fonksiyonel grupların tipini tanımlamak için parmak izi olarak kullanılan dalga sayısı geçirgenlik vs. gösteren infrared spektrumunu çizmek için iletilen ışınların şiddeti ölçülür (Neena Jaggi and Vij 2006).

3.6.6. X-ışını Floresansı (XRF)

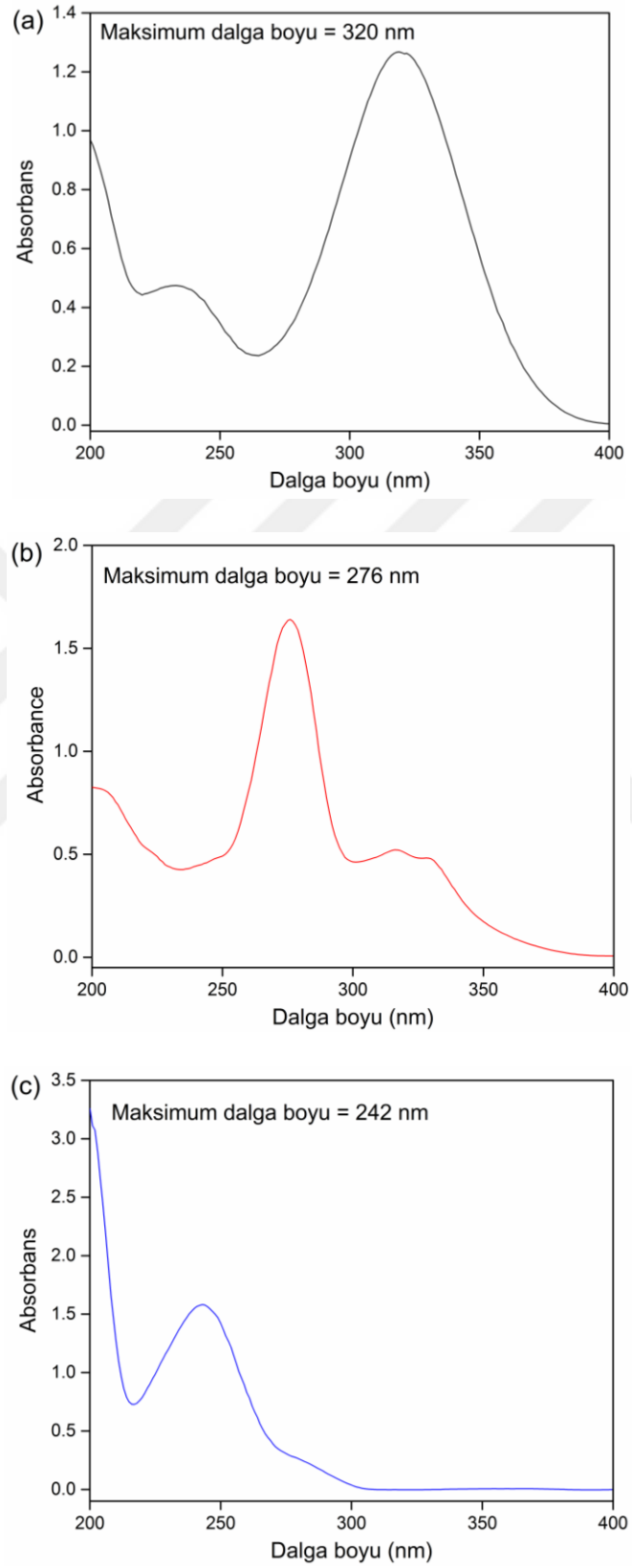
Yüksek enerjili elektronlarla veya diğer X-ışını ya da ışın fotonlarıyla bombardıman edilerek uyarılan bir malzemenin karakteristik X-ışınları veya sekonder X-ışınlarını yaymasıdır. Eğer söz konusu parçacık yeteri kadar yüksek enerjiye sahipse orbital elektronunu hedef atomun iç kabuğunun dışarısına çıkarabilir. Boşluğu doldurmak için iki kabuğun bağlanma enerjisi farkına eşit enerjili fotonu yayarak yüksek kabuktaki

elektronlardan biri iç kabuğa geçer. X-ışını floresansı farklı enerjilerdeki X-ışınlarının emisyon spektrumunu meydana getirir. Bu emisyon spektral çizgileri hedef elemente bağlıdır ve buna karakteristik veya floresan X-ışınları denir. Bu spektrumları, pik enerjisini elementin bağlanma enerjisiyle karşılaştırarak elementleri tanımlamak için kullanabiliriz (Verma 2007). Bu çalışmada, örneklerin kimyasal bileşimi XRF (Rigaku ZSX Primus II, Japonya) kullanılarak belirlendi.

3.7. Analitik Metodlar

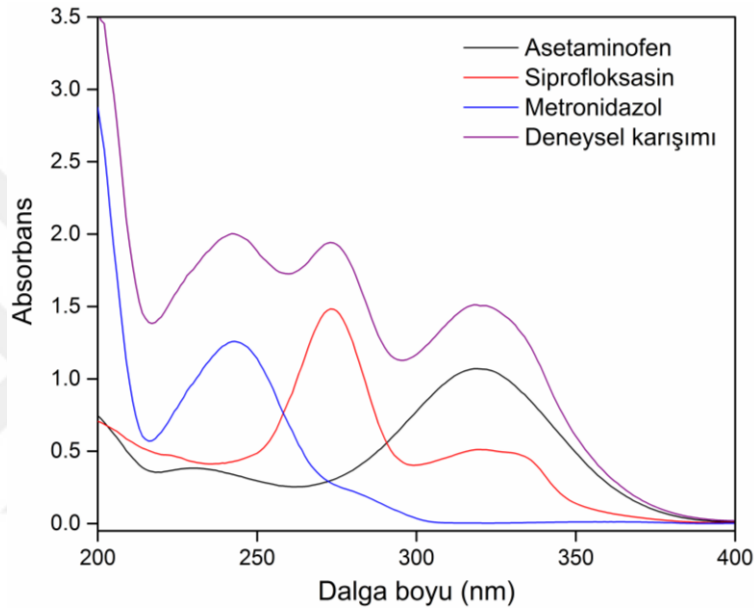
3.7.1. İlaçların maksimum absorbans değerlerinin belirlenmesi

Çalışmamızda TiO_2/MMT fotokatalizörü eşliğinde fotokataliz ve fotokatalitik ozonlama prosesleriyle sulu çözeltilerden SİP'in bozunması ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bunun dışında, MET, SİP ve APAP olmak üzere üç ilaç karışımının bir arada fotokatalitik ozonlama prosesiyle bozunması çalışılmıştır. Bu ilaçların fotokataliz ve fotokatalitik ozonlama prosesleriyle bozunma verimini belirlemek için ilk olarak kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur. Bu amaçla ilaçların UV-vis bölgesinde maksimum pik verdiği dalga boyları belirlenmiştir. Bunun için konsantrasyonu 20 mg L^{-1} olarak hazırlanan her bir ilaç çözeltisinin absorpsiyon spektrumu 200 ile 800 nm aralığında tarama yapılarak alınmıştır. Elde edilen spektrum grafikleri Şekil 3.2 a, b ve c'de verilmiştir. Spektrum grafiklerinden maksimum dalga boyu (λ_{max}), MET, SİP ve APAP için sırasıyla, 320, 276 ve 242 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 3.2. (a) MET, (b) SİP ve (c) APAP ilaçlarının absorpsiyon spektrumları

Ayrıca, bu araştırma çalışmasının üçüncü bölümünde kirletici madde olarak seçilen MET, SİP ve APAP'tan oluşan üç ilaç karışımının fotokatalitik ozonlama prosesiyle eş zamanlı bozunması incelenmiştir. Üç ilacın tek başına ve bir arada iken alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 3.3'te görülmektedir. PLS yöntemi kullanılarak her üç maddenin konsantrasyon profili karışıma ait veri matrisinden çıkarılarak bulunmuştur.



Şekil 3.3. MET, SİP ve APAP ilaç maddelerinin tek ve karışım halinde iken elde edilen absorpsiyon spektrumları ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$)

3.7.2. SİP Miktarının Belirlenmesi

Reaksiyonlarda SİP bozunma verimi UV-vis spektrofotometresiyle spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. Maksimum pik verdiği dalga boyu 276 nm olarak belirlenen SİP'in kalibrasyon grafiğini oluşturmak için, saf suyla 5, 10, 15, 20 ve 25 mg L^{-1} konsantrasyonlarında hazırlanan 100 mL'lik SİP çözeltilerinin 276 nm'deki absorbans değerleri okunmuş ve konsantrasyona karşı okunan absorbans değerleri grafik edilerek hazırlanan kalibrasyon eğrisi Şekil 3.4'te verilmiştir. Grafikten, kalibrasyon denklemi $y = 0.0775x + 0.0109$ olarak elde edilmiştir. Burada y, okunan absorbans değerini, x ise karşılık gelen SİP konsantrasyon değerini göstermektedir. Deney sonunda % bozunma verimi hesaplanmıştır.

Fotokatalitik prosesle SİP bozunma (%) veriminin hesaplanmasında aşağıdaki denklem kullanılmıştır.

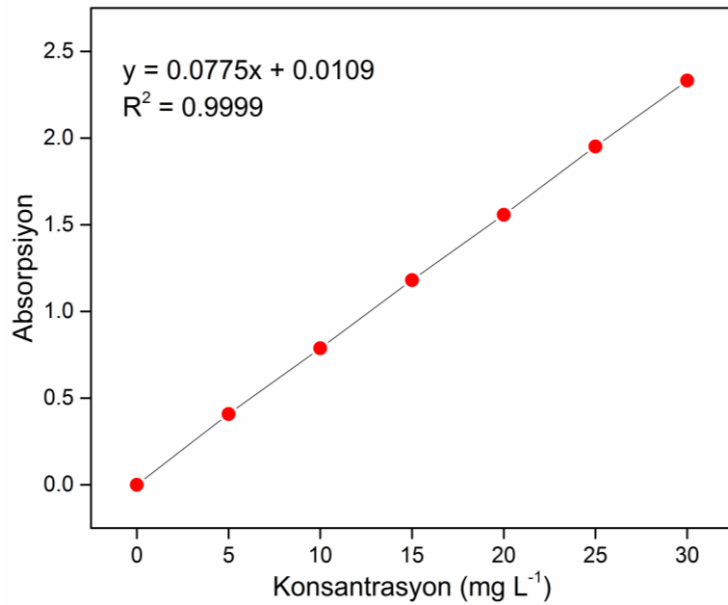
$$\text{Bozunma verimi (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3.11)$$

Burada C_0 ve C_t sırasıyla, başlangıç ve t süre sonra SİP konsantrasyonuna karşılık gelmektedir.

Fotokatalitik ozonlama prosesinde % bozunma verimi aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Bozunma verimi (\%)} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (3.12)$$

Bu denklemde A_0 , SİP'in işleme tabi tutulmadan önceki başlangıç absorpsiyon değerini, A_t da onun herhangi bir andaki absorpsiyon değerini göstermektedir.



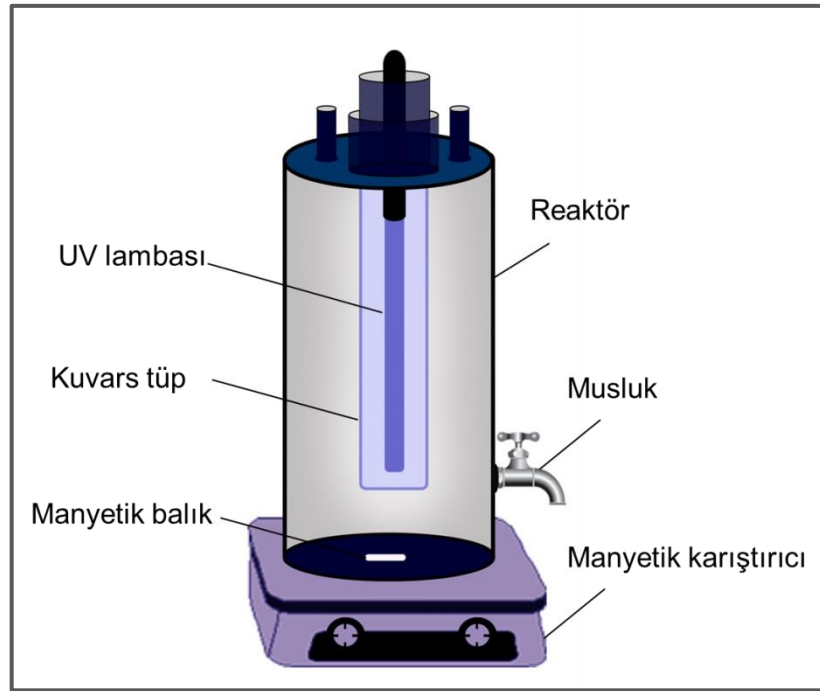
Şekil 3.4. SİP ilaç etken madesinin kalibrasyon eğrisi

3.8. Bozunma Deneylerinin Yapılması

3.8.1. Fotokatalitik prosesle SİP bozunma reaksiyonlarının yapılması

Sulu çözeltilerden fotokatalitik prosesle SİP bozunması Şekil 3.5'te şematik olarak verilen laboratuvar ölçekli sistemle gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak sentezlemiş olduğumuz TiO_2/MMT fotokatalizörü kullanılmış ve aktivitesi TiO_2 ile karşılaştırılmıştır. Fotokataliz deneylerinin yapıldığı sistem, manyetik karıştırıcı üzerine oturtulmuş reaksiyonların gerçekleştiği musluklu reaktör ve kuvars tüp içinde yer alan UV lambasından oluşmaktadır. Reaktör, 1 L hacminde olup borosilikat camdan yapılmıştır (uzunluk: 37.5 cm, üst dış/iç yarıçapı: 5.5/4.4 cm, alt dış/iç yarıçapı: 7.9/7.1 cm). Deneyler esnasında güneş ışığından etkilenmemesi için reaktörün dış yüzeyi alüminyum folyo ile kaplanmıştır. UV ışın kaynağı olarak, 16 W UVA (uzunluk: 28.3 cm), UVB (uzunluk: 28.7 cm) ve UVC (uzunluk: 24.3) lambaları kullanılmış ve bu lambalar kuvars tüp içerisinde (uzunluk: 34.4 cm, dış/iç yarıçapı: 3.3/3 cm) reaktör içine yerleştirilmiştir. Fotokataliz deneyleri 500 mL'lik çözeltilerde gerçekleştirilmiş, deneyler esnasında çözelti ortamı sürekli karıştırılmıştır. Katalizör miktarının incelendiği deneyler dışında, her deneyde 500 mL çözelti için 0.05 g TiO_2/MMT miktarı sabit tutulmuştur. pH etkisinin incelendiği deneyler dışında tüm deneylerde doğal çözelti pH'ında ($\text{pH} = 5$) çalışılmıştır. pH ayarlamaları 0.1 M konsantrasyonundaki H_2SO_4 ve NaOH çözeltileriyle yapılmış, ve pH değerleri Mettler Toledo marka pH metre kullanılarak okunmuştur. Arzu edilen başlangıç çözelti pH'ındaki ve belirli başlangıç konsantrasyonundaki SİP içeren çözelti ilk olarak adsorpsiyonun dengeye gelmesi için 10 dk süreyle karıştırıldıktan sonra UV ışın kaynağı çalıştırılarak sisteme UV ışını gönderilmiştir. Işın kaynağının etkisinin incelendiği deneyler dışında, deneylerde UVC ışını kullanılmıştır. Sisteme UVC ışını gönderilir gönderilmez fotokataliz reaksiyonu başlatılmış olup, süreye bağlı olarak bozunma verimini değerlendirmek için, belirli aralıklarla reaktör musluğundan 5'er mL örnekler alınmıştır. Reaksiyonun ilerlemesini önlemek için az miktarda Na_2SO_3 ilave edilmiş santrifüj tüplerine alınan örnekler 10 dk 600 rpm'de karıştırıldıktan sonra bozunma verimini belirlemek için çözeltilerde bozunmadan kalan SİP miktarı, Varian

Cary 100 UV–vis spektrofotometresiyle 276 nm’de absorbans değerleri okunmuş ve okunan absorbans değerinden hesaplama işlemine geçilmiştir. Deneylerde katalizör miktarı, SİP başlangıç konsantrasyonu, başlangıç çözelti pH’ı, UV ışın kaynağının türü gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Deneylerde incelenen parametreler ve karşılık gelen değerleri Çizelge 3.5’te verilmiştir. Ayrıca prosesin mekanizmasını değerlendirmek için bazı inorganik tuzlar (inhibitör olarak NaCl, KI, Na₂SO₄ ve güçlendirici olarak NaHCO₃, H₂O₂, KIO₃ ve K₂S₂O₈) SİP/inhibitör oranı 1:1 molar oranında olacak şekilde reaksiyon ortamına ilave edilerek reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Katalizörün rejenere edilerek tekrar kullanılabilirliğini değerlendirmek için, optimum şartlarda reaksiyon gerçekleştirildikten sonra suyla yıkanıp kurutulan fotokatalizörün aynı şartlarda aktivitesini kaybetmeden kaç kez kullanılabildiği araştırılmıştır.



Şekil 3.5. Fotokatalitik proseslerde kullanılan reaktörün şematik gösterimi

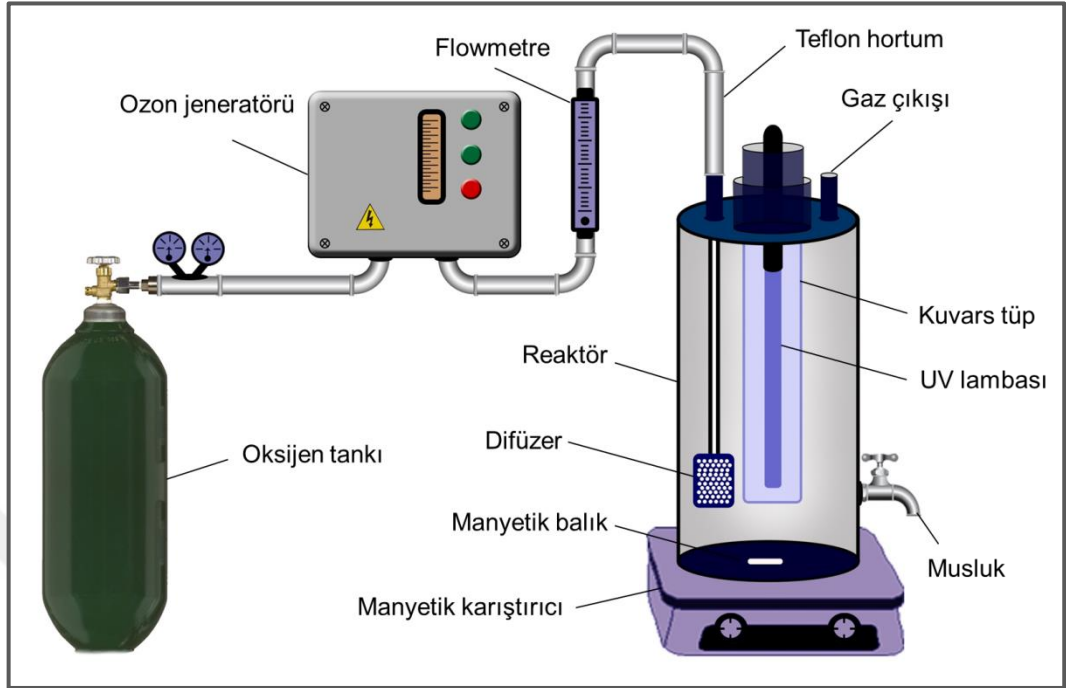
Çizelge 3.5. Fotokatalitik prosesle SİP bozunmasında incelenen parametreler ve karşılık gelen değerleri

Parametre	Nicel değerleri
Katalizör miktarı (g L^{-1})	0.025–0.15
SİP başlangıç konsantrasyonu (mg L^{-1})	5–25
Başlangıç çözelti pH'ı	3–10
UV ışın kaynağı	UVA, UVB ve UVC
Su matrisi	Saf su, Atatürk üniversitesi alınan su örnekleri
Radikal inhibitörü	NaCl, KI, Na_2SO_4 ve NaHCO_3
Güçlendirici	H_2O_2 , KIO_3 ve $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

3.8.2. Fotokatalitik ozonlama deneylerinin yapılması

Fotokatalitik ozonlama deneylerinin yapıldığı düzenek, Şekil 3.6'da şematik olarak görülmektedir. Sistem, oksijen ihtiyacını sağlayan oksijen tankı, ozon gazı akış hızının kontrol edildiği flowmetre, gazın reaktör içerisinde dağılmasını sağlayan difüzer, reaksiyon esnasında reaktör içeriğinin karışmasını sağlayan manyetik karıştırıcı, 8 W nominal güce sahip UVA lambası, ozon jeneratörü ve reaksiyonların gerçekleştiği borosilikat cam reaktörden oluşmaktadır. Kullanılan reaktör, fotokataliz deneylerinde de kullanılmış olup aynı fiziksel özelliklere sahiptir. Reaktörün dış yüzeyi güneş ışığına maruz kalmaması için alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Fotokatalitik ozonlama deneyleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Her deney serisinde, jeneratör dengeye geldikten sonra arzu edilen konsantrasyondaki ozon gazı belirli konsantrasyondaki SİP çözeltisi ve TiO_2/MMT fotokatalizörünü içeren reaktöre bir difüzer aracılığıyla gönderilmiştir. Uygulamaya başlamadan önce oksijen gazı ayarı yapıp ardından ozon jeneratörü çalıştırılarak sisteme ozon gazı verilmiştir. Ozon gazının giriş akış hızı bir flowmetre aracılığıyla ayarlanıp kontrol edilmiştir. 1 ile 6 L saat^{-1} akış hızlarında çözelti ortamına gönderilen ozon gazının çözünen miktarı indigo metoduyla belirlenmiş (Bader and Hoigné 1981) ve bu akış hızlarına karşılık gelen çözünmüş ozon konsantrasyonları Çizelge 3.6'da sunulmuştur. UV ışın kaynağı olarak kullanılan UVA lambası (uzunluk: 28.3 cm) reaktörün orta kısmında yer alan olan kuvars tüp içerisinde yer almaktadır. Deneylerde 2 L saat^{-1} 'lik gaz akış hızı sabit tutulmuştur. Her deney öncesinde reaktör

içeriği 10 dk UV ışını ve ozon gazı olmaksızın karıştırılarak adsorpsiyon dengesi kurulmuştur. Daha sonra ozon gazı girişi ve UV ışın kaynağı aynı anda sisteme dahil edilerek fotokatalitik ozonlama deneyleri başlatılmıştır. Her deneyde incelenen parametreye bağlı olarak, reaktör ortamına ilave edilen belirli başlangıç konsantrasyonundaki SİP çözeltisi, 0.04g L^{-1} katalizör içeren (katalizör miktarı etkisinin incelendiği deneyler hariç), doğal pH değerindeki (çözelti başlangıç pH etkisinin çalışıldığı deneyler dışında) 500 mL çözeltiye 2 L saat^{-1} 'lik sabit gaz akış hızındaki ozon gazı (ozon gazı akış hızının etkisinin incelendiği deneyler dışında) gönderilerek, UVA ışını altında deneyler başlatılmıştır. İncelenen parametreler ve karşılık gelen değerleri Çizelge 3.7'de özetlenmiştir. Süreye bağlı olarak SİP bozunumunu incelemek için belirli aralıklarla alınan örnekler, ozon gazının etkisinin sürmemesi için az miktarda Na_2SO_3 içeren santrifüj tüplerine alındıktan sonra 600 rpm'de santrifüjlenerek katalizör çözelti kısmından ayrılmıştır. Daha sonra çözeltideki SİP miktarı Varian Cary 100 UV-vis spektrofotometresiyle 276 nm'de absorbans ölçümleri yapılarak belirlenmiştir. Reaksiyon mekanizması üzerine radikal türlerinin etkisini görebilmek amacıyla ortama SİP/inhibitör oranı 1:1 olacak şekilde inorganik (NaF , Na_2CO_3 , NaH_2PO_4 , NaCl , KI , Na_2SO_4 ve NaNO_3) ve organik (Kloroform, EDTA, t-bütil alkol, L-askorbik asit ve benzokinon) radikal inhibitörleri ilave edilerek optimum şartlarda deneyler yapılmıştır. Optimum şartlarda yapılan deneylerde, katalizörün aktivitesini kaybetmeden kaç kez kullanılabileceği değerlendirilmiştir. Bunun için her deney sonrası katalizör suyla yıkanıp kurutulduktan sonra tekrar kullanılarak optimum şartlarda deneyler yapılmıştır. Ayrıca, reaksiyon ara ürünlerini belirlemek için optimum şartlarda yapılan deneylerde belirlenen süreler sonrasında alınan örnekler GC-MS tekniği ile analiz edilmiştir.



Şekil 3.6. Fotokatalitik ozonlama proseslerde kullanılan reaktörün şematik gösterimi

Çizelge 3.6. Farklı giriş akış hızlarındaki ozonla çözünen ozon miktarı. Süre:30 dk

Ozon gazı akış hızı (L saat ⁻¹)	Çözünmüş ozon konsantrasyonu (mg L ⁻¹)
1	0.04
2	0.08
3	0.12
4	0.16
5	0.21
6	0.33

Çizelge 3.7. Fotokatalitik ozonlama yöntemiyle sulu çözeltilerden SİP bozunmasında incelenen parametreler ve karşılık gelen değerleri

Parametre		Nicel değerleri
Katalizör miktarı (g L ⁻¹)		0.0050–0.08
SİP başlangıç konsantrasyonu (mg L ⁻¹)		5–25
Başlangıç çözelti pH'ı		3–11
Ozon gazı akış hızı (L saat ⁻¹)		1–6
Su matrisi		Saf su, Atatürk üniversitesi ve Paşapınarı'ndan alınan su örnekleri
Radikal inhibitör	İnorganik	Radikal inhibitör
Radikal inhibitör	Organik	Radikal inhibitör

3.9. İyon analizi

Gerçek su örneklerindeki anyon ve katyon analizi (Çizelge 3.3'e bkz.) USEPA–ICP Metodu ile bağlantılı olarak ölçümlenmiştir. Analiz; Dionex ICS–3000, iletkenlik dedektörü, dedektör olarak Dionex™ IonPac™ AS19 (4 mm × 250 mm) anyonlara ve katyonlara Dionex™ IonPac™ CS12A (4 mm × 250 mm), analitik ve koruma IC kolonu, bir Dionex AS–AP oto numuneden oluşan bir ThermoScientific Dionex iyon kromatografi sistemi ile yürütülmüştür.

3.10. GC–MS analizinin yapılması

Fotokatalitik ozonlama prosesi ile ilaçların oksidasyonu ile oluşan reaksiyon ara ürünleri, 30 m boyunda ve iç çapı 0.25 mm olan kapiler (kılcal damarlı) sütunlu Agilent 6890, HP 5989A kütle dedektörüne bağlı ve EI iyonizasyon durumunda 70 eV'ta çalışan cihaz kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla, analiz için alınan örneklerin seçimi şu şekilde yapılmıştır. İlaçların her biri 20 mg L⁻¹ konsantrasyonunda hazırlandıktan sonra SİP'in fotokatalitik ve fotokatalitik ozonlama prosesleriyle bozundurulması ve MET, SİP ve APAP çözeltilerinden oluşan karışımın fotokatalitik ozonlama prosesiyle eş zamanlı bozundurulması çalışılmıştır. Optimum şartlarda gerçekleştirilen deneylerde; SİP'in fotokatalitik bozundurulması için yapılan deneyde 20 dk sonra, fotokatalitik

ozonlama ile bozundurulması için yapılan deneyde 15 dk sonra ve üç ilaç karışımının fotokatalitik ozonlama prosesi ile bozundurulması için yapılan deneyde 6 dk sonra alınan örnekler GC–MS analiz tekniği ile incelenmiştir. Bu analiz işleminde, her proses için belirlenen reaksiyon süresi sonunda alınan 100 mL’lik örnekler santrifüjlenerek katalizörden ayrılmıştır. Her bir örnek için ayrı olmak üzere, berrak kısım bir ayırma hunisine alınarak, 30 mL dietil eter ile ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. İşlem sonunda su fazı (alttaki faz) tekrar ekstraksiyon yapılmak üzere ayrı bir behere alınmış ve organik fazdan ayrılmıştır. Bu işlem üç kez yapılmış organik fazlar birleştirilmiştir. Toplanan organik fazlar buharlaştırılarak çözücü uzaklaştırılmış, kalan katı 60°C’de su banyosunda karıştırılarak ısıtmak suretiyle 100 µL *N,O*-Bis(trimetilsilil)-asetamit içinde çözündürülmüştür. Bu yolla elde edilen silanlanmış ürünler GC–MS ile şu şekilde analiz edilmiştir. Cihazın giriş, transfer çizgisi ve dedektör sıcaklıkları sırasıyla, 250, 250 ve 300°C’dir. Başlangıç sıcaklığı olan 50°C’de 4’dk tutulan örneğin sıcaklığı, 8°C/dk’lık ısıtma hızıyla 300°C’ye ısıtılmış burada 4’dk tutulmuştur (Fathinia and Khataee 2015).

3.11. Ozon konsantrasyonunun belirlenmesi

Fotokatalitik ozonlama prosesinde, sisteme gönderilen belirli akış hızlarındaki ozonun suda çözünen konsantrasyonunu belirlemek için İndigo yöntemi kullanıldı (Bader and Hoigné 1981; Bader 1982). Yöntemin esası, 5,5,7-İndigo-Sülfat (İndigo) indikatörünün asitli ortamda çözünmüş ozonla muamele edilmesi sonucunda çözeltinin mor renginin şiddetinin kaybolmasına dayanmaktadır. Çözünmüş ozon konsantrasyonu spektrofotometrik olarak 600 nm’de absorban ölçümleri yapılarak belirlenmektedir. Çözelti ortamında bulunabilecek H₂O₂ ve diğer organik peroksitlerin indigo çözeltisiyle vermiş olduğu reaksiyon çok yavaş olduğundan, bunların tayin üzerine yaptığı perdeleme etkisi ihmal edilebilir düzeydedir.

3.11.1.a. Çözeltilerin hazırlanması

i. Stok İndigo Çözeltisi: 770 mg 5,5,7-İndigo-Sülfat indikatörü ve 1 mL derişik fosforik asit çözeltisi 1000 mL'lik balon joje içerisinde alınır. Bir miktar saf suda 10 dakika karıştırarak çözünmesi sağlandıktan sonra hacmi saf suyla 1000 mL'ye tamamlanır.

ii. İndigo Çözeltisi (I): 10 g mono sodyum fosfat, 20 mL stok indigo çözeltisi ve 7 mL derişik fosforik asit çözeltisi alınır hacmi saf suyla 1000 mL'ye tamamlanır.

iii. İndigo Çözeltisi (II): 10 g mono sodyum fosfat, 100 mL ana indigo çözeltisi ve 7 mL derişik fosforik asit çözeltisi alınır hacmi saf suyla 1000 mL'ye tamamlanır.

3.11.2.b. Deneyin yapılışı

Farklı konsantrasyon aralıkları için hazırlanmış indigo çözeltileriyle çözünmüş ozon konsantrasyonunu belirlemek uygulanan yöntem aşağıda verilmiştir.

(a) 0.01 ile 0.1 mg L⁻¹ aralığındaki O₃ konsantrasyonu için;

Bu aralıktaki çözünmüş ozon konsantrasyonunu belirlemek için, 100 mL'lik iki balon jojeye 10'ar mL indigo (I) çözeltisinden ilave edildikten sonra balonların hacmi biri saf suyla diğeri ise ozon içeren çözelti ile 100 mL'ye tamamlanarak 600 nm'de absorban değerleri okunur.

(b) 0.01 ile 0.1 mg L⁻¹ aralığındaki O₃ konsantrasyonu için;

100 mL'lik iki balon jojesine 10'ar mL indigo (II) çözeltisinden ilave edildikten sonra balonların hacmi biri saf suyla diğeri ise ozon içeren çözelti ile 100 mL'ye tamamlanarak 600 nm'de absorban değerleri okunur.

(c) O₃ konsantrasyonu 0.3 mg L⁻¹'nin üzerinde olduğunda,

Burada yapılan deney, b basamağındaki gibidir. Fakat ozon konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak reaktörden tayin edilmek üzere alınan çözeltinin hacmi azaltılır.

3.11.3.c. Kalibrasyon grafiğinin elde edilmesi

Ozon kararsız bir gaz olduğundan, ölçüm ve kalibrasyon eğrisinin hazırlanması belirli aralıkta indigo indikatörü içeren çözeltilerle yapılır. Uygulanan yöntemde, çözünmüş ozon konsantrasyonu iyodometrik yöntemle göre belirlenir. Kalibrasyon eğrisinden elde edilen f katsayısı kaynaklarda $0.42 \pm 0.01 \text{ cm mg}^{-1} \text{ L}^{-1} \text{ O}_3$ şeklinde rapor edilmiştir (Bader and Hoigné 1981; Bader 1982).

Çözünen ozon konsantrasyonu 3.13 Denkleminde göre belirlenir.

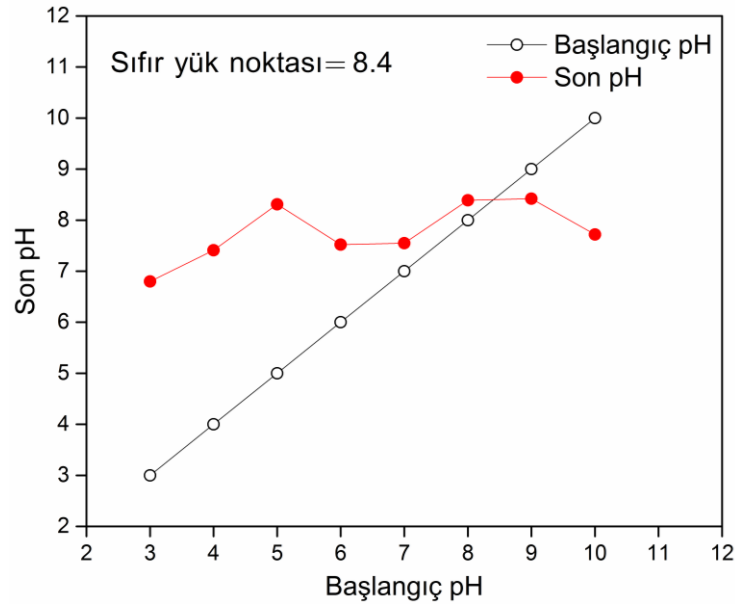
$$\text{mg O}_3 \text{ L}^{-1} = \frac{100 \times \Delta A}{f \times b \times V} \quad (3.13)$$

Burada; ΔA , ozon içeren çözelti ve ozon içermeyen çözeltilerin absorbanları arasındaki farkı; b , absorban ölçümünde kullanılan küvetin cm cinsinden uzunluğu, V , reaktörden ozon miktarını belirlemek amacıyla alınan çözeltinin mL olarak hacmini göstermektedir. f kalibrasyon grafiğinin oluşturulmasıyla elde edilen deneysel faktör olup, çalıştığımız konsantrasyon aralığında 0.42 değeri uygun standart değer olarak alınmıştır. Çalışmamızda ozon konsantrasyonu 0.01 ile 0.1 mg L⁻¹ aralığında yer aldığından b yöntemi uygulanmış ve çözünmüş ozon konsantrasyonu 3.14 Denkleminde göre hesaplanmıştır.

3.12. TiO₂/MMT için pH_{zpc} değerinin belirlenmesi

TiO₂/MMT nanokompoziti için yükün sıfır olduğu pH değerini (pH_{zpc}) belirlemek için, 1M konsantrasyonunda 500 mL NaCl çözeltisi hazırlandıktan sonra, çözelti 8 parçaya

ayrılmıştır. Çözeltilerin pH'ı 1 mol L⁻¹ NaOH ve H₂SO₄ kullanılarak 3–10 arasında değişen pH değerlerine ayarlanmıştır. pH'ı ayarlanmış her bir çözeltiye 0.2 g TiO₂/MMT katalizörü ilave edilerek oda sıcaklığında 48 saat karıştırılan çözeltilerin son pH değeri okunduktan sonra, son pH değerleri başlangıç pH'ına karşı grafik edilmiştir (Bessekhoud *et al.* 2004). pH_{son} ve pH_{başlangıç} eğrilerinin kesiştiği nokta, pH_{zpc} olarak kaydedilmiştir (Şekil 3.7). Şekil 3.7'den TiO₂/MMT nanokompozitinin pH_{zpc} değeri 8.4 olarak belirlenmiştir. Bu değer, pH 8.4'ün altında TiO₂/MMT yüzeyinin pozitif yüklü üstünde ise negatif yüklü olduğu anlamına gelmektedir.



Şekil 3.7. TiO₂/MMT nanokompozitinin için sıfır yük noktası (pH_{zpc})

3.13. Elektrik Enerjisinin Belirlenmesi

SİP'in fotokatalitik prosesle bozundurulması esnasında her bir deney serisi için gereken elektrik enerjisi (m³ başına kWs) aşağıdaki denklemden hesaplandı (Bolton *et al.* 2001):

$$E_{EO} = \frac{P_{el} \times t \times 1000}{V \times 60 \times \log \left(\frac{[C]_0}{[C]} \right)} \quad (3.14)$$

$$\ln \frac{[C]}{[C]_0} = -k_{göz} \times t \quad (3.15)$$

Burada; P_{el} , İOP sistemine giriş gücü (kW), $k_{göz}$, yalancı birinci derece reaksiyon hız sabiti (dk^{-1}), t , ışınlama süresi (dk), V , reaktördeki çözeltinin hacmi (L), ve $[C]_0$ ve $[C]$ başlangıç ve t süre sonraki SİP konsantrasyonlarını göstermektedir. Her bir proses için $k_{göz}$, $\ln([C]_0/[C])$ 'nin reaksiyon süresine karşı çizilen grafiğin eğiminden hesaplanmaktadır. Reaktörde gerçekleşen yalancı birinci derece reaksiyon için E_{EO} aşağıdaki gibi hesaplanabilir (Bolton *et al.* 2001):

$$E_{EO} = \frac{38.4 \times P_{el}}{V \times k_{göz}} \quad (3.16)$$

3.14. CCD kullanılarak fotokatalitik ozonlama prosesiyle kirletici ilaç karışımlarının bozundurulması işleminin optimizasyonu ve modellenmesi

Bu çalışmada, cevap yüzey yönteminde yaygın olarak kullanılan merkezi kompozit tasarım (CCD) yöntemi, MET, SİP ve APAP ilaç karışımlarının, fotokatalitik ozonlama prosesiyle bozunmasının optimizasyonu ve modellenmesi için kullanılmıştır. Bu tasarımda dikkate alınan parametre sayısına göre deney sayıları farklı olacaktır. Belirtilen ilaç maddelerinin fotokatalitik ozonlama prosesiyle bozundurulması ve prosesin modellenmesi üzerine parametrelerin etkisini incelemek amacıyla; her üç ilaç maddesinin başlangıç konsantrasyonu ($mg L^{-1}$), çözeltiye gönderilen ozon gazı akış hızı ($L saat^{-1}$) ve reaksiyon süresi (dk) olmak üzere beş parametre incelenmiştir. Ardından Design Expert (versiyon 10.0.1) yazılımında bu beş faktöre göre deney tasarımına geçildi ve yazılım tarafından merkez noktasında beş kez tekrarlanan 47 deney önerildi. Parametrelerin sınır aralıkları, modelleme için kullanılan düzeyler ve fotokatalitik ozonlama prosesinin optimize edilmesi Çizelge 3.8'de verilmiştir.

Çizelge 3.8. Deneysel tasarım değişkenlerinin kodlanmış ve gerçek değerleri

Değişkenler	Aralıklar ve Düzeyler				
	-2	-1	0	+1	+2
MET başlangıç konsantrasyonu, mg L ⁻¹ (X ₁)	5	10	15	20	25
SİP başlangıç konsantrasyonu, mg L ⁻¹ (X ₂)	5	10	15	20	25
APAP başlangıç konsantrasyonu, mg L ⁻¹ (X ₃)	5	10	15	20	25
Ozon gazı akış hızı, L saat ⁻¹ , mg L ⁻¹ (X ₄)	2	4	6	8	10
Süre, dk (X ₅)	3	6	9	12	15

İkinci derece 3.17 Denklemi CCD sonuçlarını oluşturmak için uygulandı. Cevap değişkenleri (Y₁, Y₂, ve Y₃) ve bağımsız değişkenler (X₁'den X₅'e) arasındaki ilişkiyi açıklamak için ikinci dereceden tahmini ifadeleri içeren bu eşitlik aşağıdaki gibidir.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{1 \leq i < j \leq k} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (3.17)$$

Burada; Y, tahmini cevabı, β_0 , bir sabiti, β_i , β_{ii} ve β_{ij} sırasıyla, X_i ve X_j faktörlerinin lineer, ikinci derece ve karşılıklı etkilerini ve ε , kalıntı terimi ifade etmektedir.

Fotokatalitik ozonlama prosesi için tasarlanan deneyler Çizelge 3.9'da verilmiştir.

Çizelge 3.9. Fotokatalitik ozonlama prosesi ile MET, SİP ve APAP ilaç karışımının bozundurulmasında CCD yöntemiyle tasarlanan deneylerin listesi

No.	[MET] ₀ (mg L ⁻¹)	[SİP] ₀ (mg L ⁻¹)	[APAP] ₀ (mg L ⁻¹)	Ozon gazı akış hızı (L saat ⁻¹)	Süre (dk)
1	-1	+1	-1	+1	-1
2	0	0	0	-2	0
3	0	0	0	0	0
4	-1	-1	-1	-1	-1
5	0	0	0	0	0
6	-1	-1	+1	+1	+1
7	0	0	-2	0	0
8	+1	-1	-1	+1	+1
9	-1	-1	-1	+1	+1
10	+1	+1	+1	+1	+1
11	+1	+1	-1	-1	-1
12	+2	0	0	0	0
13	-1	+1	-1	-1	-1
14	-1	+1	+1	+1	-1
15	-1	+1	+1	+1	+1
16	0	+1	0	+2	0
17	+1	-1	-1	-1	-1
18	0	0	0	0	+2
19	+1	+1	+1	-1	-1
20	0	0	0	0	0
21	+1	+1	+1	-1	+1
22	-1	-1	+1	-1	-1
23	+1	+1	-1	-1	+1
24	-1	-1	-1	-1	+1
25	-1	+1	-1	-1	+1
26	0	0	0	0	0
27	+1	+1	+1	+1	-1
28	+1	-1	-1	+1	-1
29	+1	+1	-1	+1	+1
30	-1	-1	-1	+1	-1
31	0	0	0	0	-2
32	0	0	+2	0	0
33	-1	-1	+1	-1	+1
34	+1	-1	-1	-1	+1
35	-1	-1	+1	+1	-1
36	+1	-1	+1	-1	+1
37	-1	+1	-1	+1	+1
38	+1	+1	-1	+1	-1

Çizelge 3.9 (Devam)

No.	[MET] ₀ (mg L ⁻¹)	[SİP] ₀ (mg L ⁻¹)	[APAP] ₀ (mg L ⁻¹)	Ozon gazı akış hızı (L saat ⁻¹)	Süre (dk)
39	+1	-1	+1	-1	-1
40	0	+2	0	0	0
41	+1	-1	+1	+1	+1
42	+1	-1	+1	+1	-1
43	0	0	0	0	0
44	-2	0	0	0	0
45	0	-2	0	0	0
46	-1	+1	+1	-1	-1
47	-1	+1	+1	-1	+1

3.15. Kullanılan yazılımlar

Design Expert (versiyon 10.0.1) yazılımı; CCD ile deney tasarımı ve prosesin çoklu cevap optimizasyonu için kullanıldı. OriginPro 2016 yazılımı; projedeki şekillerin çizilmesi için kullanıldı. Veriler üzerinde kemometrik işlem yapmak amacıyla, önce veriler txt dosyası formatında kaydedildi ve sonra Matlab'da uygulanabilen -m dosyasına dönüştürüldü. PLS yöntemlerini uygulama amacıyla Matlab 6.5 ortamında çok değişkenli kalibrasyon grafiği 1 (MVC1) programı kullanıldı. Ayrıca PLS ile ilgili bütün hesaplamalar Matlab 6.5 ortamında yapıldı.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. MMT, TiO₂ ve TiO₂/MMT Nanokompozitinin Karakterizasyonu

Katalizör olarak kullanmak üzere TiO₂ ve TiO₂/MMT bölüm 3.5’te anlatıldığı şekilde sentezlendi. Daha sonra sentezlenen TiO₂ ve TiO₂/MMT nanopartikülleri ile hammadde olarak kullandığımız MMT (K10) kili çeşitli analitik yöntemler kullanılarak karakterize edildi.

4.1.1. XRF analizi

Hem kullanılan MMT kili hem de sentezlenen TiO₂/MMT nanokompozitinin X-ışını floresansı (XRF) ile belirlenen kimyasal bileşimi Çizelge 4.1’de verildi.

Çizelge 4.1. MMT ve TiO₂/MMT örneklerinin kimyasal bileşimi

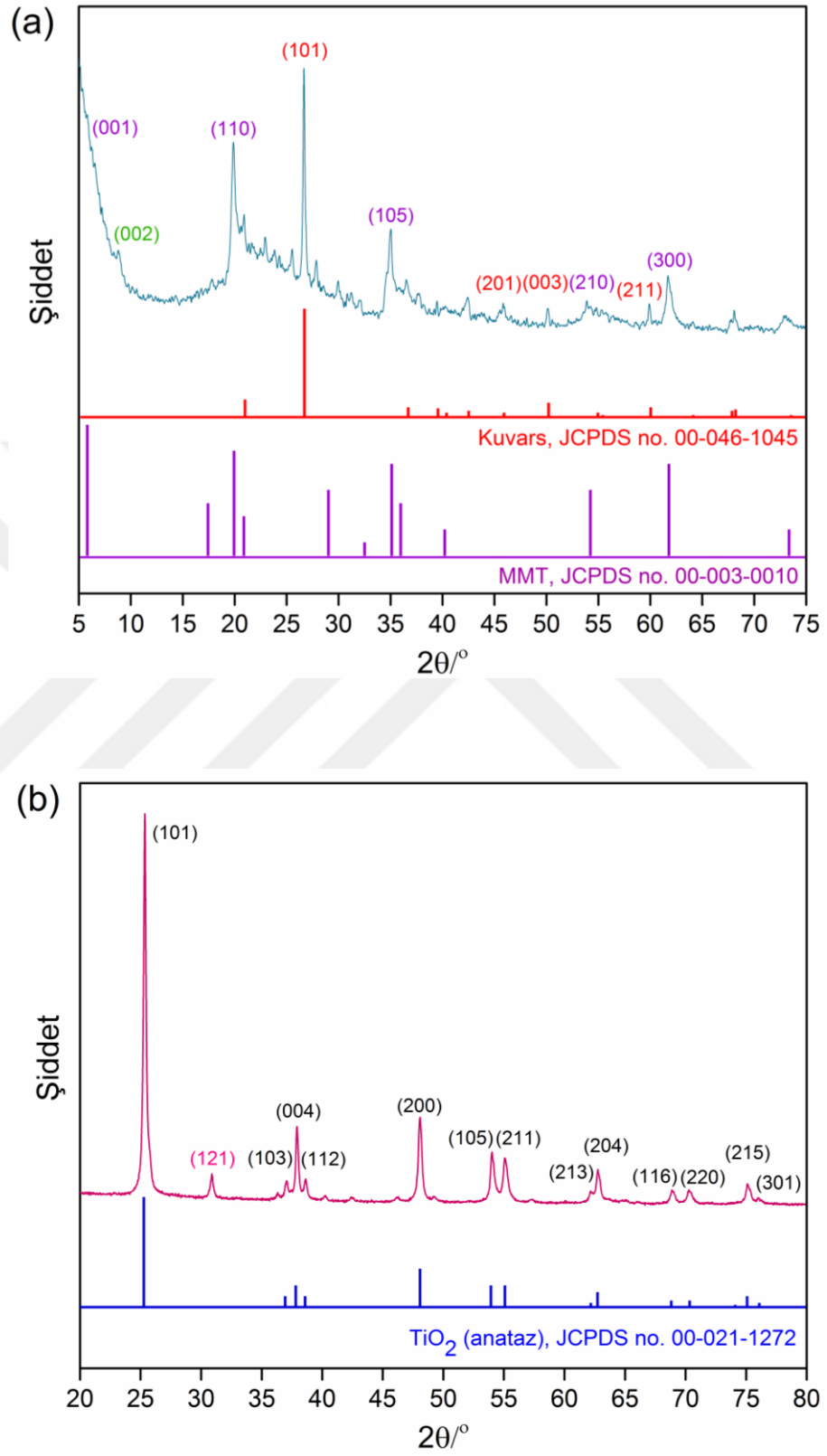
Örnek	Kimyasal bileşim (% ağırlık)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	CaO	Na ₂ O	TiO ₂	Diğerleri*
MMT	66.90	13.80	2.75	1.65	1.58	0.29	0.15	0.44	12.44
TiO ₂ /MMT	28.30	7.58	1.55	0.883	0.670	0.161	2.27	58.50	0.086

*Oksit bileşikleri olarak S, P ve C

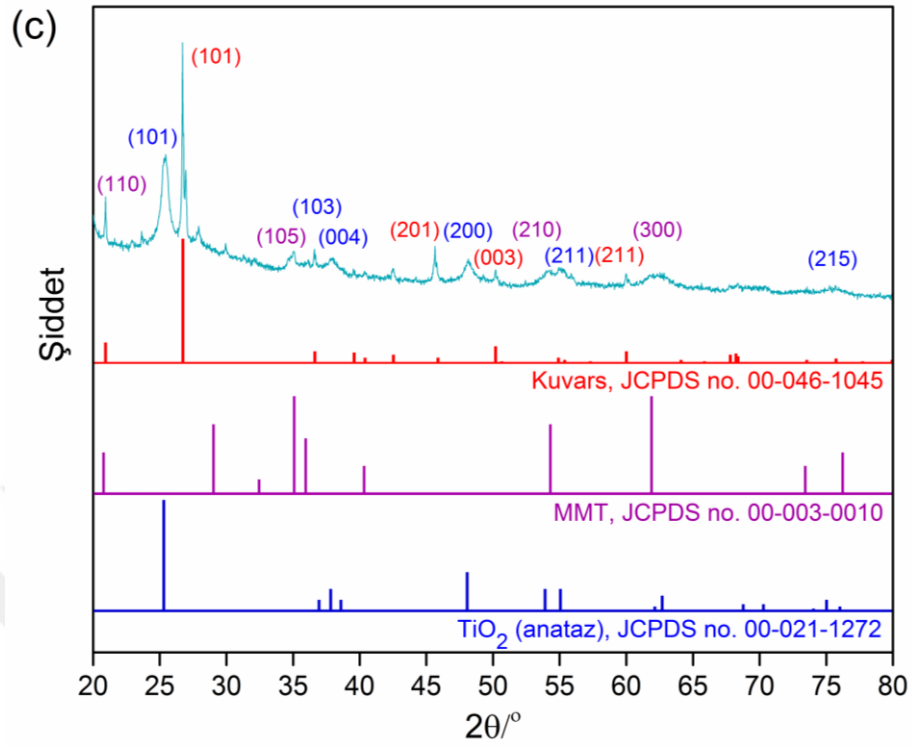
Çizelge 4.1’den MMT’nin ana yapısının SiO₂ ve Al₂O₃’den meydana geldiği, diğer bileşenlerin (Fe₂O₃, K₂O, MgO, CaO, Na₂O ve TiO₂) toplam miktarının %5’den daha az olduğu görülmektedir. Elde edilen TiO₂/MMT nanokompozitinde TiO₂ miktarının %58.5’e kadar artması, SiO₂ ve Al₂O₃ miktarının dikkate değer ölçüde azalması, TiO₂ nanopartiküllerinin MMT’nin yüzeyinde veya tabakaları arasına yerleştiğini, önemli miktardaki TiO₂ türlerinin hidrotermal işlem sonucunda MMT ile hibritleştiğini açıkça göstermektedir.

4.1.2. XRD analizi

MMT, TiO_2 ve TiO_2/MMT 'nin XRD difraktogramları alındı ve sonuçlar Şekil 4.1'de verildi. Dikey eksen kırınım ışık şiddetini, yatay eksen θ Bragg kırılma açısı olmak üzere 2θ 'yı göstermektedir. Şekil 4.1 a'da $2\theta = 5.77^\circ, 19.89^\circ, 35.01^\circ, 61.79^\circ$ ve 73.20° 'de gözlenen difraksiyon pikleri, sırasıyla (001), (110), (105), (210) ve (300) hkl değerlerine karşılık gelmektedir. Bulunan 2θ değerleri Bragg denkleminde (3.6 Denklemi) yerine konularak, bu piklerden sorumlu olan atom düzlemleri arasındaki d mesafeleri, bulundu. Bulunan, 2θ ve d değerleri MMT'nin JCPDS no. 00-003-0010 standart kartındaki değerler ile karşılaştırıldı. Bu değerlerin birbiriyle uyumlu olduğu görüldü (Varadwaj *et al.* 2013; Zhang *et al.* 2014; Maiti *et al.* 2016). MMT için bulunan d mesafe değerleri ve atom düzlemleri Çizelge 4.2'de görülmektedir. Ayrıca, görüldüğü gibi $2\theta = 20.86^\circ, 26.66^\circ, 36.54^\circ, 45.84^\circ, 50.12^\circ, 60.03^\circ$ ve 68.13° 'de kuvars fazıyla ilişkili olan refleksiyon pikleri sergilemektedir. Bunlara karşılık gelen (hkl) değerleri söylenen sıraya göre (100), (101), (110), (201), (112), (211) ve (203) değerlerine sahip oldukları belirlendi (Milone *et al.* 2010; Zhang *et al.* 2014). XRD spektrumu (Şekil 4.1 a) incelendiğinde piklerin d ve 2θ değerleri Çizelge 4.3'de verilen kuvars'ın standart kartındaki (JCPDS no. 00-046-1045) verilerle karşılaştırıldığında uyumlu olduğu görüldü. Şekil 4.1 a'da görüldüğü gibi $2\theta = 8.82^\circ$ 'de illit fazıyla ilişkili olan refleksiyon piki ve buna karşılık gelen (hkl) değeri (002) olduğu tespit edildi. (JCPDS no. 00-026-0911) (Maiti *et al.* 2016).



Şekil 4.1. (devam)



Şekil 4.1. (a) MMT (b) TiO₂ ve (c) TiO₂/MMT nanokompoziti için XRD difraktogramı

Çizelge 4.2. MMT için standart ve hesaplanan 2θ ve d değerleri

Standart 2θ (°)	Standart d (Å)	Gözlenen 2θ (°)	Hesaplanan d (Å)
5.77	15.30	5.73	15.41
17.37	5.10	17.31	5.12
19.89	4.46	19.87	4.46
20.78	4.27	20.92	4.25
28.96	3.08	28.87	3.09
32.41	2.76	32.47	2.76
35.02	2.56	35.01	2.56
35.89	2.50	35.80	2.50
40.22	2.24	40.03	2.25
54.23	1.69	54.24	1.69
61.79	1.50	61.71	1.50
73.33	1.29	73.20	1.29
76.08	1.25	76.15	1.25

Çizelge 4.3. Kuvars için standart ve hesaplanan 2θ ve d değerleri

Standart 2θ (°)	Standart d (Å)	Gözlenen 2θ (°)	Hesaplanan d (Å)	(hkl) düzlemi
20.86	4.25	20.86	4.26	(100)
26.64	3.34	26.66	3.34	(101)
36.54	2.46	36.54	2.46	(110)
39.46	2.28	39.45	2.28	(102)
40.30	2.24	40.26	2.24	(111)
42.45	2.13	42.43	2.13	(200)
45.79	1.98	45.84	1.98	(201)
50.14	1.82	50.12	1.82	(112)
50.62	1.80	50.64	1.80	(003)
54.87	1.67	54.78	1.67	(202)
55.32	1.66	55.30	1.66	(103)
57.23	1.61	57.30	1.61	(210)
59.96	1.54	60.03	1.54	(211)
64.03	1.45	63.99	1.45	(113)
65.78	1.42	65.79	1.42	(300)
67.74	1.38	67.77	1.38	(212)
68.14	1.37	68.13	1.38	(203)
68.32	1.37	68.31	1.37	(301)
73.47	1.29	73.56	1.29	(104)
75.66	1.25	75.72	1.26	(302)
77.67	1.23	77.61	1.23	(220)
79.88	1.20	79.89	1.20	(213)

Şekil 4.1 b’de görüldüğü gibi $2\theta = 25.32^\circ, 37.01^\circ, 37.89^\circ, 38.59^\circ, 48.04^\circ, 53.98^\circ, 55.06^\circ, 62.18^\circ, 62.73^\circ, 68.81^\circ, 70.26^\circ, 75.08^\circ$, ve 76.12° pikleri görülmektedir. Bunlara karşılık gelen (hkl) değerleri söylenen sıraya göre (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (213), (204), (116), (220), (215) ve (301) değerlerine sahip oldukları belirlendi. 2θ açı değerlerinin yarısı alınıp Bragg denkleminde (3.6 Denklemi) yerine konularak, bu piklerden sorumlu olan atom düzlemleri arasındaki d uzaklıkları bulundu.

Bulunan, 2θ ve d değerleri TiO_2 'nin (anataz) JCPDS no. 00-021-1272 standart kartındaki değerler ile karşılaştırıldı. Bu değerlerin birbiriyle uyumlu olduğu görüldü ve uyguladığımız sentez yönteminin TiO_2 sentezinde oldukça başarılı olduğunu ortaya koyuldu (Kandiel *et al.* 2010). TiO_2 nanopartikülleri için bulunan d uzaklık değerleri ve atom düzlemleri Çizelge 4.4'te görülmektedir. TiO_2 nanopartikülleri bütün 2θ 'ya karşılık gelen tanecik büyüklükleri için Scherrer denklemi (3.7 Denklemi) kullanıldı. Bu değerler Çizelge 4.4'te verilmiştir. TiO_2 örneğinde brokitin varlığı, 30.85° 'de yer alan ve anataz veya rutil gibi diğer piklerle üst üste çakışmanın olmadığı (121) difraksiyon pikinden kolayca anlaşılabılır. Sadece anataz ve brokit içeren bir örnek için anatazin ağırlık kesri (W_A) aşağıdaki denklemden hesaplanabilir.

$$W_A = \frac{k_A I_A}{k_A I_A + k_B I_B} \quad (4.1)$$

Burada; k_A ve k_B katsayıları sırasıyla, 0.886 ve 2.721 değerlerinde olup, I_A ve I_B sırasıyla, anataz (101) ve brokit (121) piklerinin integrale şiddetini sergilemektedir (Zhang and Banfield 2000; Gai *et al.* 2012). Şekil 4.1 b'deki XRD difraktogramından görüldüğü gibi, TiO_2 katalizörü %29.59 oranında brokit fazı içermekte olup, ortalama kristal boyutu 35.6 nm'dir.

X-ışını çalışmalarından elde edilen sonuçlar, TiO_2 nanopartikülü tetragonal fazda kristalleştiğini gösterdi. Tetragonal kristal yapının birim hücreleri $a = b \neq c$ ve düzlemler arası uzaklık,

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \left(\frac{a^2}{c^2} \right)}} \quad (4.2)$$

denklemi ile karakterize edilir (Cullity and Stock 2001). TiO_2 nanopartikülü için elde edilen X-ışını kırınım deseninde bulunan $(hkl) = (101)$ düzlemi ve $d = 3.51 \text{ \AA}$ değeri yukarıdaki denklemde yerine yazılarak a , b ve c örgü parametreleri sırasıyla, 3.7851,

3.7851 ve 9.3768 Å olarak bulundu. Bu değerler TiO₂'nin JCPDS no. 00–021–1272 kartındaki verilen standart (a = 3.7852 Å), (b = 3.7852 Å) ve (c = 9.5139 Å) değerleri ile uyum içindedir. Bu da bize TiO₂ nanopartikülün çok iyi yapıda tetragonal olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.4. TiO₂ nanopartikülün bazı yapısal özellikleri

Standart 2θ (°)	Standart d (Å)	Gözlenen 2θ (°)	Hesaplanan d (Å)	(hkl) düzlemi	FWHM (°2θ)	D (nm)
25.28	3.52	25.32	3.51	(101)	0.3320	25.3
36.94	2.43	37.01	2.43	(103)	0.2556	32.8
37.80	2.37	37.89	2.37	(004)	0.2983	28.2
38.57	2.33	38.59	2.33	(112)	0.3521	23.9
48.05	1.89	48.04	1.89	(200)	0.3372	25.8
53.89	1.69	53.98	1.70	(105)	0.3246	27.5
55.06	1.66	55.06	1.67	(211)	0.2688	33.3
62.12	1.49	62.18	1.49	(213)	0.0010	Maksimum
62.63	1.48	62.73	1.48	(204)	0.1799	51.7
68.76	1.36	68.81	1.36	(116)	0.1849	52.1
70.31	1.33	70.26	1.34	(220)	0.0496	195.8
75.03	1.26	75.08	1.26	(215)	0.0652	153.7
76.02	1.25	76.12	1.25	(301)	0.0900	112.1

Şekil 4.1 c’de TiO₂/MMT nanokompozitinin X-ışını spektrum deseni gösterildi. Şekilde bulunan difraksiyon deseni sırasıyla, TiO₂'in (anataz) JCPDS no. 00–021–1272, MMT'nin JCPDS no. 00–003–0010 ve kuvars'ın JCPDS no. 00–046–1045 nolu standart kartlarındaki difraksiyon değerlerine yakındır. Şekil 4.1 c’deki 2θ = 20.74°, 35.02°, 54.18° ve 61.87°’deki pikler MMT'nin karakteristik pikleridir. Şekilden görüldüğü gibi piklerin şiddetinde azalma olduğu ve kaydığı anlaşılmaktadır. Bunun dışında TiO₂/MMT'nin XRD difraktogramında 2θ = 25.27°, 36.94°, 37.80°, 48.09°, 55.12° ve 75.01°’deki karakteristik pikler TiO₂'nin anataz fazının varlığını gösteren piklerdir ve buda TiO₂'nin MMT yüzeyinde immobilizasyonunun gerçekleştiğini açıkça göstermektedir (Miao *et al.* 2006; Chen *et al.* 2012). TiO₂/MMT nanokompozitin’de

TiO₂ nanopartikülleri için bulunan d uzaklık değerleri ve atom düzlemleri Çizelge 4.5'te görülmektedir.

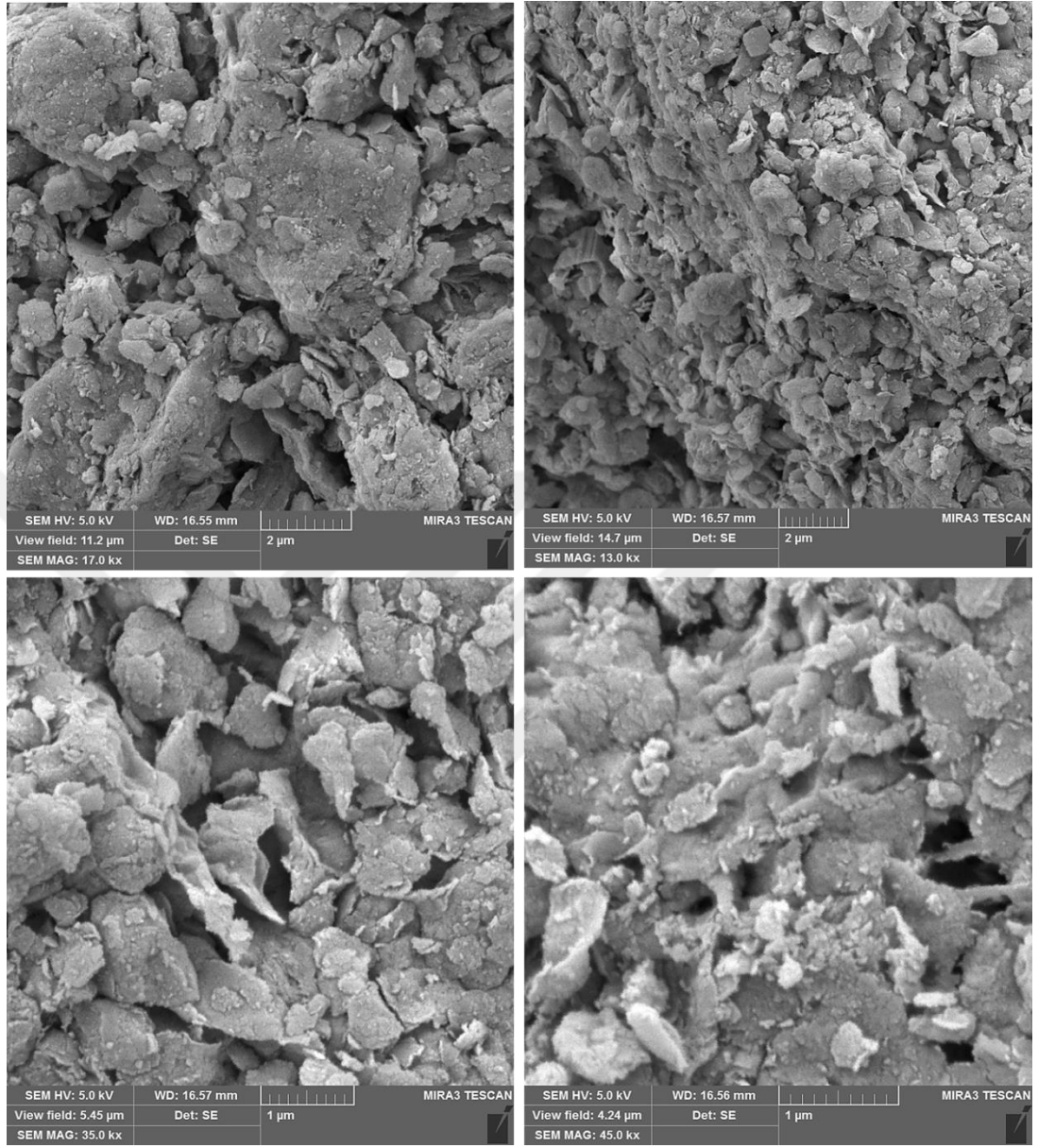
Çizelge 4.5. TiO₂/MMT nanokompozitinde TiO₂ nanopartikülünün bazı yapısal özellikleri

Standart 2θ (°)	Standart d (Å)	Gözlenen 2θ (°)	Hesaplanan d (Å)	(hkl) düzlemi	FWHM (°2θ)	D (nm)
25.28	3.52	25.27	3.52	(101)	0.33937	20.7
36.94	2.43	36.94	2.43	(103)	0.8481	9.9
37.80	2.37	37.80	2.37	(004)	0.4017	20.9
48.05	1.89	48.09	1.89	(200)	0.0635	137
55.06	1.66	55.12	1.66	(211)	0.1993	45
75.03	1.26	75.01	1.26	(215)	0.0900	101.2

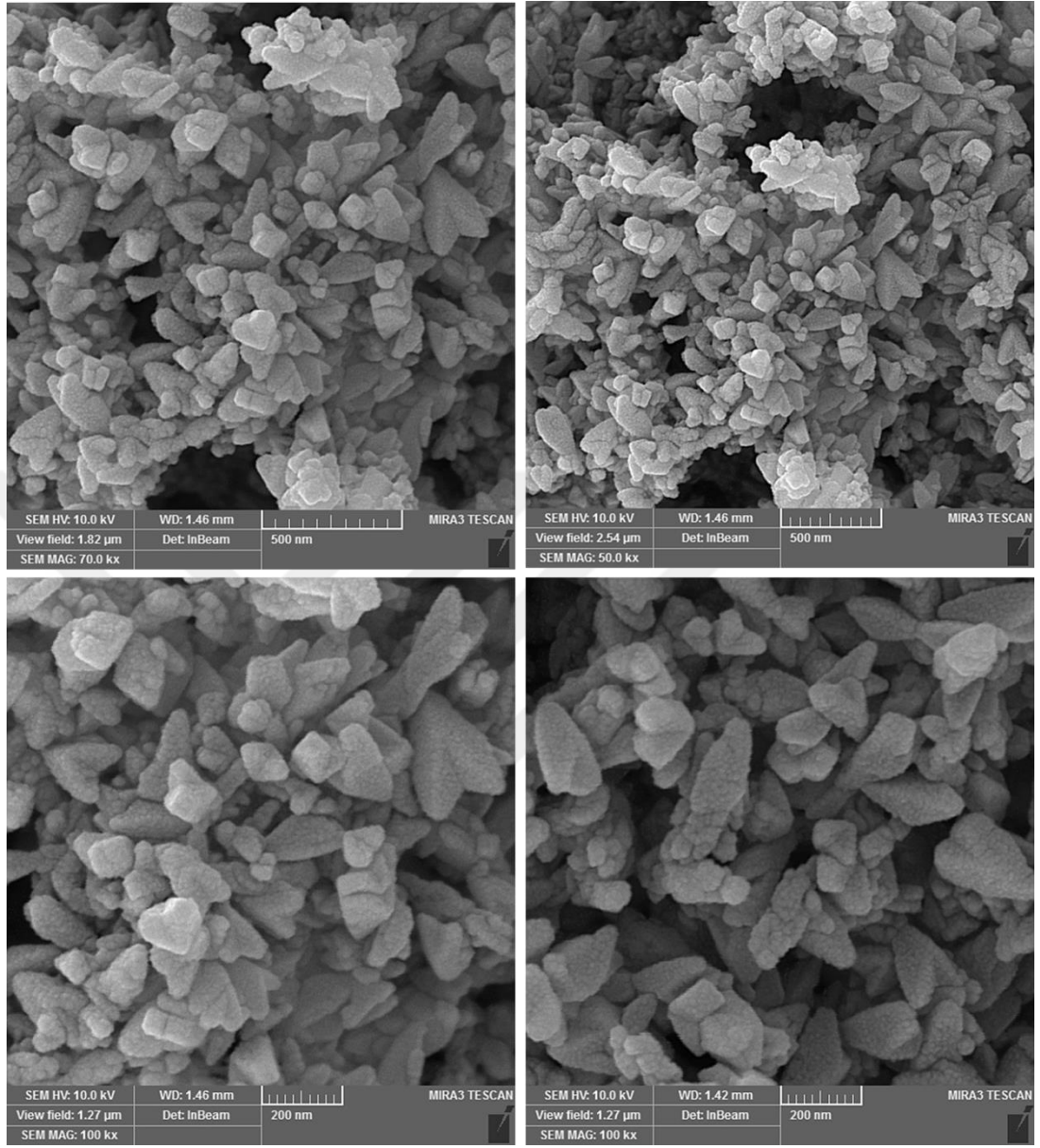
Saf MMT ve TiO₂/MMT nanokompozitinde MMT'nin parçacık boyutu, $2\theta = 26.66^\circ$ ve 26.85° 'deki piklerden, Debye-Scherrer denklemi (3.7 Denklemi) kullanılarak sırasıyla, 31.7 nm ve 29.6 nm olarak belirlendi. Sentezlenen TiO₂ ve TiO₂/MMT nanokompozitinde TiO₂ kristallerinin boyutu yine aynı denklem kullanılarak hesaplandı. Bunun için XRD difraktogramlarından TiO₂'nin karakteristik anataz kristal yapısını gösteren TiO₂ için $2\theta = 25.32^\circ$ ve TiO₂/MMT için ve $2\theta = 25.27^\circ$ 'deki pikler kullanıldı ve TiO₂'in kristal boyutunun TiO₂'de ve TiO₂/MMT nanokompozitinde sırasıyla, yaklaşık 25.3 nm ve 20.7 nm olduğu bulundu. X-ışını çalışmalarından elde edilen sonuçlar, TiO₂/MMT nanokompozitinde TiO₂ nanopartikülü tetragonal fazda kristalleştiğini gösterdi. TiO₂/MMT nanokompoziti için elde edilen X-ışını kırınım deseninde bulunan (hkl) = (101) düzlemi ve d = 3.52 Å değeri yukarıdaki denklemde (4.2 Denklemi) yerine yazılarak a, b ve c örgü parametreleri sırasıyla, 3.7851, 3.7851 ve 9.5725 Å olarak bulundu. Bu değerler TiO₂'nin JCPDS no. 00-021-1272 kartındaki verilen standart (a = 3.7852 Å), (b = 3.7852 Å) ve (c = 9.5139 Å) değerleri ile uyum içindedir. Bu da bize TiO₂/MMT nanokompozitinde TiO₂ nanopartikülün tetragonal yapıda kristallendiğini göstermektedir.

4.1.3. SEM/EDX analizi

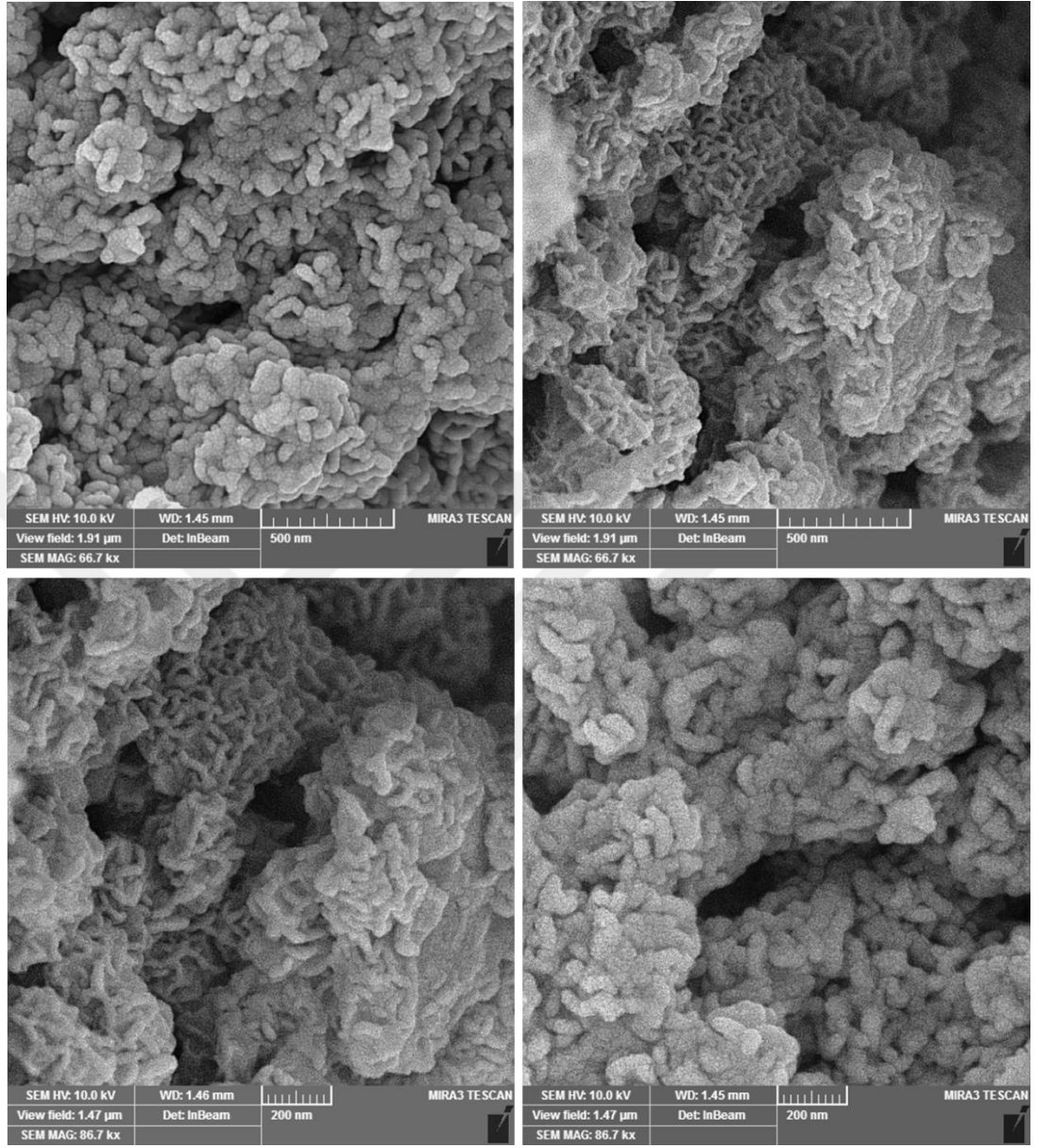
MMT, TiO_2 ve TiO_2/MMT örneklerinin yüzey morfolojilerini incelemek için SEM görüntüleri alındı ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.2, 4.3 ve 4.4’de verildi. Şekil 4.2’de MMT’ye ait SEM görüntüsünden, MMT’nin homojen olmayan boyut dağılımında ve düzensiz bir yapıya sahip olduğu, bazı faz ayrılmaları ve kırıklarla birlikte heterojen yüzey morfolojisi sergilediği anlaşılmaktadır. Şekil 4.3’te TiO_2 nanopartiküllerinin düzensiz şekil ve boyutta olduğu anlaşılmaktadır. Bu düzensizliğin sentezlenen TiO_2 nanopartiküllerinin agregasyonu ve sentez sırasında düzensiz kristalin tanelerinin büyümesinden kaynaklanabileceği söylenebilir. TiO_2/MMT nanokompoziti için elde edilen SEM görüntüsünden (Şekil 4.4), MMT morfolojisinde bir değişim olduğu, TiO_2 nanopartiküllerinin MMT tabakaları arasında iyi bir şekilde dispers olarak MMT tabakalarının yapısal olarak yıkılmasına yol açtığı açık şekilde anlaşılmaktadır. TiO_2/MMT örneğinde TiO_2 partiküllerinin boyut dağılımı manuel mikro yapı mesafe ölçüm yazılımı (Nahamin Pardazan Asia Co., İran) kullanılarak belirlendi ve sonuçlar Şekil 4.5’te verildi. Şekilden TiO_2 nanopartiküllerinin büyük kısmının %29 frekansla 40–50 nm aralığında olduğu görülmektedir. TiO_2 nanopartiküllerinin MMT yüzeyine veya MMT tabakaları arasına yerleşmesi sonucunda partiküllerinin agregasyon eğilimlerinin azaldığı ve sentezlenen partiküllerin daha uniform yapıda olduğu anlaşılmaktadır.



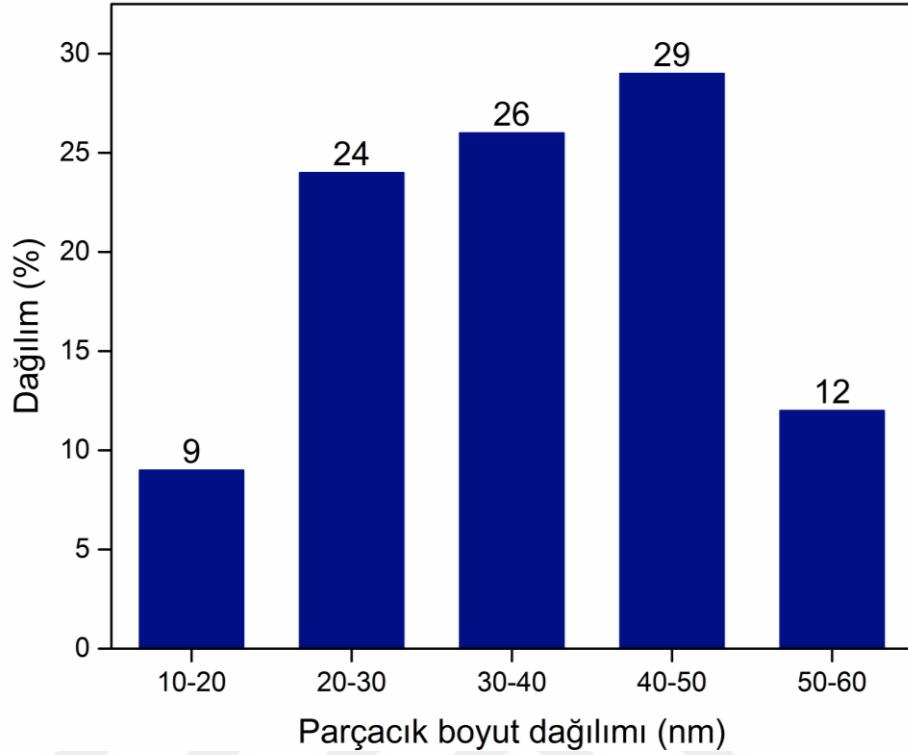
Şekil 4.2. MMT'nin farklı büyütme oranlarında elde edilen SEM görüntüleri



Şekil 4.3. TiO_2 nanopartiküllerinin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri



Şekil 4.4. TiO_2/MMT nanokompozitinin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri

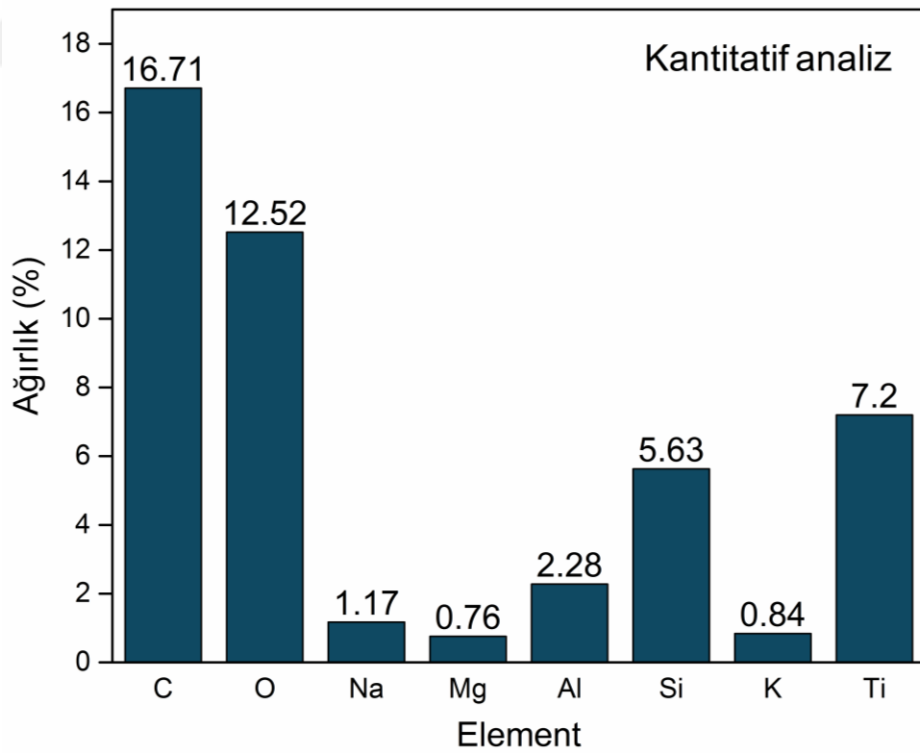


Şekil 4.5. TiO₂/MMT örneğinde TiO₂ partiküllerinin boyut dağılımı

TiO₂/MMT nanokompozitinin bileşimini belirlemek için EDX analizi yapıldı ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6'da ve Şekil 4.6'da verildi. EDX sonuçlarına dayanarak, TiO₂/MMT nanokompozitinin C, O, Si, Ti, Mg, Al, Na ve K içerdiği bulundu ve Ti türlerinin MMT yüzeyinde ve MMT tabakaları arasında oluştuğunu ifade eden daha önceki sonuçlar desteklendi. 2.38 (~2.0)'lik Si/Al oranının, tipik olarak 2:1 yapısındaki silika-alümina tabakalarını yansıttığı söylenebilir. EDX sonuçlarında Au oranının görülmesi örneklerin altınla kaplanmasından dolayı olabilir.

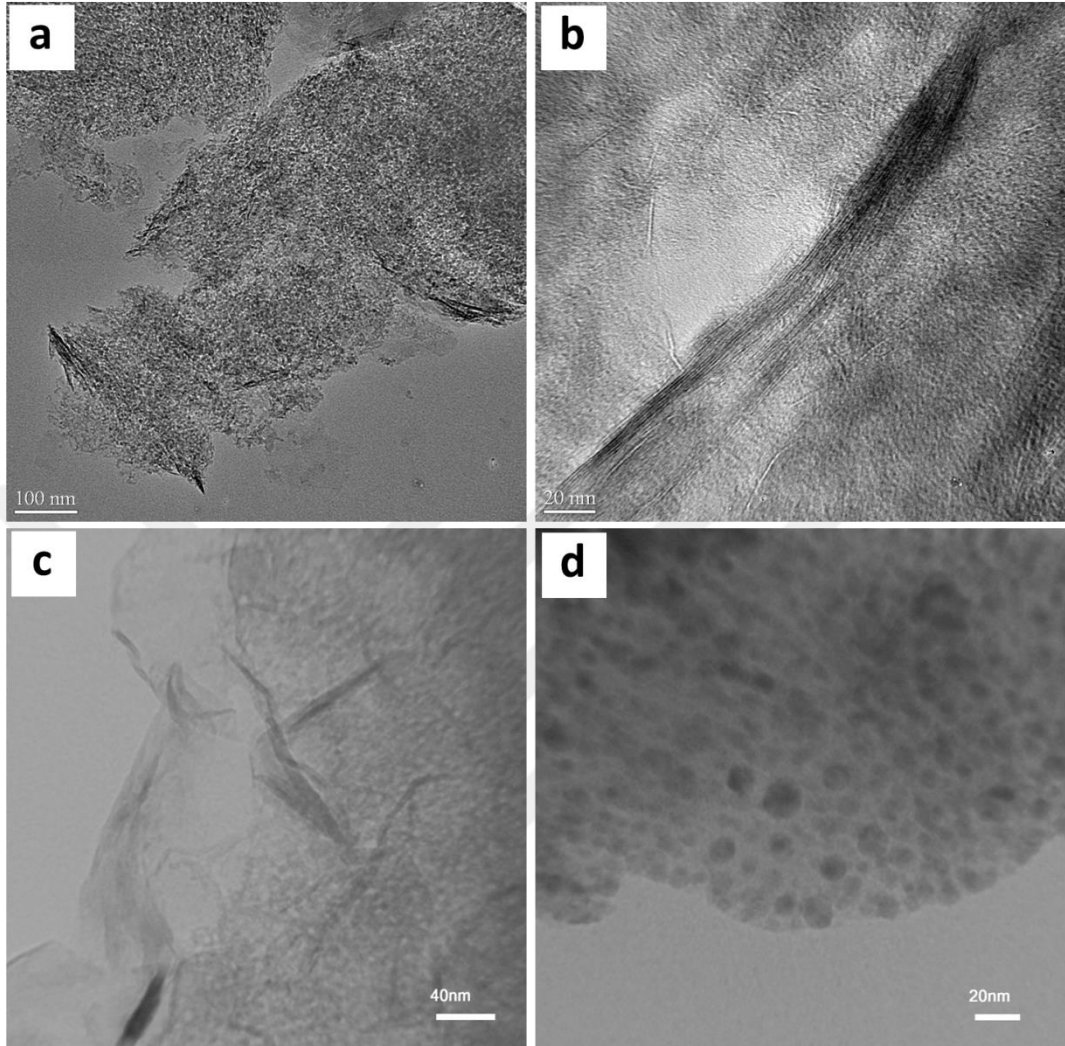
Çizelge 4.6. TiO₂/MMT örneğinin elementel bileşimi

Element	Çizgi	Şiddet	%Ağırlık	%Atomik
C	Ka	251.0	16.71	46.67
O	Ka	263.0	12.52	26.25
Na	Ka	73.0	1.17	1.71
Mg	Ka	55.5	0.76	1.05
Al	Ka	168.2	2.28	2.82
Si	Ka	414.3	5.63	6.73
K	Ka	26.6	0.84	0.72
Ti	Ka	125.1	7.20	5.04
Au	Ma	1118.1	52.89	9.01
Toplam			100	100

**Şekil 4.6.** TiO₂/MMT örneğinin EDX kantitatif analizi

4.1.4. TEM Analizi

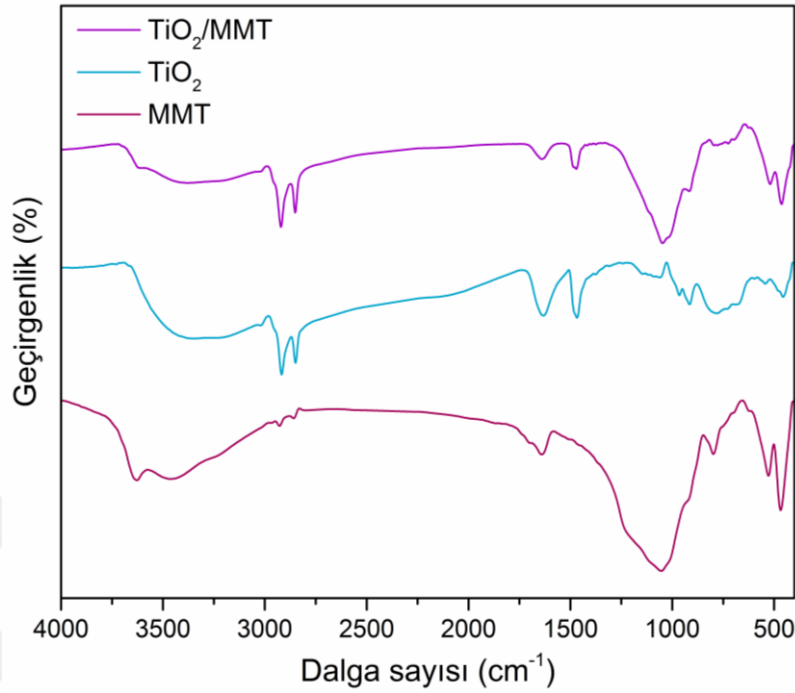
Örneklerin yüzey morfolojilerini incelemek için MMT ve TiO_2/MMT örnekleri TEM analizi ile incelendi. Sonuçlar Şekil 4.7’de verildi. Şekilde MMT ve TiO_2/MMT nanokompozit örneklerinin TEM görüntüleri arasında dikkate değer farklar olduğu görülmektedir. Şekil 4.7 a ve b’de MMT kilinin çok düzgün, dalgalı ve çok katmanlı bir yapıya sahip olduğu ve Şekil 4.7 c ve d’deki TiO_2/MMT ’ye ait TEM görüntülerinden TiO_2 nanopartiküllerinin MMT yüzeyinde çok iyi bir şekilde immobilize olduğu anlaşılmaktadır. Destek materyali olarak kullanılan MMT yüzeyinde görülen siyah noktalar halindeki bölgeler, TiO_2 moleküllerini sergilemektedir. TiO_2/MMT ’ye ait TEM görüntüsünde (Şekil 4.7 c ve d), MMT’nin tabakaları arasına TiO_2 nanopartiküllerinin yerleşmesinden kaynaklanabileceği düşünülen düzeni bozulmuş tabakaların varlığı açıkça görülmektedir. Başka bir ifadeyle, TiO_2/MMT nanokompozitinin TEM görüntüsünden, TiO_2 nanopartikülleri ile MMT arasında bir etkileşimin olduğu ve TiO_2 nanopartiküllerinin uniform bir şekilde dispers olduğu sonucu çıkarılabilir (Şekil 4.7 c).



Şekil 4.7. (a, b) MMT ve (c, d) TiO_2/MMT için TEM görüntüleri

4.1.5. FTIR analizi

TiO_2/MMT nanokompozitinin eldesi esnasında TiO_2 ve MMT'nin fonksiyonel gruplarındaki değişimleri görmek için FTIR analizi yapıldı ve sonuçlar Şekil 4.8'de verildi.



Şekil 4.8. MMT, TiO₂ ve TiO₂/MMT örneklerine ait FTIR spektrumu

Şekilden MMT, TiO₂ ve TiO₂/MMT'nin spektrumlarındaki farklar açıkça görülmektedir. Şekil 4.8'den saf MMT için, 3620 cm⁻¹'deki pik kristalin suyun -OH gerilim titreşimi ve 3420 cm⁻¹'deki güçlü pik ara tabaka su molekülleri -OH grubunun gerilim titreşimine karşılık gelir. 1630 cm⁻¹'deki pik su moleküllerinin eğilme titreşimini göstermektedir (Liu *et al.* 2009; Vitanov *et al.* 2009; Kansal *et al.* 2013). 472 cm⁻¹ ve 530 cm⁻¹ civarındaki bantlar sırasıyla, Si-O-Si deformasyon ve Al-O-Si deformasyonuna karşılık gelir (Khataee *et al.* 2015c). TiO₂'nin FTIR spektrumu Şekil 4.3'te görülmektedir. Yaklaşık 480 cm⁻¹'de görülen pikler Ti-O bandının gerilim titreşimine karşılık gelir (Pang and Abdullah 2013). Saf MMT için 1630, 2845, 2924 ve 3420 cm⁻¹ de görülen pikler ara tabaka su molekülleri, simetrik C-H gerilim titreşimi, asimetrik C-H gerilim titreşimi ve -OH gerilim titreşimine karşılık gelmektedir. TiO₂/MMT nanokompozitinin FTIR spektrumunda (Şekil 4.8), 935 cm⁻¹ de gözlenen yeni pik Ti-O-Si gerilim titreşimine atfedilebilir (Iwasaki *et al.* 1994). Ayrıca, 460-530 cm⁻¹ aralığında ve 1050 cm⁻¹ deki bantların şiddetlerinin azalması veya ortadan tamamen kaybolması MMT'nin temel yapısının nanokompozitin hazırlanması sırasında bozulduğunu açık şekilde göstermektedir. MMT, TiO₂ ve TiO₂/MMT örneklerine ait bağ titreşim değerleri Çizelge 4.7'de verilmiştir (Yuan *et al.* 2011; Chen *et al.* 2012).



Çizelge 4.7. MMT, TiO₂ ve TiO₂/MMT için bazı temel FTIR titreşim değerleri

MMT		TiO ₂		TiO ₂ /MMT	
Bağ titreşim değerleri	Bağ titreşimleri	Bağ titreşim değerleri	Bağ titreşimleri	Bağ titreşim değerleri	Bağ titreşimleri
472	Si–O–Si deformasyon	480	Ti–O gerilim	462	Si–O–Si eğilme titreşimi
530	Al–O–Si deformasyon	729	O–Ti–O gerilim	518	Asimetrik Si–O gerilim
798	Al–O gerilim	800	Ti–O gerilim	935	Ti–O–Si gerilim
1050	Asimetrik Si–O gerilim	1466	Ti–O–Ti gerilim	1047	Si–O gerilim
1630	H–O–H eğilme	1630	H–O–H eğilme	1471	Ti–O–Ti gerilim
3420	Simetrik –OH gerilim	2845	Simetrik C–H gerilim	1638	Ti–OH gerilim
3626	Yapısal –OH gerilim	2924	Asimetrik C–H gerilim	2850	Simetrik C–H gerilim
–	–	3420	–OH gerilim	2921	Asimetrik C–H gerilim
–	–	–	–	3420	–OH gerilim
–	–	–	–	3622	Kristal suyu –OH gerilim

4.1.6. BET analizi

MMT ve sentezlemiş olduğumuz TiO_2 ve TiO_2/MMT fotokatalizörlerinin spesifik yüzey alanları, por boyutları ve por hacimleri ile ilgili bilgi sağlamak için örneklerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri alındı ve sonuçlar Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve Barrett-Joyner-Halenda (BJH) adsorpsiyon izotermleriyle analiz edildi. Elde edilen sonuçlar por-boyut dağılımları ve porozite özellikleriyle birlikte Çizelge 4.8’de verildi.

Çizelge 4.8. MMT, TiO_2 ve TiO_2/MMT örneklerinin fiziko kimyasal özelliklerinin özeti

Parametre	Birim	MMT	TiO_2	TiO_2/MMT
BET yüzey alanı	$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	279.2788	8.8133	53.0581
Langmuir yüzey alanı	$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	385.9581	12.9109	78.9506
t-eğrisi mikro gözenek alanı	$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	6.6703	–	–
t- eğrisi, dış yüzey alanı	$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	272.6085	11.1125	83.2565
t- eğrisi mikro gözenek hacmi	$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	0.000335	–0.001405	–0.015727
Gözeneklerin BJH adsorpsiyon toplam hacmi	$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	0.456691	0.035696	0.105255
Gözeneklerin BJH desorpsiyon toplam hacmi	$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	0.452112	0.036270	0.106037
Adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği	nm	5.97143	13.78732	7.62481
Desorpsiyon ortalama gözenek genişliği	nm	6.1304	15.42410	8.04292
BJH adsorpsiyon ortalama gözenek yarıçapı	nm	3.1747	6.7655	4.9934
BJH desorpsiyon ortalama gözenek yarıçapı	nm	2.6296	4.6140	3.8743

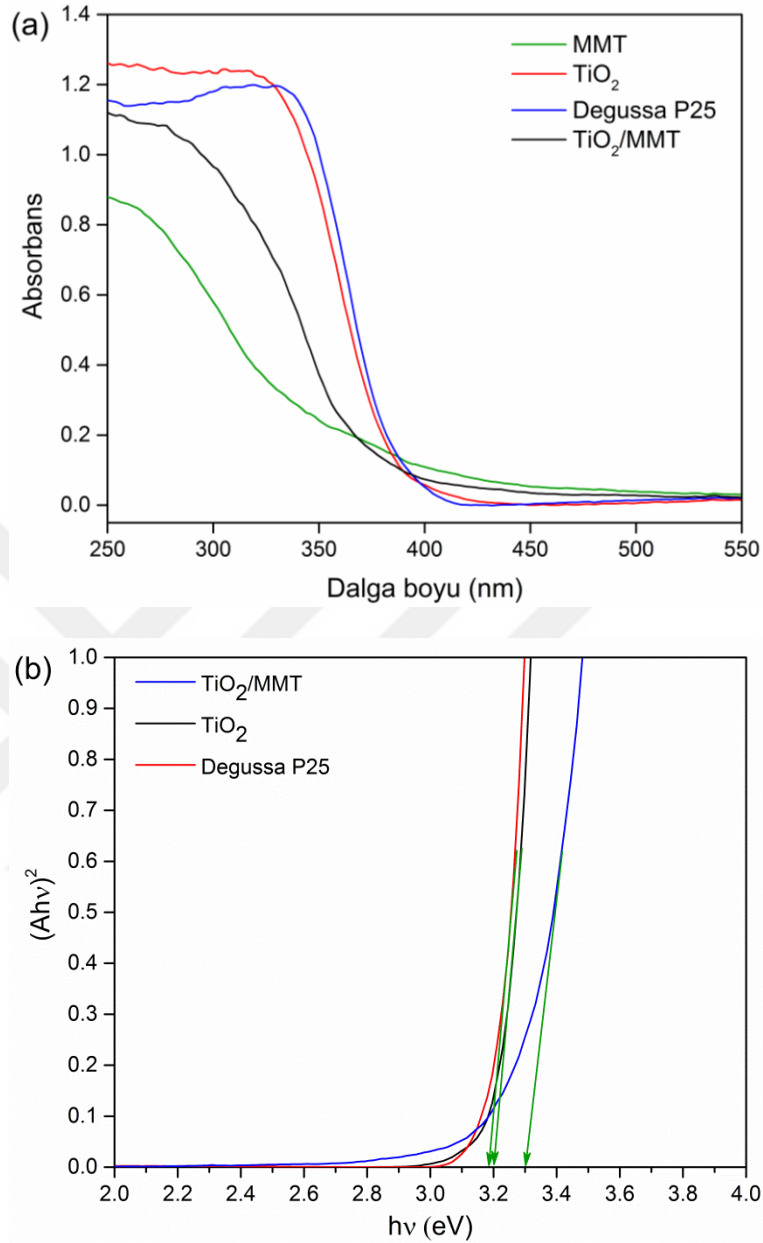
TiO_2 nanopartiküllerinin küçük BET yüzeyi alanı, örnekteki mevcut sınırlı gözenek sayısına bağlanabilir. TiO_2 nanopartikülleri için, dış yüzey alanı toplam yüzey alanından daha geniştir. TiO_2 ve TiO_2/MMT örnekleri için elde edilen t-eğrisi mikro gözenek hacminin negatif değerde olması, bu örneklerin herhangi bir mikro gözenek içermediğini ortaya koymaktadır (Nurhadi *et al.* 2015). Bu da daha ileri bir şekilde her iki örnek için de tek biçimli mezoporların varlığını gösteren gözenek boyut dağılımı sonuçlarıyla desteklenmiştir. Bu sonuçlar MMT yüzeyi üzerindeki TiO_2 nanopartiküllerinin

immobilizasyon TiO_2/MMT katalizörü için BET yüzey alanı ve toplam gözenek hacminde artışa yol açtığını göstermiştir.

Örneklerin por boyut dağılımları, BJH yöntemine göre izoterm eğrilerinin adsorpsiyon kolundan yararlanarak belirlendi. MMT, TiO_2 ve TiO_2/MMT örneklerinin ortalama por yarıçapları sırasıyla, 3.17, 6.76 ve 4.99 nm, BET yüzey alanları 279.27, 8.813 ve 53.058 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ve karşılık gelen BJH adsorpsiyon por hacimleri ise 0.456, 0.035 ve 0.105 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ olarak hesaplandı. MMT'ye göre TiO_2 ve TiO_2/MMT 'nin yüzey alanı ve por hacimlerinde gözlenen dikkate değer azalma, TiO_2 nanopartikülleriyle porların kapatılması ve mezoyapının çökmesine atfedilebilir. TiO_2/MMT 'nin BET yüzey alanının TiO_2 nanopartiküllerine göre çok daha yüksek olması, TiO_2 nanopartiküllerinin MMT yüzeyinde çok iyi dispers olduğuna işaret eder.

4.1.7. UV–vis DRS analizi

TiO_2/MMT nanokompozitinin optik özellikleri üzerine MMT yüzeyinde TiO_2 nanopartiküllerinin immobilizasyonunun etkisini değerlendirmek için MMT, TiO_2 , Degussa P25 ve TiO_2/MMT UV–vis DRS analizi yapıldı ve sonuçlar Şekil 4.9'da verildi.



Şekil 4.9. (a) MMT, TiO₂, Degussa P25 ve TiO₂/MMT örneklerinin UV-vis DRS spektrumları (b) örneklerin $(Ah\nu)^2-h\nu$ eğrileri

Örnekler için absorpsiyon eşikleri UV-vis DRS eğrilerinden, spektrumların tanjant çizgilerini ekstrapole etmek suretiyle belirlendi. Şekilden görüldüğü gibi, TiO₂ nanopartiküllerinin eşik dalga boyu yaklaşık 387 nm’de iken, MMT yüzeyine immobilizasyondan sonra bu değer 375 nm’ye kaydı. TiO₂/MMT nanokompozitinde saf TiO₂’ye kıyasla ultraviyole bölgesine doğru absorpsiyon kenarlarının mavi kayması gözlemlendi. Bu durum kuantum-boyut etkisinin bir sonucu olup şöyle ki, MMT yüzeyinde

immobilize olan TiO_2 nanopartiküllerinin kuantum boyut etkisini göstermek için yeteri kadar küçük olduğu anlamına gelir (Miao *et al.* 2006; Chen *et al.* 2010). Bu yüzden, TiO_2/MMT nanokompozitinin UV ışığı altında çok daha iyi fotokatalitik aktivite gösterdiği sonucu çıkarılabilir. Saf MMT'nin ışık absorpsiyonunun artmasıyla, literatür sonuçlarıyla da uyumlu olarak onun 300 nm'den daha uzun dalga boylarında hemen hemen daha saydam olduğu sonucunu doğurduğu söylenebilir (Miao *et al.* 2006; Chen *et al.* 2010; Tahir and Amin 2013).

TiO_2 , Degussa P25 ve TiO_2/MMT örneklerin bant aralığı enerji değerleri, $(Ah\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine karşı çizilen eğrisini ekstrapole etmek suretiyle belirlendi. MMT, zayıf UV ışık absorpsiyonu gösterir. TiO_2 , Degussa P25 ve TiO_2/MMT nanokompoziti için hesaplanan bant aralığı enerji değerleri sırasıyla, 3.20, 3.19 ve 3.30 eV olarak hesaplandı. Bu sonuç TiO_2 nanopartiküllerinin MMT yüzeyine immobilizasyonunun optik bant aralığı enerjisini arttırdığı ve bu yüzden TiO_2/MMT nanokompozitinde, e^-/h^+ ayırımının nispeten daha iyi meydana geldiğini ima etmektedir.

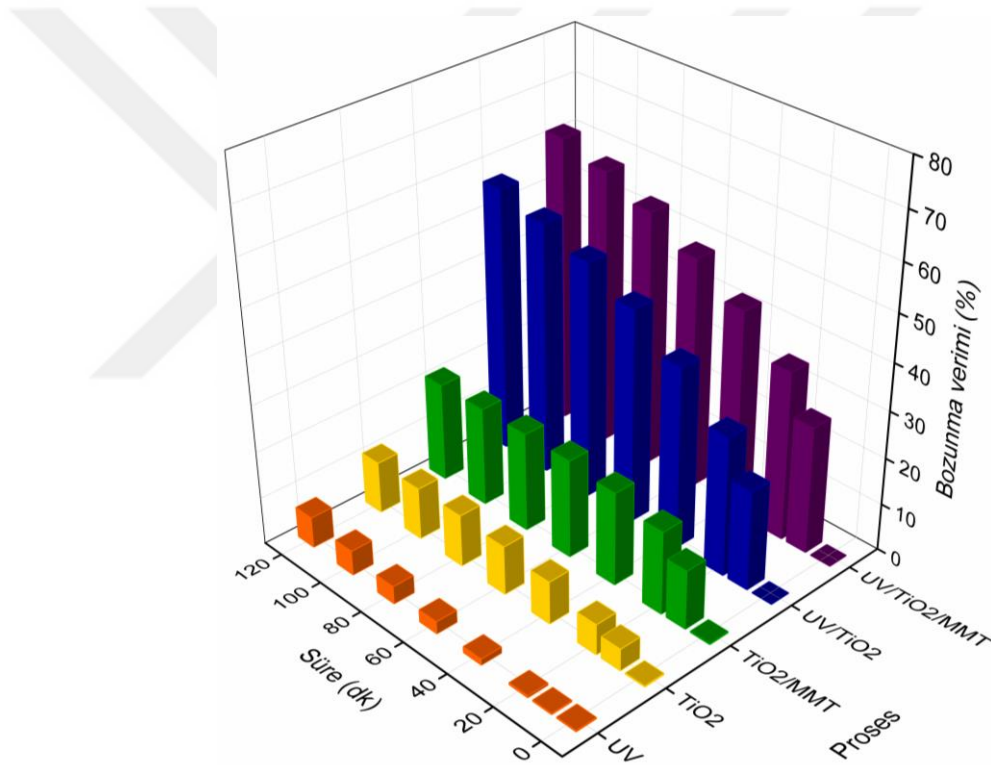
4.2. Fotokatalitik Prosesle SİP Bozunması

TiO_2 ve TiO_2/MMT katalizörleri sentezlendikten sonra katalizörlerin etkinliğini değerlendirmek için fotokatalitik ve fotokatalitik ozonlama prosesleriyle SİP bozunması çalışıldı. İlk olarak fotokatalitik proses uygulandı. Bu amaçla, fotokatalitik bozunma prosesi için optimum parametreler belirlenmeye çalışıldı. Optimum şartları belirlemek için, SİP bozunma verimi üzerine başlangıç SİP konsantrasyonu, TiO_2/MMT nanokompozit miktarı, UV ışın türlerinin etkisi ve adsorpsiyon, fotoliz, fotokataliz gibi farklı proseslerin etkisi incelenerek karşılaştırma yapıldı.

4.2.1. Farklı proseslerle SİP bozunmasının karşılaştırması

SİP bozunması ile ilgili olarak yapılan çalışmalarda ilk olarak SİP'in fotokatalitik olarak bozunması üzerine çeşitli proseslerin etkisi incelendi ve sonuçlar Şekil 4.10'da verildi. Çalışmada SİP başlangıç konsantrasyonu olarak 20 mg L^{-1} alındı. UVC radyasyonu

altında direk fotolizle SİP'in %6.57 oranında bozunduğu görüldü. Bu sonuç, SİP'in sulu çözeltilerden tek başına fotolizle yeterli düzeyde uzaklaştırılamayacağını göstermektedir. Şekilden, SİP'in TiO_2 ve TiO_2/MMT yüzeyine adsorpsiyonla gideriminin fotokatalize kıyasla daha az olduğu anlaşılmaktadır. UV/ TiO_2 prosesiyle SİP'in bozunma verimindeki iyileşme güçlü bir oksitleyici reaktif olan hidroksil radikallerinin oluşumuna atfedilebilir. Ayrıca yüzey alanı daha yüksek olan TiO_2/MMT katalizörü ile yapılan fotokataliz işleminde daha fazla adsorplama kabiliyetinden dolayı bozunma veriminin TiO_2 ile yapılandan daha yüksek olduğu anlaşıldı.



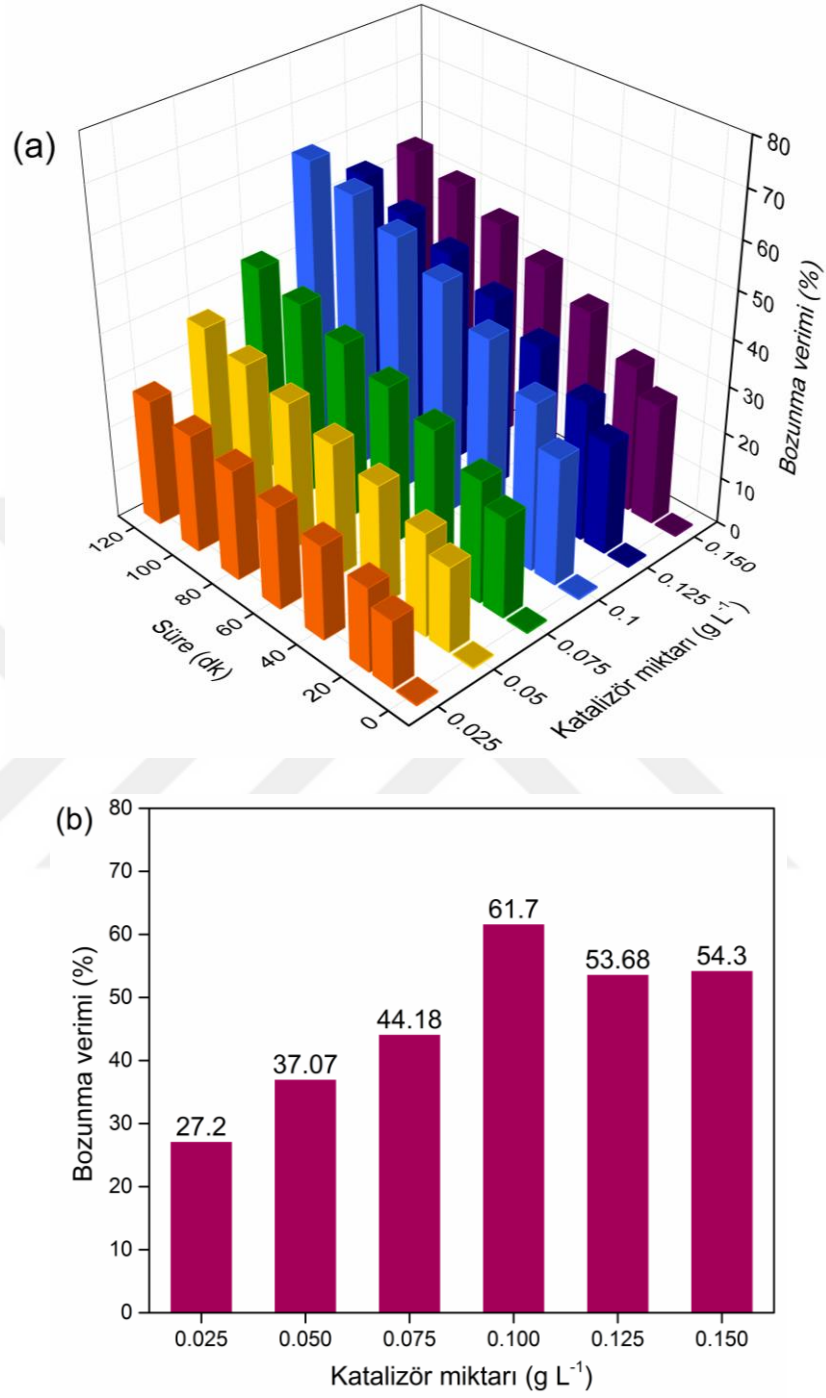
Şekil. 4.10. SİP'in bozunma veriminin farklı proseslerle değişimi

*Deney koşulları: $[\text{Katalizör}]_0 = 0.1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{SİP}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ve $\text{pH} = 5$

En iyi sonuçlara UV/ TiO_2/MMT ile ulaşıldı. Bu nedenle deneylerin tümünde UV/ TiO_2/MMT sistemi kullanıldı. Bulgularımız farklı kirleticilerin fotokatalizi ile ilgili olarak daha önce yapılan çalışmaların sonuçlarıyla benzerlik göstermektedir (Liu *et al.* 2009; Li *et al.* 2012).

4.2.2. TiO₂/MMT dozunun etkisi

Heterojen fotokatalitik reaksiyonlarda katalizör miktarı önemli bir parametredir (Pirhashemi and Habibi-Yangjeh 2014). Katalizör miktarının etkisini incelemek için, 0.025 g L⁻¹–0.150 g L⁻¹ aralığında değişen miktarlarda TiO₂/MMT katalizörü kullanılarak UVC radyasyonu altında deneyler yapıldı. Sonuçlar Şekil 4.11 a, b’de verildi. Fotobozunma verimi TiO₂/MMT miktarının 0.1 g L⁻¹’ye kadar artırılmasıyla arttı sonra azaldı. Katalizör miktarının 0.1 g L⁻¹ den 0.150 g L⁻¹’ye çıkarılmasıyla fotobozunma verimi 120 dk’lık süre sonunda %61.70’ten %54.30’a azaldı. Katalizör miktarının artmasıyla bozunma verimindeki artma, hem yüzey alanındaki artmaya hem de SİP’in bozunması için etkin olan reaktif türlerin artmasına, dolayısıyla ilaç bozunma veriminin artmasına yol açar (Nakata and Fujishima 2012; Pelaez *et al.* 2012). Fakat daha sonraki SİP bozunmasında gözlenen azalma, artan katalizör miktarıyla partiküllerin agregasyon eğiliminin artmasına bağlı olarak toplam yüzey alanının azalmasına ve bozunma veriminin azalmasına yol açar. Ayrıca, çözeltinin artan türbiditesinin UV ışınlarının penetrasyonunu inhibe ederek hedef reaksiyonların gerçekleşmesini engellediği düşünülebilir (Daneshvar *et al.* 2004; Modirshahla *et al.* 2011). Bu nedenle çalışma boyunca katalizörün aşırısını kullanmaktan kaçınmak için TiO₂/MMT miktarı olarak 0.1 g alındı.

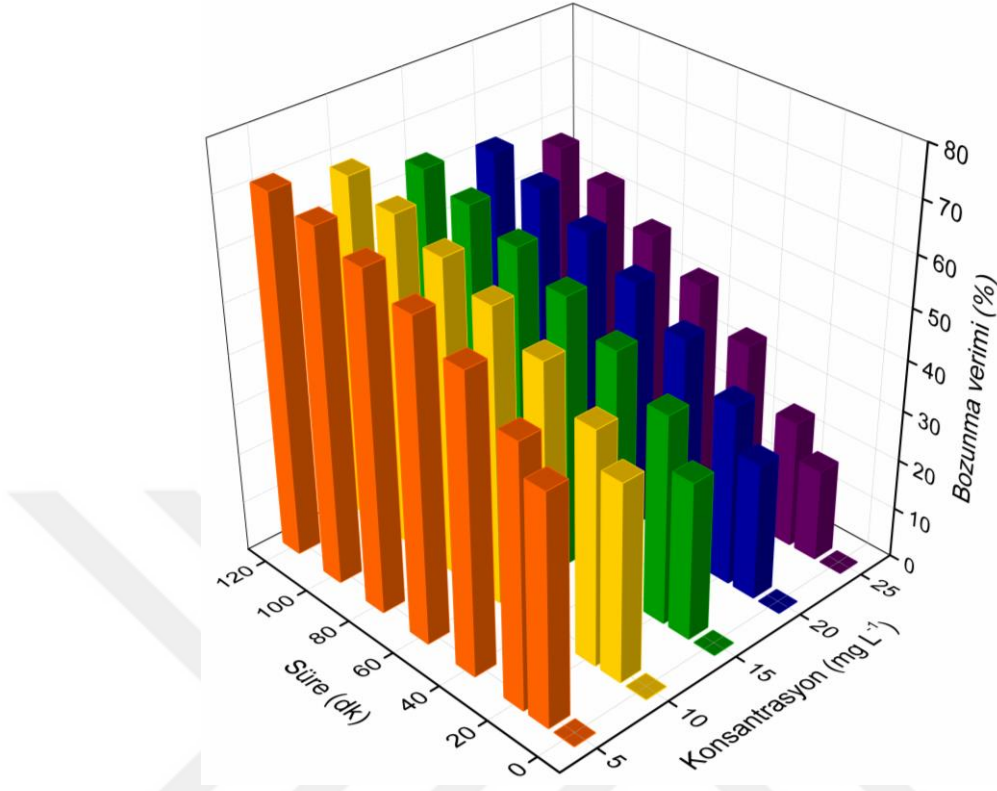


Şekil 4.11. SİP'in (a) farklı ve (b) 120 dk'lık radyasyon süresinde fotobozunma verimi üzerine TiO₂/MMT miktarının etkisi

*Deney koşulları: [SİP]₀ = 20 mg L⁻¹ ve pH = 5

4.2.3. SİP başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Su kirliliklerinde fotokatalitik bozunma üzerine konsantrasyon etkisinin incelenmesi önemli bir parametredir (Ochuma *et al.* 2007; Chong *et al.* 2010). Başlangıç SİP konsantrasyonunun etkisi 5 mg L⁻¹ ile 25 mg L⁻¹ aralığında incelendi ve sonuçlar Şekil 4.12’de verildi. Şekilden görüleceği gibi, SİP konsantrasyonunun 5 mg L⁻¹ den 25 mg L⁻¹’ye çıkarılmasıyla bozunma verimi %71.2’den %57.2’ye azaldı. SİP başlangıç konsantrasyonu azaltıldığında, SİP ile oksitleyici türler arasındaki reaksiyon ihtimali artar bu durum fotobozunma veriminin artmasına yol açar. Ancak SİP konsantrasyonunun artışı fotobozunma verimini azaltır. Diğer yandan, düşük SİP konsantrasyonlarında fotokatalizör yüzeyinde fazla miktarda olan aktif merkezler çözeltideki nispeten az miktarda olan SİP molekülleriyle etkileşerek bozunma veriminin yüksek olmasına yol açar. Sulu çözeltide kirlilik konsantrasyonu yüksek miktarda olduğu zaman, SİP moleküllerinin sadece bir kısmı fotokatalizör yüzeyindeki sınırlı miktardaki aktif merkezlerle etkileşir. Sonuç olarak, başlangıç konsantrasyonunun yüksek olduğu durumlarda fotobozunma verimi düşer. İlave olarak; Beer–Lambert kanununa göre, SİP başlangıç konsantrasyonu artırıldıkça fotonların çözeltiye giriş mesafesi kısalmır. Buna bağlı olarak bu durum, katalizör partikülleri üzerinde düşük foton adsorpsiyonu ve sonuç olarak düşük hidroksil radikali üretimine yol açar (Khataee *et al.* 2015a; Khataee *et al.* 2015b). Bu nedenle, çalışmamızda artan SİP konsantrasyonu ile fotobozunma veriminde kademeli olarak azalma gözlemlendi.



Şekil 4.12. UVC radyasyonu altında TiO_2/MMT katalizörü kullanılarak yapılan fotokatalitik proseste fotobozunma verimi üzerine başlangıç SİP konsantrasyonunun etkisi

*Deney koşulları: $[\text{Katalizör}]_0 = 0.1 \text{ g L}^{-1}$ ve $\text{pH} = 5$

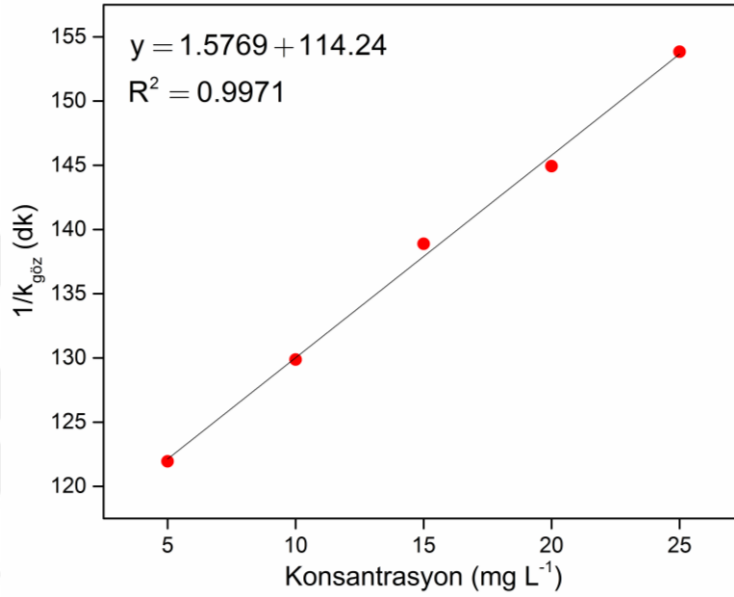
Literatür incelemesi, heterojen fotokatalitik reaksiyonlar için kinetik modelin L–H kinetik ifadesi ile uyumlu olduğunu ortaya koymuştur (Beltrán *et al.* 2005a; Sun *et al.* 2009). SİP bozunması için bu model aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$r = -\frac{d[C]}{dt} = k_c \frac{K_{\text{ads}}[C]}{1 + K_{\text{ads}}[C]} = k_{\text{göz}}[C] \quad (4.3)$$

$$\frac{1}{k_{\text{göz}}} = \frac{1}{k_c K_{\text{ads}}} + \frac{[C]_0}{k_c} \quad (4.4)$$

Burada; $[C]_0$ başlangıç SİP konsantrasyonu (mg L^{-1}), K_{ads} , Langmuir–Hinshelwood adsorpsiyon denge sabiti (L mg^{-1}) ve $k_{\text{göz}}$, yalancı birinci derece hız sabitini (dk^{-1}) ifade etmektedir. Başlangıç konsantrasyonların $1/k_{\text{göz}}$ 'a karşı grafik edildiğinde (Şekil 4.13)

yüzey reaksiyon hız sabiti $k_c = 0.634 \text{ mg L}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ olarak ve adsorpsiyon denge sabiti $K_{ads} = 0.0138 \text{ L mg}^{-1}$ olarak bulundu. Yüksek regresyon katsayısı ($R^2 = 0.9971$) SİP'in TiO_2/MMT ile fotokatalitik bozunmasının L-H modeli ile çok iyi uyum sağladığını gösterdi.



Şekil 4.13. Başlangıç SİP konsantrasyonunun fonksiyonu olarak $1/k_{göz}$ değişimi

4.2.4. Proses maliyeti

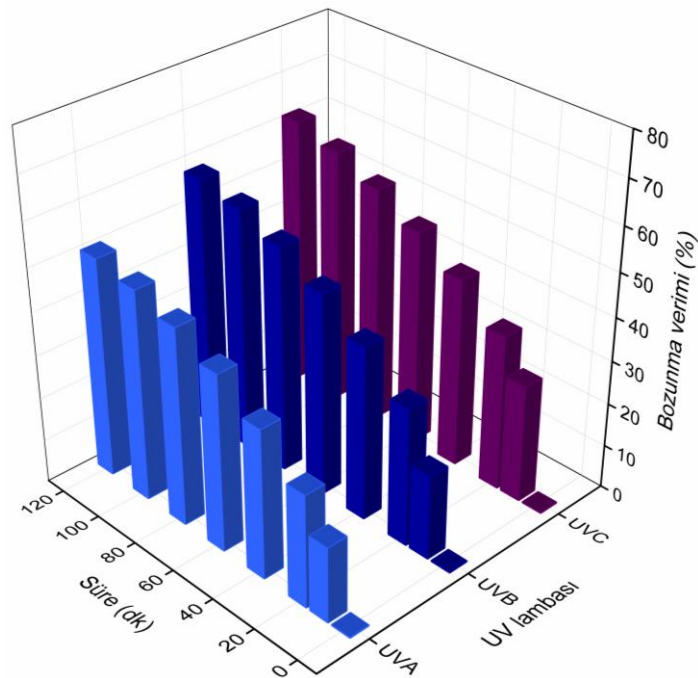
Fotokatalitik bozunma proseslerinde operasyonel ana maliyeti elektrik enerjisi tüketimiyle ilgilidir ve bu ekonomik faktör olarak göz önünde tutulur (Daneshvar *et al.* 2005; Vishnuganth *et al.* 2016). Optimum deneysel şartlarda elektrik enerjisi tüketimi Çizelge 4.9'da sunulmuştur. Çizelgeden görüleceği üzere en düşük elektrik enerjisi tüketimi UV/ TiO_2/MMT prosesinde gerçekleşmiştir. Bu da bu prosesin ekonomikliğini göstermesi açısından önemli bir parametredir.

Çizelge 4.9. 20 mg L⁻¹ SİP'in farklı proseslerle bozunması için birinci derece kinetik sabitleri, yarılanma süreleri ve elektrik enerjisi tüketimi

Proses	Bozunma verimi (%) (120 dk)	Hız sabiti (dk ⁻¹)	R ²	t _{1/2} (dk)	E _{EO} (kWh m ⁻³)
UV	6.57	0.0006	0.9742	1155.33	2048
UV/TiO ₂	56.68	0.0063	0.9142	110.03	195.1
UV/TiO ₂ /MMT	61.70	0.0069	0.8965	100.46	178.1

4.2.5. UV ışın kaynak tipinin etkisi

Fotokatalitik proseste SİP bozunması üzerine ışın kaynağının etkisini değerlendirmek için UVA, UVB ve UVC gibi farklı ışın kaynaklarıyla deneyler yapıldı ve sonuçlar Şekil 4.14'te verildi. Elde edilen sonuçlardan bozunma veriminin UVA<UVB<UVC sırasına göre arttığı ve UVA ışınlarının en az etkiye sahip olduğu anlaşıldı. Buna göre, UVC ışın kaynağının daha fazla e⁻/h⁺ çiftlerinin oluşumuna yol açtığı ve daha fazla hidroksil radikalının üretilmesi nedeniyle ilacın fotokatalitik bozunmasında en fazla etkiye sahip olduğu söylenebilir (Cortés *et al.* 2011).

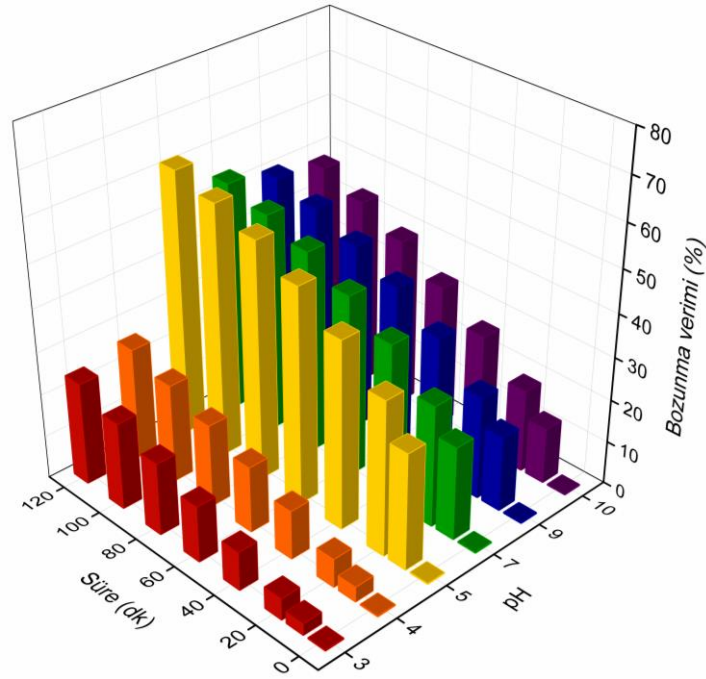


Şekil 4.14. SİP'in fotobozunma verimi üzerine UV ışın kaynağı türünün etkisi

*Deney koşulları: [Katalizör]₀ = 0.1 g L⁻¹, [SİP]₀ = 20 mg L⁻¹ ve pH = 5

4.2.6. Başlangıç pH'nın etkisi

Çözeltinin pH'ı fotokatalitik prosesleri dikkate değer ölçüde etkileyen önemli bir parametredir. Bu nedenle bu çalışmada, SİP'in fotokatalitik bozunması üzerine pH'ın etkisi $\text{pH} = 3\text{--}10$ aralığında çalışıldı ve sonuçlar Şekil 4.15'te verildi. Elde edilen sonuçlardan fotobozunma veriminin pH'nın 5'e kadar artmasıyla arttığı daha sonraki pH artışının ise bozunma verimini düşürdüğü görüldü. Yarı iletken yüzeyle çözücü molekülleri ve substrat ve reaksiyon esnasında oluşan yüklü radikaller arasındaki elektrostatik etkileşmelerden dolayı fotokatalitik prosesler üzerine pH'ın etkisinin açıklanması oldukça zahmetlidir. Katalizörün (TiO_2/MMT) yüzeyinin sıfır yüke sahip olduğu pH_{zpc} değeri 8.4'tür. SİP, 5.9 ve 8.89 olmak üzere iki pK_a değerine sahiptir. SİP, pH'a bağlı olarak katyon ($\text{SIP}^{0,+}$), zwitter iyon ($\text{SIP}^{-,+}$) ve anyon ($\text{SIP}^{-,0}$) olmak üzere çeşitli formlarda bulunabilir (Carmosini and Lee 2009; Gad-Allah *et al.* 2011). SİP molekülü, pH 5.9'dan daha düşük olduğunda katyonik formda iken, pH 8.89'un üzerinde anyonik formda bulunur. Düşük pH değerlerinde bozunma veriminin düşük olması pozitif yüklü katalizör yüzeyi ve katyonik formdaki ilaç molekülleri arasındaki itmeden dolayı olduğu kadar hidrojen iyonları adsorpsiyonunun favorili olmasına ve/veya pH ayarlamada kullanılan HCl'den gelen Cl^- iyonlarının radikalleri inhibe etme etkisine dayandırılabilir. Ayrıca, çok asidik pH'ta, örneğin pH 3'te gözlenen düşük bozunma verimi, asidik ortamda katalizörün korozyon ve dekompozisyonuyla ilgili olabilir (Daneshvar *et al.* 2007).



Şekil 4.15. SİP'in fotobozunma verimi üzerine pH'ın etkisi.

*Deney koşulları: $[Katalizör]_0 = 0.1 \text{ g L}^{-1}$, ve $[SİP]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$

Diğer yandan hem TiO_2/MMT hem de SİP bazik şartlarda negatif yüklüdür. Bu durum onlar arasında itmeye ve düşük bozunma verimine yol açar. SİP'in doğal pH'ı olan pH 5 değerinde bozunma verimi en yüksek değere sahip olup TiO_2/MMT 'nin yüzeyi pozitif yüklü, SİP ise nötral formdadır. Buradan bu pH değerinde adsorpsiyonun entropik faktöre bağlı olarak iyon değişim mekanizması üzerinden gerçekleştiği söylenebilir. Bu sonuçlara dayanarak, SİP'in doğal pH değerinin SİP moleküllerinin adsorpsiyonunu dolayısıyla fotokatalitik bozunmayı iyileştirdiği söylenebilir.

4.2.7. Radikal inhibitörlerinin etkisi

SİP'in fotokatalitik bozunması üzerine radikal inhibitörlerin etkisi bikarbonat, sülfat, iyodür ve klorür gibi iyonlarla incelendi ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.16'da verildi. Bu iyonlar suda normalde var olabilecek iyonlardır. Şekilden görüldüğü gibi, 120 dk'lık süre sonunda ilaç bozunma veriminin bikarbonat, sülfat, iyodür ve klorür iyonlarının varlığında %61.70'den sırasıyla, %50.87, %42.94, %39.86 ve %25.83 değerine

azalmaktadır. Şekilden etkinlikte azalma sırasının $\text{Cl}^- > \text{I}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$ şeklinde olduğu anlaşılmaktadır. Sulu çözeltide sodyum klorürün varlığında klorür iyonlarının, oluşmuş boşluk ve hidroksil radikallerini aşağıdaki reaksiyonlara göre inhibe ederek, TiO_2/MMT 'nin fotokatalitik aktivitesi üzerine en fazla inhibe edici etki yaptığı belirlendi (Yap and Lim 2011; Santiago *et al.* 2014).



Bikarbonat iyonları aşağıdaki reaksiyona göre (4.9 Reaksiyonu) hidroksil radikalleriyle reaksiyona girerek karbonat radikallerini oluşturur (Santiago *et al.* 2014).



Benzer şekilde bikarbonat iyonları foto oluşmuş boşlukları da inhibe eder (4.10 Reaksiyonu) (Santiago *et al.* 2014).



Şekil 4.16'dan görüldüğü gibi, sulu çözeltide sülfat iyonlarının varlığı fotobozunma verimini azaltır. Sülfat iyonlarının yavaşlatma etkisinin, katalizör yüzeyine adsorplanmış sülfat iyonlarının aktif merkezleri işgal etmesinden ve bu iyonların fotoüretilmiş boşluk ve hidroksil radikalleriyle reaksiyon vererek onları inhibe etmesinden kaynaklandığını söylemek mümkündür (4.11 ve 4.12 Reaksiyonları) (Sökmen and Özkan 2002; Khataee 2009).

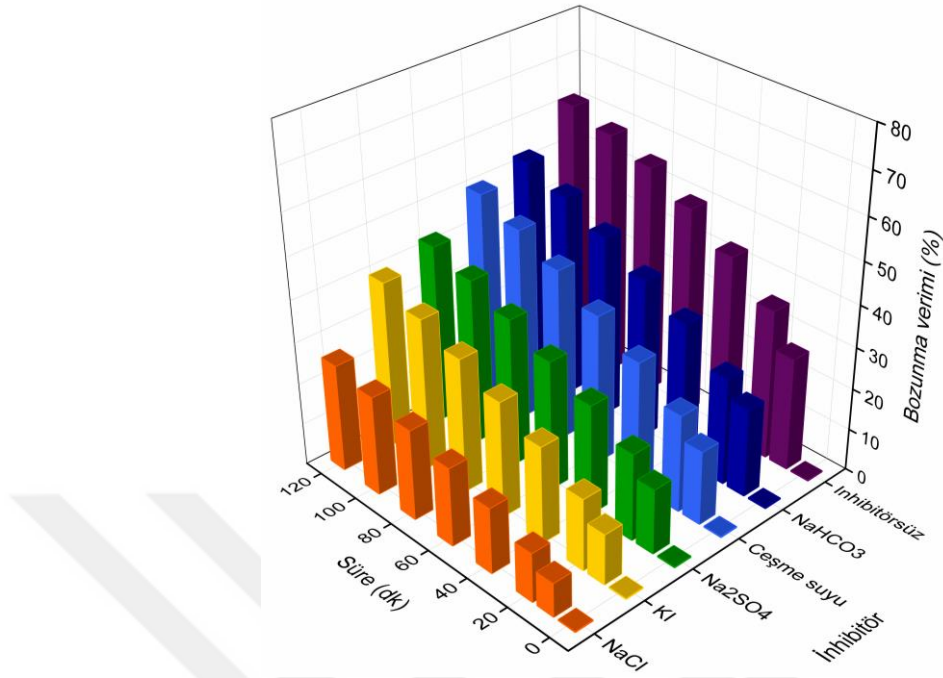




Hem hidroksil radikalleri hem de fotoüretilmiş boşluklar için inhibisyon etkisini incelemek amacıyla potasyum iyodür varlığında fotokataliz deneyleri yapıldı (Rabani *et al.* 1998; Zhang *et al.* 2010). İyot anyonunun varlığında hem hidroksil radikalleri hem de boşluklar iyodür iyonları tarafından baskılandığı için fotokatalitik bozunmada dikkate değer bir azalma görüldü (4.13–4.15 Reaksiyonları) (Ishibashi *et al.* 2000; Palominos *et al.* 2008).



Gerçek su örneklerinde Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- ve NO_2^- gibi iyonlardan çok miktarda olması fotobozunma verimini etkiler. SİP'in bozunmasında fotokatalitik prosesin etkinlik gücünü incelemek amacıyla Atatürk Üniversitesi çeşmesinden akan suyla deneyler yapıldı. Çizelge 3.3'de bu suyun başlıca kimyasal bileşim ve fiziksel özellikleri verildi. Çizelge 3.3'den görüldüğü gibi musluk suyunda SİP bozunma verimindeki azalma birkaç tipik anyonun varlığının bir sonucu olabilir. Bu sonuçlara dayanarak SİP'in fotokatalitik bozunmasında hidroksil radikalleri ve boşlukların belirleyici rol oynadığı sonucu çıkarılabilir.



Şekil 4.16. SİP'in bozunma verimi üzerine farklı tuzların (radikal inhibitörü) etkisi

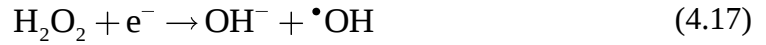
*Deney koşulları: [Katalizör]₀ = 0.1 g L⁻¹, [Radikal inhibitörü]₀ = 20 mg L⁻¹, [SİP]₀ = 20 mg L⁻¹ ve pH = 5

4.2.8. Kimyasal oksitleyicilerin etkisi

Fotokatalitik proseste kimyasal oksitleyicilerin varlığının etkisini incelemek için proses hidrojen peroksit, potasyum iyodat ve potasyum persülfat gibi kimyasalların varlığında gerçekleştirildi. Sonuçlar Şekil 4.17'de verildi. Şekilden görüldüğü gibi hidrojen peroksit, potasyum iyodat ve potasyum persülfatın ortama ilave edilmesiyle SİP'in fotokatalitik bozunma verimi %61.70'den sırasıyla, %83.36, %86.43 ve %97.88'e arttı. Hidrojen peroksitin ortama ilavesinin aşağıdaki reaksiyona göre artan hidroksil radikali üretiminden dolayı SİP'in fotokatalitik bozunmasını artırdığı açıkça görülmektedir (4.16 Reaksiyonu) (Daneshvar *et al.* 2004; Khataee and Kasiri 2010a).



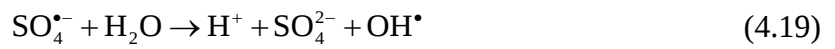
Ayrıca hidrojen peroksitin ortamdaki elektronlarla reaksiyon vererek aşağıdaki reaksiyona göre hidroksil radikallerini oluşturması da söz konusudur (4.17 Reaksiyonu) (Cornish *et al.* 2000).

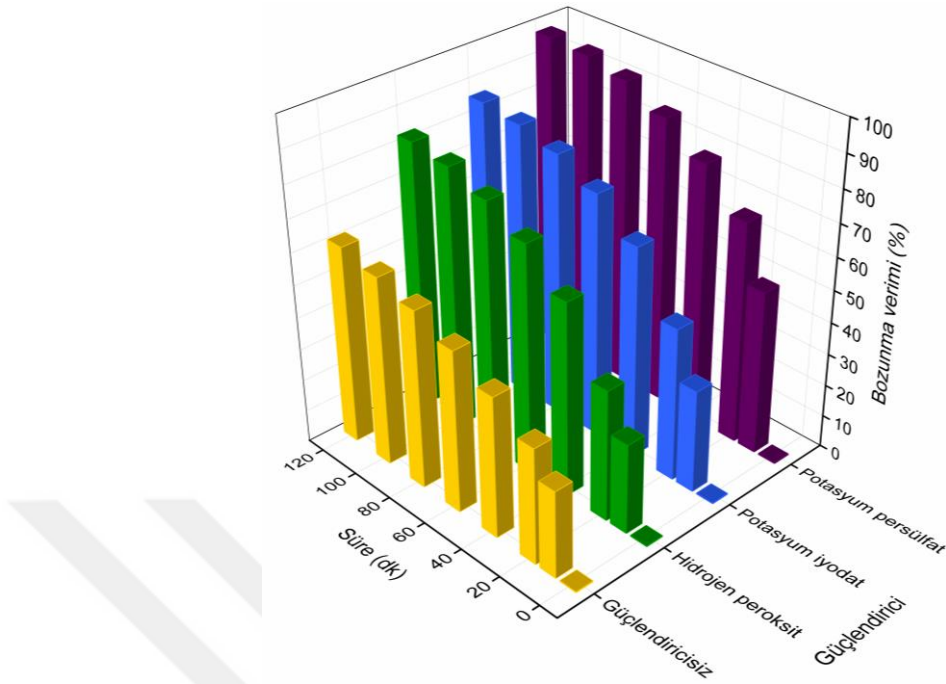


Bu nedenle hidrojen peroksitin bozunma verimini artıran hidroksil radikallerinin üretimi için etkin bir kimyasal olduğu söylenebilir (Daneshvar *et al.* 2004; Modirshahla *et al.* 2012).

İlave edilen potasyum iyodatın SİP'in fotokatalitik bozunma verimini yüksek reaktivitede hidroksil radikallerini oluşturarak ve ortamdaki elektronu tutarak artırdığı söylenebilir.

Son olarak, peroksidisülfat anyonunun ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) fotokatalitik bozunma verimi üzerine önemli oranda olumlu etki yaptığı anlaşıldı. Şekil 4.17'den görüldüğü gibi, ortama $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 'in ilavesi bozunma veriminin 120 dk içinde %61.70'den %97.8'e çıkmasına sebep oldu. Her bir peroksidisülfat iyonu UV radyasyonu altında iki tane $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikali oluşturur (4.18 Reaksiyonu). Daha sonra sülfat radikallerinden Reaksiyon 4.19'a göre hidroksil radikalleri oluşur. (Khataee *et al.* 2014; Lin and Wu 2014).



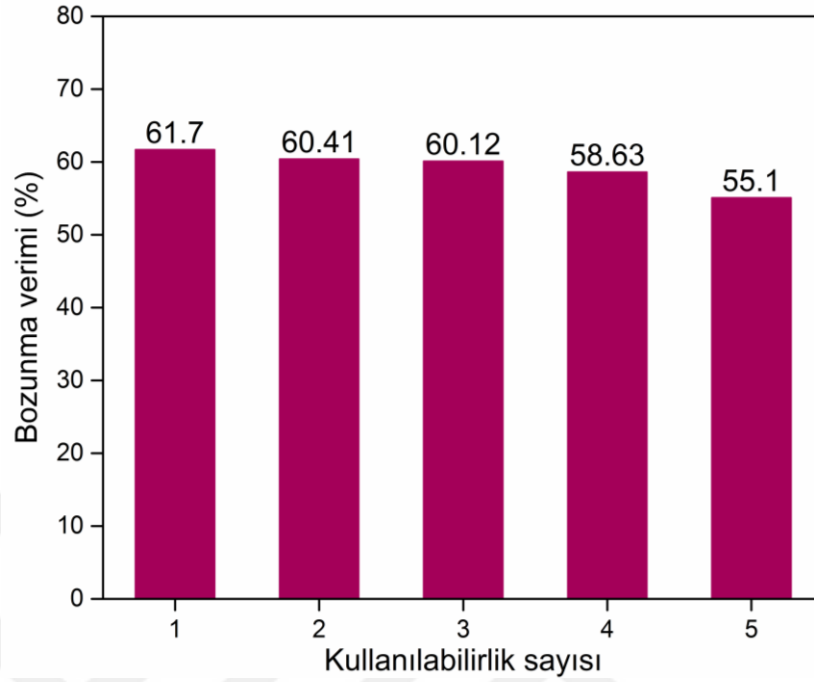


Şekil 4.17. SİP'in bozunma verimi üzerine farklı güçlendiricilerin etkisi

*Deney koşulları: $[Katalizör]_0 = 0.1 \text{ g L}^{-1}$, $[Güçlendirici]_0 = 1 \text{ mM}$, $[SİP]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ve $\text{pH} = 5$

4.2.9. Fotokatalizörün tekrar kullanılabilirliği

TiO₂/MMT nanokompozitinin SİP'in fotokatalitik bozunmasında tekrar kullanılabilirliğini değerlendirmek için, 20 mg L⁻¹'lik SİP başlangıç konsantrasyonu, 0.1 g L⁻¹'lik katalizör miktarı ve 120 dk'lık süre için deneyler yapıldı. Her bir deney sonunda fotokatalizör toplandı, suyla yıkandı, kurutuldu ve sonraki deney için tekrar kullanıldı. 5 deney sonunda SİP'in bozunma veriminin %61.70'den %55.10'a düştüğü anlaşıldı. Buradan hazırlanan TiO₂/MMT nanokompozitinin organik kirleticilerin bozunmasında ümit vadeden bir fotokatalizör olarak kullanılabileceği anlaşıldı (Şekil 4.18).



Şekil 4.18. TiO₂/MMT nanokompozitinin beş ardışık deney içinde kullanılabilirliği

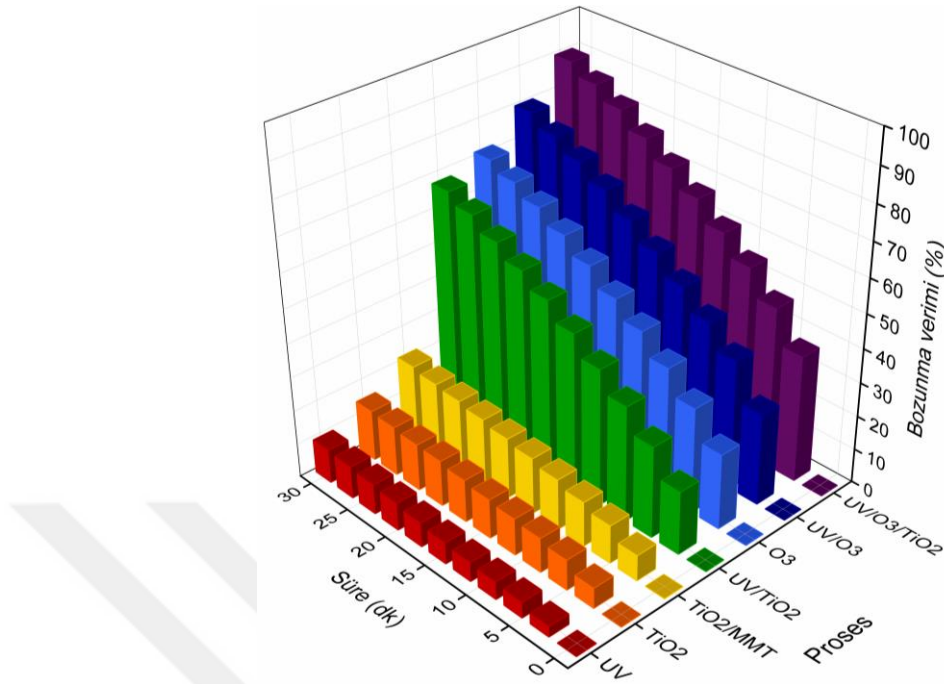
*Deney koşulları: [Katalizör]₀ = 0.1 g L⁻¹, [SİP]₀ = 20 mg L⁻¹, ve reaksiyon süresi = 120 dk

4.3. Fotokatalitik Ozonlama Prosesi ile SİP Bozunması

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

4.3.1. SİP bozundurulmasında farklı proseslerin karşılaştırması

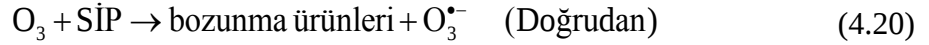
Atık sulardan kirleticilerin gideriminde bir araya gelen fotokataliz ve ozonlama proseslerinin sinerjik etkisini ortaya koymak amacıyla SİP bozunması farklı proseslerle çalışıldı. Deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.19'da verildi.



Şekil 4.19. Farklı proseslerle SİP bozunma veriminin karşılaştırılması

*Deney koşulları: $[SİP]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $[Katalizör]_0 = 0.04 \text{ g L}^{-1}$, ozon gazı akış hızı = 2 L saat^{-1} ve $\text{pH} = 5$

Oksijenli ortamda UVA ışını altında fotoliz ile SİP bozunması %10.00 kadar düşük bir değerde gerçekleşirken, TiO_2 yüzeyine 30 dk'lık adsorpsiyon sonucunda bu değer %15 olarak bulundu ve adsorpsiyonun SİP bozunmasında önemli bir katkısı olmadığı anlaşıldı. Ayrıca, fotokatalitik prosesle 30 dk'da SİP bozunumunun %22.08 değerinde gerçekleşmesinden, fotokatalitik oksidasyon prosesinin kirleticinin tamamen bozunması için uzun reaksiyon süresi gerektiren yavaş bir proses olduğu anlaşılmaktadır. Bunun dışında ozonlama ve fotolitik ozonlama (UV/O_3) ile 30 dk'daki bozunma verimi sırasıyla, %67.92 ve %71.76 olarak bulundu. Ozonlama ve fotokatalitik ozonlama ile SİP bozunması yalnız sıvı fazda ve hem direk hem de dolaylı mekanizma prosesleri ile gerçekleşir. Literatüre dayanarak doğal çözelti pH'ında organik bileşiklerin ozonla bozunumunun hem doğrudan hem de ozonun dekompoze olmasıyla hidroksil radikallerinin oluştuğu dolaylı mekanizma üzerinden gerçekleştiği söylenebilir. Alkali ortamda dolaylı mekanizma favori olup SİP bozunmasının aşağıdaki reaksiyonlara göre gerçekleştiği söylenebilir (Beltrán *et al.* 2010; Fathinia and Khataee 2015; Hassani *et al.* 2016).



Fotolitik ozonlamayla ilgili olarak UVA bölgesindeki ozon fotoliz kuantum miktarı ve molar absorptivitenin önemi yoktur. Ancak, fotokatalitik ozonlama prosesi ile SİP bozunma veriminde gözlenen hafif artma, UVA ışınlarıyla ozon moleküllerinin fotolizi ile ilgili olabilir; gelen ışınların bazılarını absorplayan ozon aşağıdaki reaksiyonlara göre atomik oksijen ve H_2O_2 'e parçalanır (Rivas *et al.* 2006; Fathinia and Khataee 2015).



4.31'e Reaksiyonuna göre atomik oksijen suyla reaksiyon vererek hidrojen peroksit oluşturur bu da müteakip reaksiyonlarla (4.32 ve 4.33 Reaksiyonları) yeni reaktif türlerin meydana gelmesine ve hedef kirleticilerin bozunmasında iyileşmeğe yol açar (Černigoj *et al.* 2007).

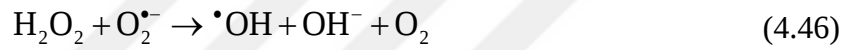


Şekil 4.19'dan görüleceği gibi, katalitik ozonlama ile SİP'in 30 dk'daki bozunma ozonlama ile elde edilen değerden (%80.14) önemli derecede yüksektir. Bu, fotokatalizörün yüzeyindeki heterojen katalitik ozonlamanın uygulamasını göstermektedir. Fotokataliz ve ozonlama proseslerinin birleştirildiği fotokatalitik ozonlama prosesinde SİP bozunma veriminin 30 dk'da %90 değerine ulaştığı görüldü. Bu değer tek başına fotokatalitik oksidasyon (%67.92) ve ozonlama prosesi (%22.08) ile elde edilen değerlerin toplamından çok daha yüksektir. Bu sonuç TiO_2/MMT fotokatalizörünün SİP bozunma verimi için fotokataliz ve fotokatalitik ozonlama arasındaki sinerjik etkiyi tetikleyici etkisine atfedilebilir. SİP'in fotokatalitik ozonlaması esnasında meydana gelen muhtemel reaksiyonlar aşağıda verilen reaksiyonlarla açıklanabilir.



Ayrıca, fotoüretilmiş elektronlar Reaksiyon 4.42'ye göre çözünmüş oksijen tarafından yakalanarak süperoksit anyonunu ($\text{O}_2^{\bullet-}$) ve arkasından 4.43–4.47 Reaksiyonlarıyla

hidroksil radikallerini oluşturur. Bu da kirleticilerin bozunmasını artırır (Fathinia and Khataee 2015).



Bunun dışında, MMT'deki metal iyonları Reaksiyon 4.48–4.50'de görüleceği gibi süperoksit türleriyle reaksiyon vererek e^-/h^+ rekombinasyonunu engeller, bu da SİP'in bozunma verimini artırır (Khataee *et al.* 2015a).



Fotokatalitik ozonlama prosesinde sinerjik faktör aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplandı.

$$\text{Sinerjik faktör} = \frac{k_{\text{göz}} \text{ fotokatalitik ozonlama}}{k_{\text{göz}} \text{ ozonlama} + k_{\text{göz}} \text{ fotokatalitik oksidasyon}} \quad (4.51)$$

Burada, her bir proses için görünen yalancı birinci derece reaksiyon hız sabiti ($k_{göz}$), $\ln(A_0/A)$ 'nın süreye karşı (t) grafiğinin eğiminden hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 4.10'de verildi.

$$\ln \frac{A_0}{A} = k_{göz} t \quad (4.52)$$

Sinerji faktörü 1.6 olarak bulundu. Bu, farklı organik kirleticilerin bozunması üzerine yapılan çalışmalarda belirlenen mekanizma referans gösterilerek açıklanabilir (Wang *et al.* 2002; Rajeswari and Kanmani 2009; Fathinia and Khataee 2015; Hassani *et al.* 2016).

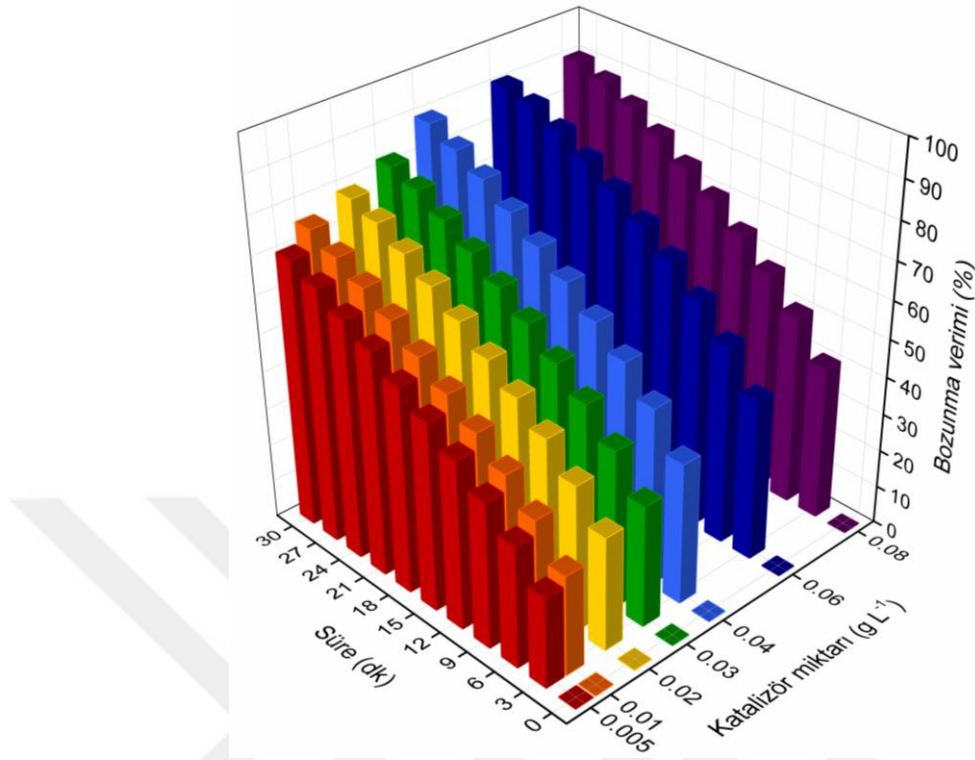
Fotokataliz ve ozonlamanın birleştirilmesi sonucunda organik kirleticinin bozunmasındaki artma TiO_2 yüzeyinde ozonit anyon radikalinin (O_3^-) oluşumu üzerinden daha fazla hidroksil radikali ($\cdot OH$) oluşumuna dayandırılabilir (4.34 ve 4.37–4.39 Reaksiyonları). Ayrıca, fotoüretilmiş elektronların ozon tarafından daha etkili tutulması söz konusu olduğu için boşluk ve elektronların yeniden birleşmesi en az düzeyde gerçekleşir. Buna bağlı olarak artan radikal sayısı reaksiyonun hızlanmasına yol açar. Moleküler oksijen fotoüretilmiş elektronları kabul ederken oluşan süperoksit anyon radikali daha sonraki basamaklarda hidroksil radikali vermek üzere ozonla reaksiyon verebilir (4.38–4.43 Reaksiyonları). Sonuç olarak fotokataliz, ozon beraberliğinde kullanıldığında oksijenin olduğu duruma kıyasla daha fazla hidroksil radikali meydana gelir.

Çizelge 4.10. SİP bozunması için kullanılan prosesin bozunma verimi, görünen yalancı birinci derece sabitleri ve korelasyon katsayıları

Proses	Bozunma verimi (%)	$k_{göz} (dk^{-1})$	R^2
Fotoliz (UVA)	10.00	0.0031	0.9432
Adsorpsiyon (TiO_2/MMT)	15.01	0.0044	0.8341
Fotokatalitik oksidasyon (UVA/ TiO_2/MMT)	22.08	0.0072	0.9015
Ozonlama (O_3)	67.92	0.0362	0.9941
Fotolitik ozonlama (UVA/ O_3)	71.76	0.0398	0.9909
Katalitik ozonlama ($O_3/TiO_2/MMT$)	80.14	0.0499	0.9909
Fotokatalitik ozonlama (UVA/ $O_3/TiO_2/MMT$)	90.00	0.0688	0.9846

4.3.2. TiO_2/MMT dozunun etkisi

Fotokatalitik ozonlama proseslerinde katalizör miktarı önemli bir parametredir. SİP'in fotokatalitik ozonlama prosesi ile bozunması üzerine katalizör miktarının etkisini incelemek için 20 mg L^{-1} başlangıç konsantrasyonundaki SİP ile, 2 L saat^{-1} lik ozon gazı akış hızında, $pH = 5$ 'te ve 0.005 g L^{-1} den 0.08 g L^{-1} 'ye kadar değişen TiO_2/MMT katalizör miktarları ile fotokatalitik ozonlama deneyleri yapıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.20'de grafik halinde verildi.



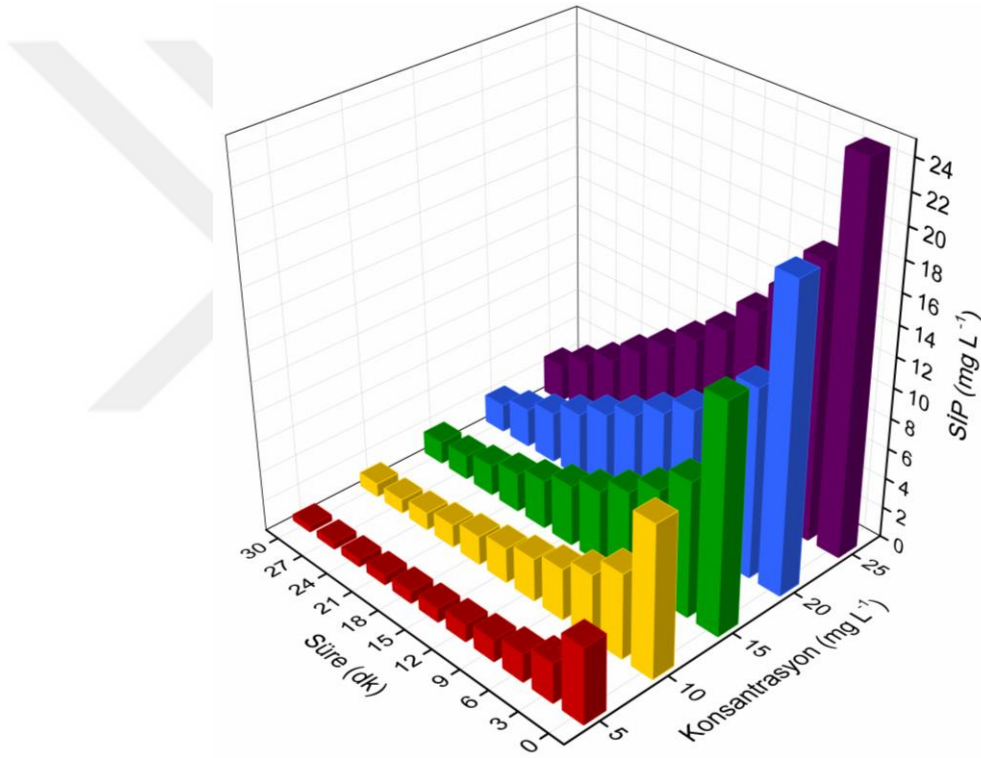
Şekil 4.20. SİP bozunma verimi üzerine katalizör miktarının etkisi

*Deney koşulları: $[SİP]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, ozon gazı akış hızı = 2 L saat^{-1} ve $\text{pH} = 5$

Şekil 4.20’den görüldüğü gibi SİP bozunma verimi, katalizör miktarının 0.006 g L^{-1} ’ye kadar artırılmasıyla arttı daha sonra hafifçe azaldı. SİP bozunma veriminin, katalizör miktarının 0.005 g L^{-1} – 0.04 g L^{-1} aralığında artırıldığı durumda, 0.04 g L^{-1} – 0.06 g L^{-1} aralığındaki artırılma durumuna göre çok daha hızlı arttığı görüldü. Katalizör miktarındaki artış, bozunma prosesi üzerine iki zıt etkiyle katkıda bulunur. Bunlardan ilki, katalizör miktarının artmasıyla partiküllerin yüzeyindeki aktif merkezlerin sayısının artması, buna bağlı olarak daha fazla hidroksil ve süperoksit radikallerinin artışıyla bozunma verimindeki artıştır (Yıldırım *et al.* 2011). Diğer yandan, katalizör yüzeyinde e^-/h^+ çiftlerinin oluşumuna yol açan saçılma olayları katalizörün verimini dolayısıyla bozunma verimini azaltır (Xu *et al.* 2013). 0.04 g L^{-1} ’lik TiO_2/MMT dozunda SİP bozunma verimi %19.25 olup 0.005 g L^{-1} ’den daha yüksektir. Bu arada, TiO_2/MMT miktarı 0.04 g L^{-1} ’den 0.06 g L^{-1} ’ye artırıldığında SİP bozunma veriminin hafifçe arttığı bulunmuştur. Etraflıca düşünüldüğünde diğer deneylerde 0.04 g L^{-1} ’lik katalizör miktarının en iyi katalizör miktarı olduğuna karar verildi.

4.3.3. SİP başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Fotokatalitik ozonlama prosesi ile bozunma verimi üzerine SİP başlangıç konsantrasyonunun etkisi, 0.04 g L^{-1} 'lik TiO_2/MMT miktarı, 2 L saat^{-1} 'lik ozon gazı akış hızı ve $\text{pH} = 5$ 'te, $5\text{--}25 \text{ mg L}^{-1}$ arasında değişen SİP başlangıç konsantrasyonlarında deneyler yapılarak incelendi. Deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.21'de grafik olarak sunuldu. Kinetik veriler Çizelge 4.11'da verildi.



Şekil 4.21. Fotokatalitik ozonlama ile bozunma verimi üzerine SİP başlangıç konsantrasyonunun etkisi

*Deney koşulları: $[\text{Katalizör}]_0 = 0.04 \text{ g L}^{-1}$, ozon gazı akış hızı $= 2 \text{ L saat}^{-1}$ ve $\text{pH} = 5$

Çizelge 4.11. 30 dk'lık fotokatalitik ozonlama prosesinde bozunma hız sabiti üzerine SİP başlangıç konsantrasyonunun etkisi

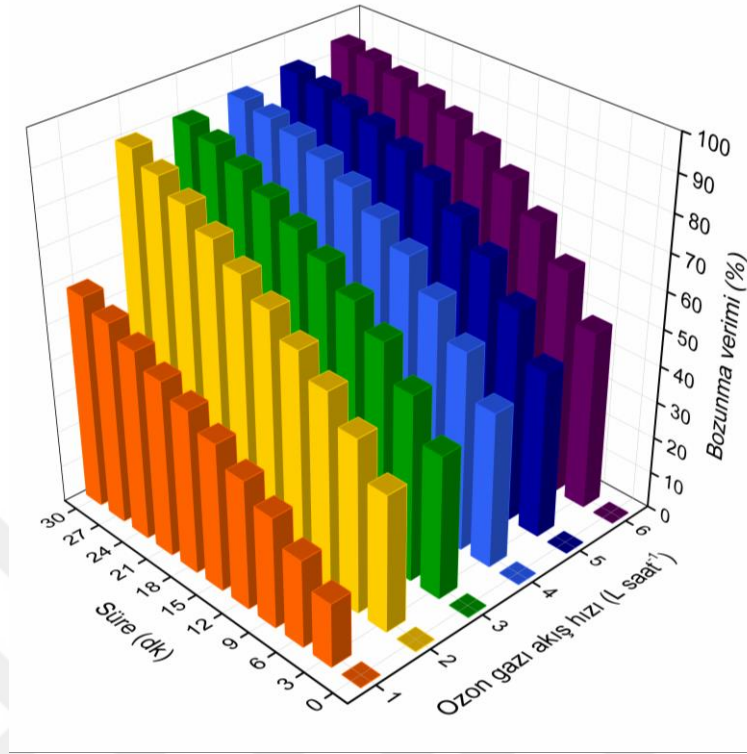
No.	Konsantrasyon (mg L^{-1})	$k_{\text{göz}}$ ($\text{mg L}^{-1} \text{dk}^{-1}$)
1	5	-0.1150
2	10	-0.2370
3	15	-0.3656
4	20	-0.4935
5	25	-0.6587

*Ozon gazı akış hızı = 2 L saat^{-1} ve pH = 5.

Çizelge 4.11'de sunulan verilere göre SİP konsantrasyonu 5 mg L^{-1} 'den 25 mg L^{-1} 'ye çıkarıldığında SİP bozunma hız sabitinin $0.115 \text{ mg L}^{-1} \text{dk}^{-1}$ 'dan $0.6587 \text{ mg L}^{-1} \text{dk}^{-1}$ 'ya arttığı görülmektedir. Bu sonuç, yüksek SİP konsantrasyonlarında oluşan hidroksil radikalleri ile SİP molekülleri arasındaki reaksiyonda kantitatif artmaya atfedilebilir. Benzer sonuçlar, kirletici başlangıç konsantrasyonundaki artışın sulu fazdaki farklı organik kirleticilerin bozunma ve oksidasyon hızlarını artırdığını ifade eden diğer araştırmacılar tarafından da rapor edilmektedir (Beltrán *et al.* 2009a; Mehrjouei *et al.* 2012).

4.3.4. Ozon gazı akış hızının etkisi

Giriş gazındaki artan ozon konsantrasyonunun fotokatalitik ozonlama proseslerinde çok etkili bir şekilde organik kirleticilerin bozunmasına yol açtığı literatürden bilinmektedir. Çalışmamızda SİP'in fotokatalitik ozonlama prosesi ile bozunması üzerine giriş gazındaki ozon konsantrasyonunun etkisini incelemek için 1 L saat^{-1} 'tan 6 L saat^{-1} 'e değişen ozon gazı akış hızlarında deneyler yapıldı. Deneylerde pH = 5, TiO_2/MMT miktarı = 0.04 g L^{-1} , SİP konsantrasyonu 20 mg L^{-1} olarak sabit tutuldu. Deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.22'de verildi. Ayrıca, her bir ozon gazı akış hızındaki çözünmüş ozon konsantrasyonu belirlendi ve Çizelge 4.12'de verildi.



Şekil 4.22. SİP'in fotokatalitik ozonlaması üzerine ozon gazı akış hızının etkisi

*Deney koşulları: $[Katalizör]_0 = 0.04 \text{ g L}^{-1}$, $[SİP]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ve $\text{pH} = 5$

Çizelge 4.12. 30 dk'lık reaksiyon sonrası uygulanan ozon gazı akış hızlarına karşı çözelti ortamında çözünmüş ozon konsantrasyonu

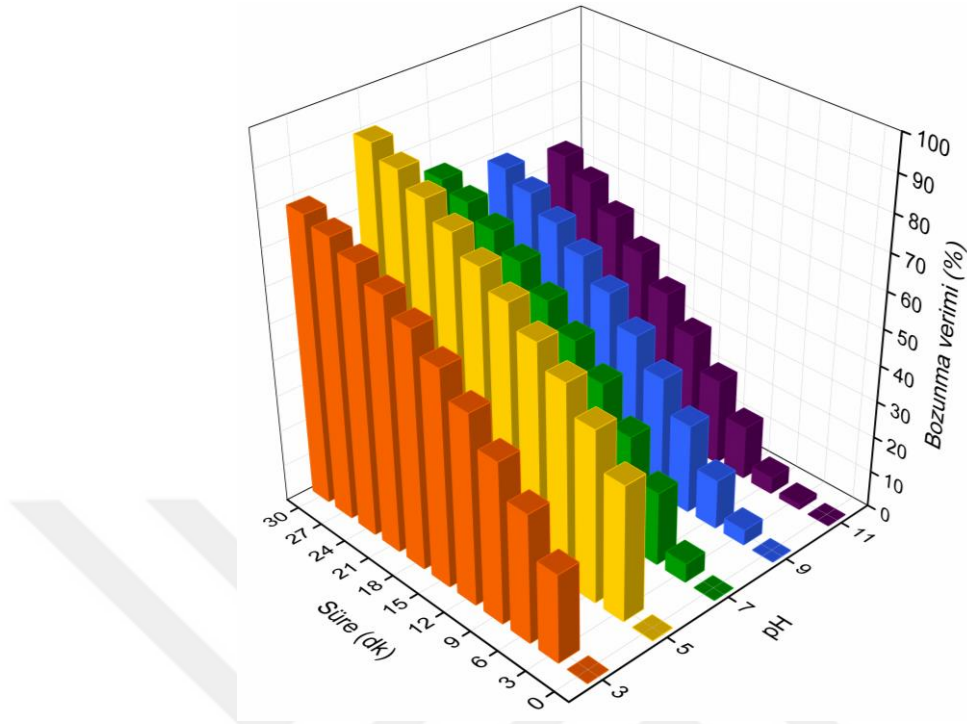
Ozon gazı akış hızı (L saat ⁻¹)	Çözünmüş ozon konsantrasyonu (mg L ⁻¹)
1	0.04
2	0.08
3	0.12
4	0.16
5	0.21
6	0.33

Şekil 4.22'den fotokatalitik ozonlama veriminin, ozon gazı akış hızının 1 L saat⁻¹'den 2 L saat⁻¹'ye çıkarılmasıyla arttığı, daha yüksek akış hızlarında önemli bir değişim göstermediği anlaşılmaktadır. Bu, 2 L saat⁻¹'in altındaki giriş gazı akış hızlarının fotoüretilmiş elektronların inhibisyonu için yeterli olmadığını göstermektedir. Şekil

4.22'den görüleceği gibi, 2 L saat⁻¹'lik giriş gazı akış hızı fotokatalitik ozonlama proseslerinde SİP bozunma verimini büyük ölçüde hızlandırmaktadır. Bunun sebebi, muhtemelen sinerjik etki ile daha fazla ROT'lerin (reaktif oksitleyici tür), özellikle hidroksil radikallerinin oluşumu olabilir (Rodríguez *et al.* 2008). Gaz giriş hızındaki artma, çözünmüş oksijen konsantrasyonunu artırır, ayrıca reaksiyon ortamının daha fazla çalkalanmasını sağlar. Çözünmüş ozon molekülleri fotokatalizör yüzeyine ya moleküler olarak veya yüzey hidroksil gruplarıyla zayıf hidrojen bağlarını oluşturarak veya fiziksel olarak adsorplanarak ayrılmış formda kolayca adsorplanabilir. Fotokatalizör yüzeyinde oluşturulan elektronları ozon molekülleri tutarak ozonit radikal O₃^{•-} anyonunu verir. Bu durum, daha yüksek miktarda hidroksil radikali oluşumu ve SİP bozunmasında artışla sonuçlanır (Beltrán *et al.* 2009b; Fathinia *et al.* 2016; Hassani *et al.* 2016). Bu çalışmada bulmuş olduğumuz sonuçlar literatürde daha önceki araştırmacıların rapor ettikleri sonuçlarla uyum içerisindedir (Beltrán *et al.* 2002; Beltrán *et al.* 2009a; Zhu *et al.* 2014).

4.3.5. pH etkisi

Organik kirleticilerin bozunmasında pH'ın önemli rol oynadığı bilinen bir durumdur (Ge and Qu 2003). Bu amaçla bu SİP'in fotokatalitik ozonlama yöntemi ile bozunması üzerine pH etkisini incelemek için pH = 3–11 aralığında, 20 mg L⁻¹'lik SİP başlangıç konsantrasyonunda, 0.04 g L⁻¹'lik TiO₂/MMT miktarı ile ve 2 L saat⁻¹'lik ozon gazı akış hızında çeşitli sürelerde deneyler yapıldı. Deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.23'te verildi. Şekilden görüleceği üzere SİP bozunma verimi çözelti pH'ının 5'e kadar artırılmasıyla arttı daha sonra azaldı. Proses esnasında; fotokatalizör yüzeyi, solvent molekülleri ve substrat arasındaki elektrostatik etkileşimler gibi birçok faktör rol oynadığı için fotokatalitik ozonlama prosesi üzerine pH etkisini açıklamak oldukça güçtür (Hassani *et al.* 2015).



Şekil 4.23. SİP'in fotokatalitik ozonlaması üzerine başlangıç pH değerinin etkisi

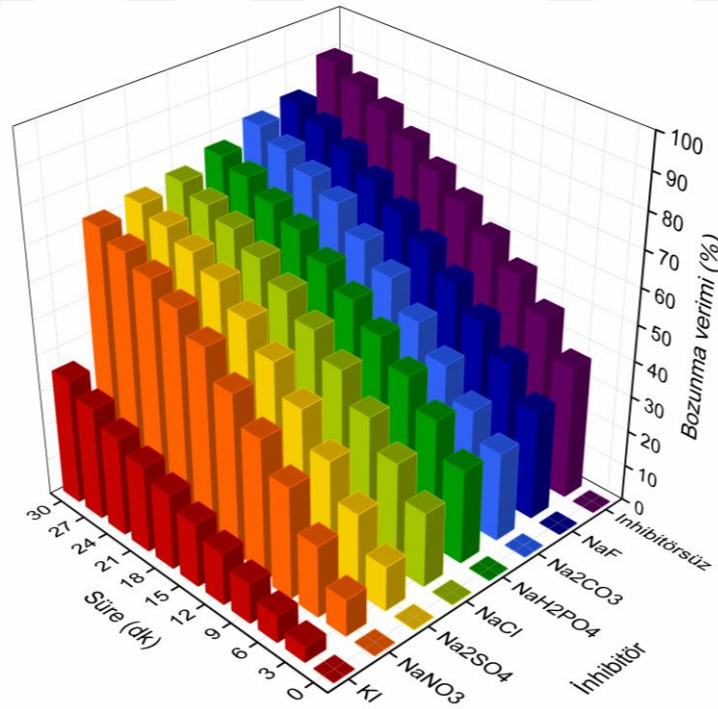
*Deney koşulları: $[Katalizör]_0 = 0.04 \text{ g L}^{-1}$, $[SİP]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ve ozon gazı akış hızı = 2 L saat^{-1}

SİP molekülü, 5.9 ve 8.89 gibi iki pK_a değerine sahiptir. Literatürden SİP'in farklı pH'larda katyon ($SİP^{0,+}$), zwitter iyonu ($SİP^{-,+}$) ve anyon ($SİP^{-,0}$) olarak bulunduğu bilinmektedir (Carmosini and Lee 2009; Gad-Allah *et al.* 2011; Hassani *et al.* 2016). TiO_2/MMT 'nin pH_{zpc} değeri (sıfır yük noktası) 8.4 olup bu pH değerinin altında katalizörün yüzeyi pozitif üstünde ise negatif yüklüdür. pH değeri 5.9'un altında olduğunda SİP molekülleri pozitif yüklü, 8.9'un üzerinde negatif yüklüdür. Bu nedenle düşük pH değerinde ($\sim pH 3$) elde edilen düşük bozunma veriminin SİP molekülleri ile pozitif yüklü katalizör yüzeyi arasındaki itme kuvvetlerinden kaynaklandığı söylenebilir. Benzer itme kuvvetleri bazik şartlarda da geçerli olup yüksek pH'larda düşük bozunma veriminin meydana geldiği şekilden görülmektedir. SİP'in doğal pH'ı olan $pH = 5$ değerinde nötral formda olan SİP moleküllerinin pozitif yüklü adsorbent yüzeyinde fazla miktarda adsorplanmasından dolayı SİP bozunma veriminde bir artma söz konusudur. Başka bir deyişle, pH değeri 3'ten 5'e artırıldığında nötral formdaki SİP moleküllerinin oranı arttığı için pozitif yüklü fotokatalizör molekülleri ile SİP molekülleri arasındaki etkileşim çok daha kolay gerçekleşmektedir. Buna göre TiO_2/MMT fotokatalizörü üzerine ozonun sinerjik etkisi SİP'in orijinal pH değerinde

(pH = 5) gözlemlendiğinden (Mehrijouei *et al.* 2011; Fathinia and Khataee 2015) tüm deneylerde, çözeltinin başlangıç pH değeri 5 olarak sabit tutuldu.

4.3.6. SİP bozunması üzerine çeşitli radikal inhibitörlerin etkisi

Yüzey reaksiyonları ve fotokatalitik ozonlama sisteminde SİP bozunma mekanizmasını değerlendirmek amacıyla, ROT üzerine NaF, NaH_2PO_4 , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , NaNO_3 , NaCl ve KI gibi inhibitörlerin etkisi incelendi ve bu iyonlar varlığında bir seri deneyler yapıldı (Şekil 4.24). Deneylerde her bir inhibitörün konsantrasyonu 20 mg L^{-1} olarak sabit tutuldu. Bulunan bozunma hız sabitleri, bozunma verimi ve çeşitli inorganik iyonların ilave edilmesiyle veya edilmeden SİP'in bozunma verimi karşılık gelen regresyon katsayılarıyla birlikte Çizelge 4.13'de verildi. Çizelge 4.13'den görüldüğü gibi, SİP'in bozunma hız sabiti ortama çeşitli radikal inhibitörlerin ilavesinden sonra belirli bir derecede azalma göstermektedir.



Şekil 4.24. SİP'in fotokatalitik ozonlama prosesi üzerine inorganik radikal inhibitörlerin etkisi

*Deney koşulları: $[\text{Katalizör}]_0 = 0.04 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{SİP}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Radikal inhibitör}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, ozon gazı akış hızı = 2 L saat^{-1} ve pH = 5

Çizelge 4.13. Bazı ROT inorganik inhibitörlerin 30 dk'lık fotokatalitik ozonlamada SİP bozunma hız sabiti üzerine etkisi

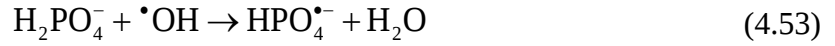
İnhibitör	Bozunma verimi (%)	$k_{göz} (dk^{-1})$	R^2
İnhibitörsüz	90.00	0.0688	0.9846
NaF	82.55	0.0540	0.9908
Na ₂ CO ₃	80.85	0.0534	0.9964
NaH ₂ PO ₄	77.06	0.0466	0.9897
Na ₂ SO ₄	73.20	0.0459	0.9954
NaCl	74.45	0.0449	0.9941
NaNO ₃	71.68	0.0441	0.9964
KI	35.19	0.0141	0.9954

*[SİP]₀ = 20 mg L⁻¹, ozon akış hızı = 2 L saat⁻¹ ve pH = 5

Tüm inhibitörlerin ilavesiyle SİP bozunma hız sabitinin belirli bir dereceye kadar azaldığı görüldü. Çizelge 4.13'ten NaF ilavesinden sonra SİP bozunma hız sabitinin hafifçe azaldığı görülmektedir. Bu azalma, F⁻ iyonlarının fotokatalizör yüzeyinde kuvvetli bir şekilde adsorplanma eğilimine atfedilebilir (Fathinia and Khataee 2015). F⁻ iyonlarının fotokatalizör yüzeyinde baskın şekilde adsorpsiyonu, müteakiben meydana gelecek olan sinerjik reaksiyonların ilerlemesini engelleyerek oluşan hidroksil radikallerinin miktarını azaltmakta ve bu da bozunma veriminin azalmasına yol açmaktadır. Bu sonuca dayanarak fotokatalitik ozonlama prosesinde SİP ve ozon moleküllerinin fotokatalizör yüzeyinde adsorpsiyonunun önemli bir basamak olduğu söylenebilir (Ma *et al.* 2012; Fathinia and Khataee 2015).

İyi bir •OH radikali inhibitörü olarak bilinen NaH₂PO₄'ün (Beltrán *et al.* 2008; Fathinia and Khataee 2015) SİP'in bozunma hız sabiti üzerine etkisi incelendiğinde, ortamda dihidrojen fosfat iyonlarının varlığının bozunma hız sabitini önemli ölçüde azalttığı görüldü. H₂PO₄⁻'nin olumsuz etkisi, bu iyonun substratla beraber fotokatalizör yüzeyine bağlanmak için yarışma halinde olmasıyla açıklanabilir. Bu anyonlar hidroksil radikalleriyle aşağıdaki reaksiyona göre reaksiyon vererek daha düşük reaktivitede olan

ve SİP'in bozunmasında etkisi olmayan radikallerin oluşumuna yol açarlar (Wang *et al.* 2004).



Çizelge 4.13'te görüleceği gibi fotokatalitik ozonlama proseslerinde ortamda Na_2SO_4 'ün varlığı bozunma hız sabitini düşürmektedir. Sülfat iyonlarının göstermiş olduğu bu yavaşlatma etkisi, fotokatalizör yüzeyinde adsorplanan bu iyonların fotoüretilmiş boşluk ve hidroksil radikalleriyle vermiş olduğu reaksiyona atfedilebilir (Sökmen and Özkan 2002; Hassani *et al.* 2015).



Katalizörlerin fotokatalitik ozonlama aktivitesi üzerine CO_3^{2-} iyonlarının etkisi SİP çözeltilerine H_2CO_3 ilave edilerek incelendi. 4.56 Reaksiyonuna göre karbonat iyonları hidroksil radikalleriyle reaksiyon vererek daha zayıf oksitleyici reaktif olan karbonat radikallerinin oluşumuna yol açar (Khataee *et al.* 2013; Santiago *et al.* 2014).



SİP'in bozunma hız sabiti üzerine nitrat iyonlarının NO_3^- etkisi SİP çözeltisine NaNO_3 eklenerek incelendi (bkz. Çizelge 4.13) ve bu iyonların SİP bozunma hız sabitini düşürdüğü görüldü. Bu sonucun adsorplanan NO_3^- iyonlarının pozitif boşluk ve hidroksil radikalleriyle vermiş olduğu reaksiyondan kaynaklandığı söylenebilir (Yap and Lim 2011).



Cl^- iyonlarının h^+ ve $\cdot\text{OH}$ radikallerini aşağıdaki reaksiyonlara göre inhibe ettiği üzerine yapılmış pek çok çalışma vardır (Rincón and Pulgarin 2004; Sirtori *et al.* 2010; Yap and Lim 2011; Hassani *et al.* 2015; Khataee *et al.* 2015a).



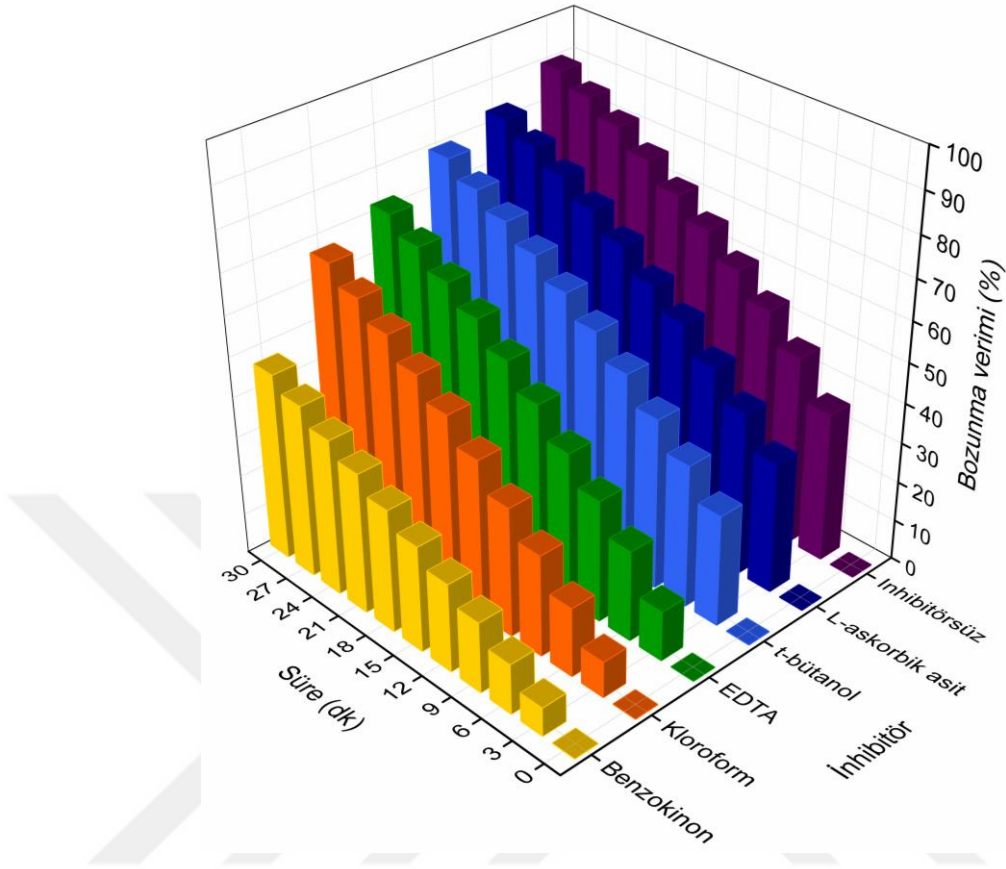
Bu tip radikaller elektronlarla klorür iyonlarına geri dönüşümü azaltabilir, böylece boşluk, elektron ve hidroksil radikallerinin verimi düşer (Santiago *et al.* 2014). Alternatif olarak klorür ve diklorür anyon radikalleri daha sonra organik bileşiklerle katılma/eliminasyon reaksiyonu verebilir (Santiago *et al.* 2014). Çizelge 4.13'den görüleceği gibi, Cl^- iyonlarının varlığı SİP'in bozunma hız sabitini önemli ölçüde düşürmektedir.

Çözelti ortamında ilave edilen KI'nın hidroksil radikalleri, boşluk ve elektronlar üzerine inhibitör etkisi yaparak (Rabani *et al.* 1998; Chen *et al.* 2005; Zhang *et al.* 2008; Zhang *et al.* 2010) SİP'in bozunma hız sabitini önemli ölçüde düşürdüğü Çizelge 4.13'ten görülmektedir. Bu sonuç, boşluk ve $\cdot\text{OH}$ proseslerini baskılamak için bir tanılama aracı olarak iyodür iyonları kullanıldığında SİP bozunma hız sabitinin önemli ölçüde azalacağını açığa vurmaktadır. Çizelge 4.13'teki sonuçlar da bu sonucu doğrular niteliktedir. Adsorplanmış I^- iyonlarının boşluk ve elektronlarla verdiği reaksiyonun da SİP'in bozunma hız sabitini inhibe edeceği bulunmuştur (4.63 ve 4.64 Reaksiyonları).



Buna göre farklı inorganik iyonların inhibitör etki sırası iyodür>nitrat>klorür>sülfat>dihidrojen fosfat>karbonat>flüorür şeklinde verilebilir.

SİP'in bozunma verimi üzerine inorganik inhibitörlerin yanı sıra, benzokinon (BQ) ($O_2^{\bullet-}$ inhibitörü), EDTA (H^+ inhibitörü), kloroform ($O_2^{\bullet-}$ inhibitörü), t-bütanol ($^{\bullet}OH$ inhibitörü), ve L-askorbik asit ($O_2^{\bullet-}$ inhibitörü) gibi bazı organik inhibitörlerin etkisi de değerlendirildi (Şekil 4.25). Bu deneylerde SİP: organik inhibitör oranı 1:1 olarak sabit tutuldu. Regresyon katsayılarıyla birlikte elde edilen yalancı birinci derece hız sabitleri ve bozunma etkinlikleri reaksiyon sistemine inhibitörün ilave edildiği ve edilmediği durumlar için Çizelge 4.14'te verildi. Çizelge 4.14'ten görüldüğü gibi SİP bozunma verimi ve bozunma sabiti reaksiyon sistemine inhibitörlerin ilavesinden sonra azaldı. SİP bozunma hız sabitinde gözlenen azalma SİP bozunmasında aktif türlerin rolünü düşündürmektedir. SİP bozunma hız sabiti 0.0688 dk^{-1} 'den BQ, askorbik asit, t-bütanol, EDTA ve $CHCl_3$ ilavesiyle sırasıyla, 0.0209 dk^{-1} , 0.0375 dk^{-1} , 0.0432 dk^{-1} , 0.0499 dk^{-1} ve 0.0561 dk^{-1} değerine kadar azaldı.



Şekil 4.25. SİP'in fotokatalitik ozonlama prosesi üzerine organik radikal inhibitörlerin etkisi

*Deney koşulları: $[Katalizör]_0 = 0.04 \text{ g L}^{-1}$, $[SİP]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $[Radikal \text{ inhibitör}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, ozon gazı akış hızı $= 2 \text{ L saat}^{-1}$ ve $pH = 5$.

Çizelge 4.14. Bazı organik inhibitörlerin 20 mg L⁻¹ başlangıç konsantrasyonundaki SİP'in 30 dk'lık fotokatalitik ozonlama ile bozundurulması üzerine etkisi

İnhibitör	Bozunma verimi (%)	k _{göz} (dk ⁻¹)	R ²
İnhibitörsüz	90.00	0.0688	0.9846
Kloroform	83.59	0.0561	0.9882
EDTA	79.86	0.0499	0.9909
t-bütanol	72.45	0.0432	0.9986
L-askorbik asit (AsA)	67.12	0.0375	0.9974
Benzokinon	46.89	0.0209	0.9992

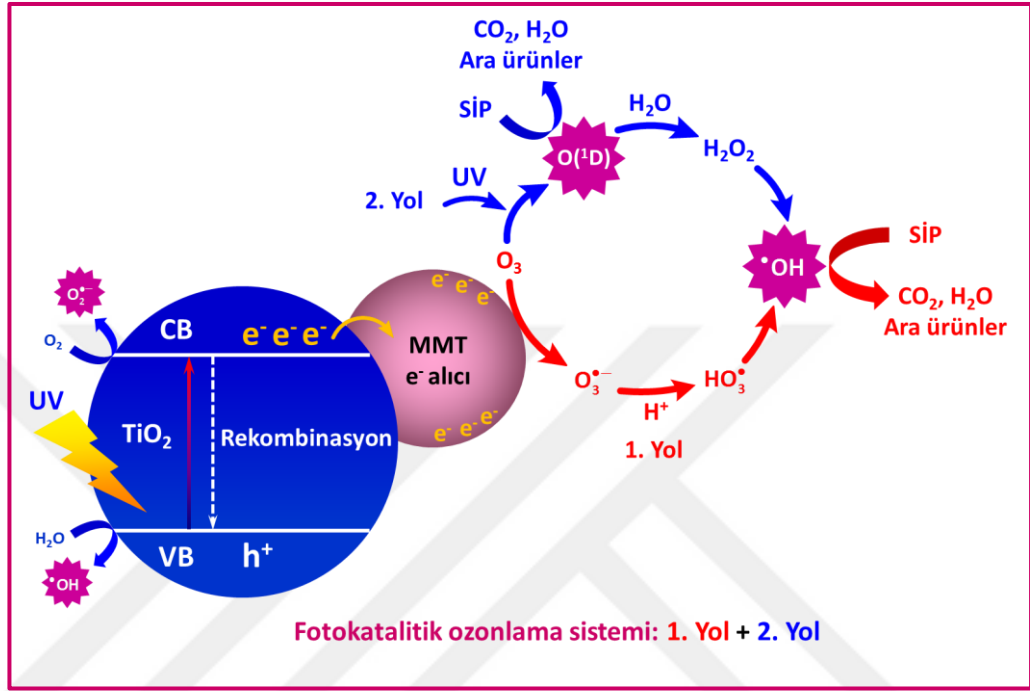
*Ozon gazı akış hızı = 2 L saat⁻¹ ve pH = 5

Sisteme benzokinon ilave edildiğinde SİP bozunma hız sabitinin inhibitör olmadığı durumdaki reaksiyona kıyasla büyük ölçüde azaldığı bulundu. Benzer durum askorbik asidin ilave edildiği durum için de gözlemlendi. Bu sonuçlara dayanarak fotokatalitik ozonlama prosesi ile SİP bozunmasında O₂^{•-}'nin önemli yer aldığı sonucu çıkarılabilir. Ortamda CHCl₃ bulunması durumunda SİP bozunma hız sabitinde gözlenen hafif azalma, fotokatalitik ozonlama prosesi esnasında SİP bozunmasında O₂^{•-}'in katkısını göstermektedir (Xu *et al.* 2014). Benzer şekilde, SİP bozunma hız sabiti EDTA varlığında da yavaşlamaktadır. EDTA'nın varlığında SİP bozunma hız sabiti ve bozunma verimi yaklaşık %79.86 bozunmayla durdurulur, böylece fotokatalitik ozonlama prosesi ile SİP bozunmasında boşlukların kısmi rol oynadığı doğrulanır (Sun *et al.* 2013; Xu *et al.* 2013). Ayrıca, yarışmalı adsorpsiyondan dolayı EDTA, SİP'in bozunma hız sabitini de inhibe eder. Bu nedenle, EDTA'nın göstermiş olduğu inhibitör etkisi hem sinerjik reaksiyonları engelleyen yarışmalı adsorpsiyona hem de boşlukların tüketilmesine atfedilebilir (Fathinia and Khataee 2015). EDTA mevcudiyetinde SİP bozunma hız sabitinin tamamen durdurulmayıp sadece azalması fotokatalitik ozonlama prosesi ile SİP bozunmasında muhtemelen direk ozonlamanın rolü olduğu gerçeğini ortaya koymaktadır (Fathinia and Khataee 2015). Bulgularımız daha önceki araştırmacılarınki ile uyum içerisindedir (Liang *et al.* 2015; Xu *et al.* 2015).

4.3.7. Fotokatalitik ozonlama prosesi için muhtemel mekanizma

Elde edilen verilere dayanarak fotokatalitik ozonlama prosesi ile SİP'in bozunması için mekanizma önerisi Şekil 4.26'da şematize edilmiştir. MMT yüzeyine TiO_2 nanopartiküllerinin immobilize edilmesiyle SİP bozunma veriminde gözlenen artış, e^-/h^+ ayrılma süresinin artması ve katalizörün daha büyük yüzey alanına sahip olmasıyla açıklanabilir. Artan yüzey alanı, fotoreaksiyon ve adsorpsiyon için daha fazla aktif merkezlerin oluşumuna ve etkin ışık absorpsiyonuna yol açar. Bu da oluşan ROT'nin ve bağlı olarak SİP bozunmasında artışa yol açar. TiO_2/MMT katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen fotokatalitik ozonlama prosesinde UV ışınlarının absorpsiyonunun arkasından katalizör yüzeyinde e^-/h^+ çiftleri oluşur. Fotoüretilmiş elektronlar, TiO_2 üzerinden MMT galerilerindeki metallerin muhtemel boş d orbitallerine transfer edilir ve/veya yükler indirgenme ve oksidasyon proseslerine doğrudan katılır (Tahir and Amin 2013). Burada MMT'nin pozitif etkisi, TiO_2 'nin iletkenlik bandındaki elektronların metaller tarafından tutulması ve e^-/h^+ çiftlerinin rekombinasyonunun inhibe etmesinden kaynaklanmaktadır. Bu yolla fotouyarılmış elektronlar, katalizörün değerlik bandındaki boşluklardan ayrılmış olur. Genel olarak, fotoüretilmiş e^-/h^+ çiftlerinin sadece çok küçük bir kısmı bulk içerisinde fotokatalizör yüzeyine geçebilirler ve orada suyla ve O_2 ile reaksiyon vererek sırasıyla, $\cdot\text{OH}$ ve $\text{O}_2^{\cdot-}$ gruplarını oluştururlar. Elektron ve boşlukların diğer kısmı fotokatalizör içerisinde yeniden birleşirler ve bu arada ısı çıkışı gerçekleşir. Daha sonra iletkenlik bandına uyarılan fotoindüklenmiş elektronlar MMT'nin metalleri tarafından alınır, böylece fotoüretilmiş e^-/h^+ çiftlerinin rekombinasyonu azalır. MMT elektron aldıktan sonra, ozon, hidroksil radikal ($\cdot\text{OH}$) kaynağı haline gelir. Daha sonra hem boşluklar hem de hidroksil radikalleri güçlü bir oksidasyon gücünü taşıyabilir ve etkili bir şekilde SİP'i bozundurabilir (Pan *et al.* 2015). Ayrıca, fotokatalitik ozonlama proseslerinde baskın şekilde işlev gören $\cdot\text{OH}$ radikallerinin yanı sıra, ozonun fotolizi ile reaktif atomik oksijenin $\text{O}(^1\text{D})$ oluşur (4.30 ve 4.31 Reaksiyonları); bu aynı zamanda fotokatalitik ozonlama sistemiyle hedef kirleticinin bozunumunda küçük bir rol de oynar (Xiao *et al.* 2016). Yukardakilere dayanarak fotokataliz ve ozonlama arasındaki sinerjik etkiler etkin bir şekilde teşvik edilebilir böylece daha yüksek oranda SİP

bozunma değerine ulaşılabilir. Buna göre, TiO_2/MMT nanokompozitinin UV ışığı altında mükemmel bir fotokatalitik oksidasyon aktivitesi sergilediği söylenebilir.

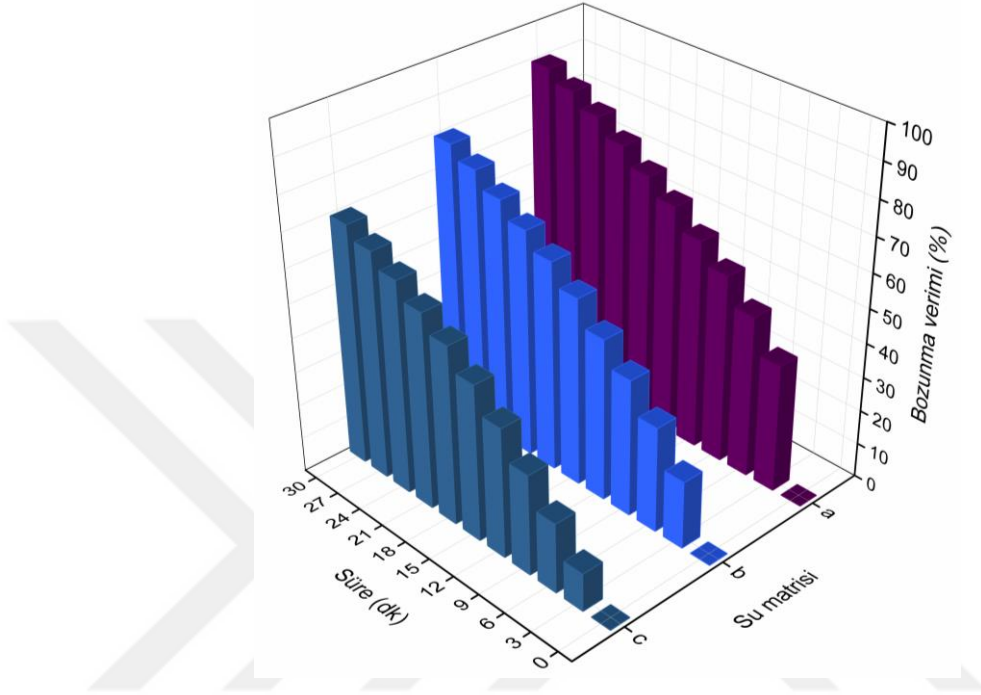


Şekil 4.26. SİP'in fotokatalitik ozonlama prosesi ile bozundurulması için önerilen muhtemel mekanizma

4.3.8. Farklı gerçek su matrislerinde fotokatalitik ozonlama prosesinin performansı

Gerçek sularda fotokatalitik ozonlama prosesinin bozunma verimini etkileyen birçok inorganik bileşen vardır. Her ne kadar fotokatalitik ozonlama prosesinde TiO_2/MMT nanokompoziti SİP için deiyonize suda yüksek bir bozunma verimi sergilese de, teknolojik ölçekli uygulamalarda faydalı olacağından onun gerçek su matrislerindeki performansının değerlendirilmesi gerekir. Bu nedenle, SİP'in bozunma veriminde fotokatalitik ozonlama prosesinin verimini değerlendirmek için Atatürk Üniversitesi çeşme suyu ve Paşapınarı'ndan alınan iki farklı suda inceleme yapıldı (Şekil 4.27). Bu suların temel kimyasal ve fiziksel bileşim özellikleri Çizelge 3.3'de gösterilmiştir. Saf

su ve diğer iki su örneği için elde edilen SİP bozunma hız sabitleri Çizelge 4.15'te Tablo halinde verildi.



Şekil 4.27. 2 L saat⁻¹'lik akış hızındaki ozonla 30 dk fotokatalitik ozonlama sonrasında 20 mg L⁻¹'lik sabit konsantrasyondaki SİP'in bozunma hız sabiti üzerine su matrisinin etkisi (a) Saf su, (b) Üniversite, (c) Paşapınarı

Çizelge 4.15. 20 mg L⁻¹ başlangıç konsantrasyonundaki SİP'in 2 L saat⁻¹'lik ozon akış hızında 30 dk'lık fotokatalitik ozonlama süresinde bozunma hız sabiti üzerine su matrisinin etkisi

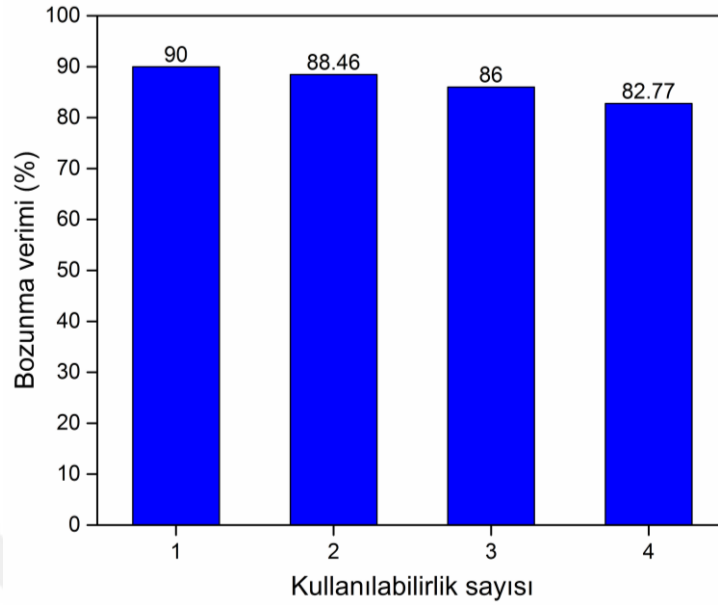
Örnek	SİP (mg L ⁻¹)	Bozunma verimi (%)	k _{göz} (dk ⁻¹)	R ²
Saf su	20	90.00	0.0688	0.9846
Üniversite	20	80.02	0.0516	0.9980
Paşapınarı	20	69.99	0.0406	0.9996

Çizelge 4.15'den görüldüğü gibi, SİP'in bozunma verimi saf suyla kıyasla çeşme suyu ve yeraltı su örneklerinde azalma göstermiştir. Heterojen fotokatalitik ozonlama prosesi ile SİP'in bozunma veriminin deiyonize su için elde edilen %90 değerinden çeşme suyu

için %80.02'e ve yeraltı suyu için %69.99 değerine düştüğü görüldü. Buradan, SİP'in bozunma veriminde gözlenen azalmanın gerçek su matrisinde var olan inorganik iyonların varlığının bir sonucu olduğu sonucu çıkarılabilir (Sui *et al.* 2012; Hassani *et al.* 2015). Üniversite suyuna kıyasla Paşapınarı suyunda daha düşük k değerinin elde edilmesi, radyasyon filtresi olarak etki eden yüksek miktardaki organik maddeden dolayı olabilir. Bu durum $\cdot\text{OH}$ radikallerinin üretimini engelleyerek bozunma hız sabitinin düşmesine yol açar. Bunun dışında yeraltı suyunda bulunan yüksek miktardaki karbonat ve bikarbonat mineralleri $\cdot\text{OH}$ radikallerini inhibe ederek daha düşük oksidasyon potansiyeline sahip radikallerin oluşumuna sebep olur (Sirtori *et al.* 2010; Hassani *et al.* 2015). Dolayısıyla, TiO_2/MMT fotokatalitik ozonlama işlemine maruz kalan su matrisi içinde tipik birkaç inorganik iyonun varlığı, prosesin başarısını belirlemede önemli anahtar faktör olabileceği sonucuna varılabilir.

4.3.9. Katalizörün tekrar kullanılabilirliği

Nanokompozitin tekrar kullanılabilirliği onun pratik uygulamasını belirleyen önemli bir faktördür. Bundan dolayı fotokatalitik ozonlama prosesinde aynı proses şartları altında TiO_2/MMT 'in tekrar kullanılabilirliği değerlendirildi ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.28'de şekil halinde sergilendi. Katalizörün her kullanımından sonra, önceki kullanılan sıvı faz uzaklaştırıldı ve katı fazda kalan katalizör herhangi bir işleme tabi tutulmadan yeni çözelti ilave edildi. Şekil 4.28'den görüleceği gibi, dört kullanımdan sonra bozunma veriminde çok fazla bir değişim görülmedi. Katalizörün başlangıçta %90.00 olan bozunma veriminin %82.77'ye düştüğü dikkate alındığında TiO_2/MMT nanokompozitinin proses esnasında bozunmadığı ve dayanıklılığını koruduğu söylenebilir. Kompozit aktivitesinde gözlenen tekrar kullanım deneylerinde fotokatalizörün küçük miktarlardaki kaybindan kaynaklandığı düşünülebilir.



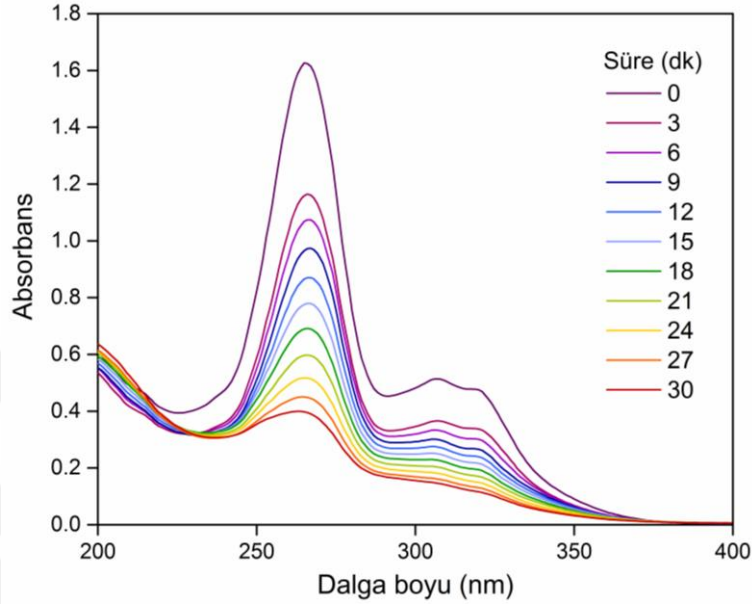
Şekil 4.28. TiO₂/MMT nanokompozitinin dört ardışık deneyde kullanımı

*Deney koşulları: [Katalizör]₀ = 0.04 g L⁻¹, [SİP]₀ = 20 mg L⁻¹, ozon gazı akış hızı = 2 L saat⁻¹ ve reaksiyon süresi = 30 dk

4.3.10. Fotokatalitik ozonlama prosesi esnasında SİP'in spektrum değişimleri

Fotokatalitik ozonlama prosesi ile 30 dk'lık reaksiyon süresince SİP'in bozunma spektrumu absorpsiyon spektrometresi kullanılarak izlendi (Şekil 4.29). Şekilden reaksiyon süresi arttıkça SİP moleküllerinin fotokatalitik ozonlama prosesi esnasında oluşan başlıca •OH radikalleriyle arka arkaya bozunmasından dolayı bozunma veriminin arttığı görülmektedir. Şekil 4.29'da, $\lambda_{\max}$ = 316 nm ve 276 nm'de görülen iki karakteristik pikin reaksiyon süresiyle basamaklı olarak azaldığı açıkça anlaşılmaktadır. Absorpsiyon pikinin gözlenen arka planı muhtemelen çözeltideki absorbans değerlerinde hafif artmaya yol açan katalizör partiküllerinin varlığından dolayı olabilir. Fotokatalitik ozonlama prosesinde maksimum bozunma verimine ulaşmak için bozunma süresi test edildi (120 dk'lık reaksiyon süresi). SİP'in maksimum bozunma verimi için optimum şartlara pH 5'te, 20 mg L⁻¹'lik başlangıç SİP konsantrasyonunda, 2 L saat⁻¹'lik giriş gazı akış hızında ve 0.04 g L⁻¹'lik katalizör miktarında ulaşıldı. Sonuçlar etkin SİP bozunması (%90.00) için 30 dk'lık reaksiyon süresinin yeterli olduğunu gösterdi. Daha sonraki sürelerde bozunma veriminde önemli bir değişim

olmadı. 90 dk'lık reaksiyon süresi sonunda SİP için %95 gibi en yüksek bir bozunma verimi elde edildi.



Şekil 4.29. SİP'in fotokatalitik ozonlaması esnasında absorpsiyon spektrumundaki değişimler

*Deney koşulları: $[Katalizör]_0 = 0.04 \text{ g L}^{-1}$, $[SİP]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, ozon gazı akış hızı = 2 L saat^{-1} , süre = 30 dk

4.4. Kirletici İlaç Karışımlarının Bozunmasıyla Oluşan Ara Ürünlerin Belirlenmesi

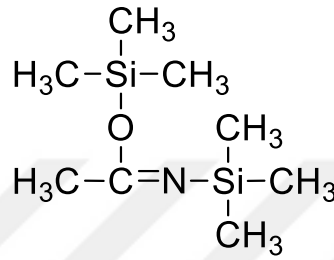
Daha önce de belirtildiği gibi fotokatalitik proses birbirleriyle paralel olarak gerçekleşen radikalik reaksiyonlarla birlikte ilerler. Fotokatalitik proseste, organik kirleticinin bozunması genellikle hidroksil radikalleri ve üretilen boşluklarla yapılan yükseltgeme veya iletken bandında üretilen elektronlarla indirgeme yöntemiyle gerçekleşir. Hidroksil radikallerinin seçimli olmamalarından dolayı, bozunma prosesi boyunca düşük konsantrasyonda farklı ürünler ortaya çıkmaktadır. Bozunma prosesi boyunca ortaya çıkan ürünlerin belirlenip tanımlanmaları, onların çevreye karşı etkilerinin anlaşılması açısından çok önemli ve gereklidir, çünkü üretilmiş bu ürünler çevreye geri dönecek olan arındırılmış sulu çözeltide bulunmaktadır. Bu nedenle bu çalışmada, GC-MS cihazı ile SİP'in fotokataliz ve fotokatalitik ozonlama prosesleriyle ve SİP, MET ve

APAP'tan oluşan ilaç karışımının fotokatalitik ozonlama prosesiyle bozundurulması sırasında oluşan ürünler tanımlanmıştır.

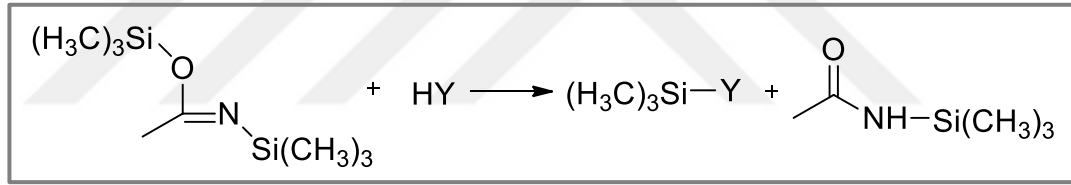
Bozunma sonucunda oluşan ürünlerin tanınması, kirletici maddelerin etkili ve tamamen bozunması ve kirleticilerin mineralleştirme sürecinin başlamasında kullanılan oksidasyon prosesinin gücü ve yeterliliği hakkında bize oldukça faydalı bilgiler sunabilmektedir. Ancak, ara ürünlerin çoğu düşük uçuculuk ve yüksek kararlılığa sahip olduklarından, genellikle bu ara ürünler kromatogramda ayrıştırılamadıklarından belirlenmeleri ve tanımlanmaları güçtür. Böyle durumlarda yaygın olarak kullanılan türetici bileşiklerle, ortaya çıkmış ürünleri dayanıklı ve tanımlanabilir hale dönüştürülme yöntemi kullanılır. Uçucu olmayan bileşiklere uçucu bileşiklere dönüştürme, bu yöntemin kullanılan şekillerinden biridir. Küçük moleküllerde düşük uçuculuk, genellikle moleküller arası güçlü dipol kuvvetlerden kaynaklanır. Bu kuvvetler, N-H, O-H ve S-H gibi polar grupların bulunması durumunda ortaya çıkarlar. Bu grupların hidrojenlerini alkilasyon, asilasyon veya sililasyon yöntemiyle değiştirmek, özellikle de birkaç etken gruba sahip olan bileşiklerde uçuculuğun artmasına neden olacaktır. Çok küçük bazı amino bileşiklerinde, uçuculuğun aşırı derece fazla olması, ayrıştırma ve tanımlamayı zorlaştırır ve bunları daha düşük uçuculuğa sahip bileşiklere dönüştürme tanımlamayı kolaylaştırmaktadır. Ayrıca, bazı hassas bileşikler kabul edilebilir uçuculuğa sahip olup, ancak ısıya karşı dayanıklı değildirler ve kolonda çözülüp parçalanırlar. Bu tip bileşikler sıcaklığa karşı dayanıklı bileşikler haline dönüştürülerek tayin edilebilirler. Bazı moleküller ise yüksek derecede polar olduklarından kolon tarafından çekildikleri için belirgin bir pik oluşturmadiğundan tayin edilmeleri zordur. Bu moleküllerin türetilmeleri belirgin pikler oluşmasına neden olacaktır. Tabii ki türetme işleminin daha önce belirttiğimiz özellikler dışında; gaz kromatografisi ve GC-MS'te ayrıştırmayı kolaylaştırma, farklı bileşiklerin belirlenmesi gibi başka avantajlarının olduğunu da söylemeliyiz (Little 1999).

Türetme işlemlerinde en yaygın kullanılan yöntem sililasyon yöntemidir. Hemen hemen gaz kromatografisinde sorun yaratabilen çoğu etken grup (hidroksil, karboksilik asit, amin, tiyol, fosfat) sililasyon yöntemiyle türetilir. Bu yöntemde, bileşikte bulunan

bir asit hidrojeni SiMe_3 gibi bir alkil silil gurubuyla yer değiştirir. En yaygın türetme etkenlerinden biri *N,O*–Bis(trimetilsilil)–asetamit’tir (BSA) ve kolaylıkla etken grupların geniş bir bölümüyle reaksiyona girer. Bu türetme etkeninin yapısı şekli 4.30’da gösterilmiştir. Ayrıca, BSA ile farklı bileşiklerin etken grupları arasındaki reaksiyon mekanizması da şekli 4.31’de gösterilmiştir (Little 1999).



şekli 4.30. BSA (*N,O*–Bis(trimetilsilil)–asetamit) ’in kimyasal yapısı



şekli 4.31. BSA ile farklı bileşiklerin etken grupları arasındaki reaksiyon mekanizması

4.4.1. SİP fotokatalitik prosesinde oluşan ara rnler

SİP’in 20 dk’lık fotokatalitik bozunması sonrasında oluşan ara rnler GC–MS kullanılarak tayin edildi. Analiz sonucu kütle spektrumu yüksek olan sekiz ara ürün belirlendi (izelge 4.16). Ara rnlerin bazıları kendi türevlerine hızlı bir şekilde oksidasyonundan dolayı belirlenemedi. Bozunma esnasında oluşan bu ara ürünlerin tespit edilmesi, SİP’in TiO_2/MMT fotokatalizörü eşliğinde fotokatalitik prosesle etkin bir şekilde bozunduğunu ortaya koymaktadır.

Çizelge 4.16. SİP'in 20 dk'lık fotokatalitik bozunması sonunda tanımlanmış ara ürünler
Sıcaklık = 25°C'de, pH = 5 ve [SİP]₀ = 20 mg L⁻¹

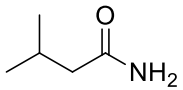
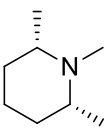
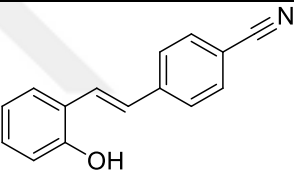
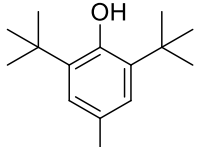
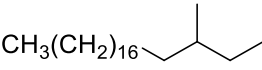
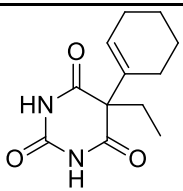
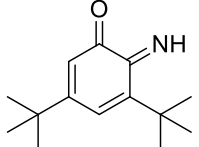
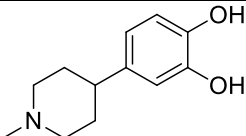
No	Bileşik	t _R (dk)	Ana fragmentler (%) (m/z)	Yapı
1	1,2-Benzendikarboksilik asit, heptil oktil ester,	3.00	149.00 (%100.00), 132.90 (%77.44), 446.10 (%27.84), 67.00 (%19.47), 75.00 (%18.63)	
2	1,1,3-Trimetil-3-fenil-2,3-dihidro-1 H-inden	7.41	221.00 (%100.00), 73.00 (%43.76), 222.00 (%22.55), 103.00 (%18.25), 147.00 (%13.79)	
3	3-Metil-2-propenil-benzoik asit	2.85	163.00 (%100.00), 133.00 (65.30), 91.00 (%37.26), 59.00 (%34.44), 446.10 (%29.25)	
4	3-(2-Hidroksi-2-metil propil)sikloheks-2-enon	2.77	59.00 (%100.00), 60.00 (%2.85), 446.20 (%1.88), 55.00 (%0.80), 57.00 (%0.67)	
5	Klorobenzen	3.75	111.90 (%100.00), 77.00 (%47.97), 114.00 (%32.79), 51.00 (%13.12), 75.00 (%9.06)	
6	Triakontan	27.55	57.10 (%100.00), 55.10 (%70.22), 69.10 (%64.72), 71.00 (%62.46), 97.00 (%49.02)	CH ₃ (CH ₂) ₂₈ CH ₃
7	(9Z)-Oktadek-9-enoik asit	27.85	57.10 (%100.00), 55.00 (%67.92), 71.00 (%66.42), 69.00 (%51.89), 85.10 (%46.31)	
8	N,N-Dimetilformamit	2.45	73.00 (%100.00), 131.00 (%29.05), 446.10 (%20.67), 146.00 (%15.23), 72.10 (%12.28)	

4.4.2. Fotokatalitik ozonlama esnasında SİP bozunma ara ürünlerinin analizi

SİP'in fotokatalitik ozonlama sonucu oluşan bozunma ara ürünleri GC-MS ile üç kez analiz edildi ve üç analizden elde edilen genel pikler seçilerek kütle spektrometresindeki fragment iyonlarının yorumu ve ticari standart maddelere dayalı olarak değerlendirildi. Piklerin kalış süreleri (t_R) ve fotokatalitik ozonlama prosesi ile tanımlanmış ürünlerin

kütle spektrumu Çizelge 4.17’de verildi. Kütle spektrumunun karşılaştırma faktörü en yüksek olan sekiz ara ürünü tanımlandı. Arar ürünlerden bazıları türevlerine hızlı oksitlenmeleri veya kromatografik piklerin düşük eşleştirme faktörlerinden dolayı belirlenemedi

Çizelge 4.17. 15 dk’lık fotokatalitik ozonlama prosesi sonucunda belirlenen bozunma ürünleri $[SİP]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, ozon gazı akış hızı = 2 L saat^{-1} ve $\text{pH} = 5$

No	Bileşik	t_R (dk)	Ana fragmentler(%) (m/z)	Yapı
1	3-Metilbütanamit	2.77	59.00 (%100.00), 75.00 (%17.26), 163.00 (%13.92), 86.10 (%11.11), 133.00 (%10.43)	
2	(2R,6S)-1,2,6-Trimetilpiperidin	3.69	111.90 (%100.00), 59.00 (%64.41), 75.00 (%63.78), 77.00 (%48.30), 114.00 (%27.30)	
3	(E)-4-(2-Hidroksistiril)benzonitril	4.08	221.00 (%100.00), 75.00 (%45.54), 58.90 (%31.96), 73.00 (%26.76), 222.00 (23.93)	
4	2,6-Di-tert-bütül-4-metilfenol	18.02	205.10 (%100.00), 220.10 (%25.40), 206.10 (%18.27), 57.00 (%10.96), 145.00 (%8.61)	
5	3-Metilhenikosan	29.83	57.10 (%100.00), 55.10 (%63.94), 85.10 (%52.18), 71.00 (%63.30), 69.00 (%55.71)	
6	5-(Sikloheks-1-en-1-il)-5-etilpirimidin2,4,6(1H,3H,5H)-trion	34.71	207.00 (%100.00), 57.00 (%41.72), 281.00 (%38.19), 55.00 (%37.70), 69.10 (%35.65)	
7	3,5-Di-tert-bütüll-6-iminosiklohekza-2,4-dienon	34.88	202.00 (%100.00), 57.00 (%52.02), 55.00 (%40.88), 69.10 (%39.47), 281.00 (%37.00)	
8	4-(1-Metillpiperidin-4-il)benzen-1,2-diol	37.69	207 (%100.00), 57.00 (%65.43), 69.00 (%45.51), 97.10 (%44.40), 55.10 (%43.80)	

4.4.3. Üç ilaç karışımının fotokatalitik ozonlamayla bozunması sonucu oluşan ara ürünlerin tanımlanması

MET, SİP ve APAP ilaçlarının 6dk'lık fotokatalitik ozonlama prosesi sonucunda elde edilen örneklerin GC–MS analizi yapıldı. Örneklerin GC–MS analizinden elde edilen kütle spektrumları, GC–MS cihazı kütüphanesinde mevcut spektral bilgilerle karşılaştırılarak, fotokatalitik ozonlama prosesiyle MET, SİP ve APAP kirlетici ilaç karışımının bozunmasından elde edilen 9 bileşik başarıyla tanımlandı. Çizelge 4.18 fotokatalitik ozonlama prosesiyle üç ilaç karışımının bozunması sonucunda GC–MS analitik yöntemiyle tanımlanmış ara ürünleri göstermektedir.

Çizelge 4.18. Üç ilaç karışımının 6 dk'lık fotokatalitik ozonlama prosesiyle bozundurulması sonucunda belirlenen ürünler $[SİP]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, ozon gazı akış hızı = 6 L saat^{-1} ve $\text{pH} = 5$

No	Bileşik	t_R (dk)	Ana fraksiyonlar(%) (m/z)	Yapı
1	Dimetil 2,3–disiyano fumarat	2.71	59.00(%100.00), 163.00(%66.97), 133.00(%46.01), 91.00(%22.26), 92.00(%13.80)	
2	2–Metilbenztiyazol	2.88	149.00(%100.00), 133.00(%77.37), 59.00(%22.68), 75.00(%18.44), 150.00(%15.44)	
3	1,3–Dimetilbenzen	3.97	91.00(%100.00), 106.10(%54.20), 75.00(%40.09), 105.00(%26.59), 77.00(%18.05)	
4	3–Etoksi–2–metil–5H–benzo [7] annulen	5.31	172.00(%100.00), 73.00(%76.94), 75.00(%53.91), 114.00(29.73), 173.00(%18.98)	
5	2,4,6–Trimetilpiridin	5.90	121.00(%100.00), 120.10(%31.82), 75.00(%26.00), 79.00(%23.88), 77.00(%14.61)	
6	N,N–Dimetilanilin	7.76	120.00(%100.00), 121.00(%74.02), 75.00(%33.57), 77.00(%20.88), 105.00(%13.11)	
7	1–(Feniltiyo)–5,6,7,8–tetrahidroindolizin	8.43	231.10(%100.00), 75.00(%34.23), 73.00(%33.76), 232.10(%22.30), 147.00(%18.59)	
8	2–(4–(but–3–en–2–il) fenil) propanal	33.97	159.00(%100.00), 207.00(%97.50), 69.00(%89.47), 55.00(%73.72), 81.00(%67.18)	
9	3–(3,5–di–tert–bütülfenil) propionik asit	35.45	530.50(%100), 57.00(%72.57), 339.20(%64.43), 219.10(%44.96), 55.10(%44.93)	

Tanımlanan bileşiklere ek olarak kromatografi spektrumunda var olan bazı pikler, bunlara ait piklerin GC–MS yazılımında mevcut olan bilgilerle çok düşük seviyede (%90'dan düşük) örtüşmelerinden dolayı dikkate alınmadılar. Bir aromatik halkası

kırıldığında, geniş aralıklarda ara bileşiklerin oluşması mümkündür. Ancak bu ürünlerin tamamının tanımlanması aşağıdaki nedenlerden dolayı mümkün değildir:

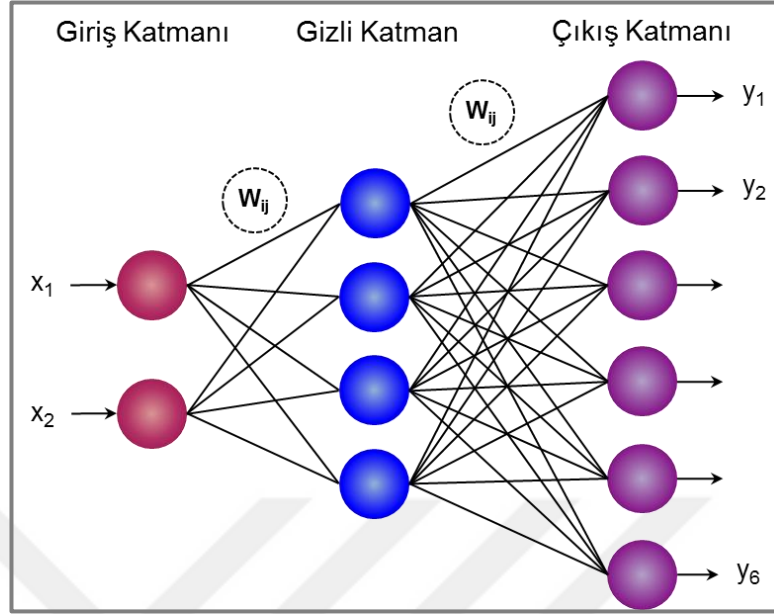
- (GC–MS yöntemi) tanımlama tekniğinin sınırlılıkları
- Bu türlerin bazılarını kararlı olmayıp oluştukları anda hemen başka bir türe dönüşmeleri,
- Bazı ara ürünlerin konsantrasyonlarının çok düşük olması nedeniyle kullanılan ölçüm yöntemi onları ölçebilme ve tanımlayabilme yeterliliğine sahip değildir (Little 1999).

4.5. Yapay Sinir Ağları (ANN)

Günümüzde yapay sinir ağları (ANN) bilim ve sanayinin birçok farklı dalında geniş bir şekilde kullanılmaktadır. ANN ifadesi insan beyninden ilham alınmış geniş bağlantı gruplarının genel bir açıklamasıdır. ANN bir ya da birkaç giriş değişkeni (bağımsız değişkenler, x) ile bir ya da birkaç çıkış değişkeni (bağlı değişkenler ya da cevap, y) arasındaki ilişkinin tahmin edilmesine izin vermektedir. Şekil 4.32’de gösterildiği gibi yapay sinir ağı birçok işlemci ya da nörondan oluşmuş ve bunlar katmanlar şeklinde gruplandırılmışlardır (Khataee and Kasiri 2010a).

Birinci katman, her değişken için tek düğüm giriş katmanı ve son katman ise incelenen her bir değişkene karşılık bir düğümü olan çıkış katmanıdır. Bu iki katman arasında, bir ya da birkaç gizli katman bulunmaktadır ve onların görevi de sinir ağını eğitmektir. Her ağdaki düğümler tam veya rastgele bir sonraki katmanda bulunan düğümlere bağlanmışlardır. Her bağlantı ağırlık (W) adındaki değerle belirlenir. Giriş ve çıkış nöronlarının sayısı deneyin özelliklerine göre belirlenir (Khataee and Kasiri 2010a).

Gizli katmanların sayısı teorik olarak birden fazla olabilir, ama genel olarak tek bir gizli katmanı olan ağ uygun ve birçok sayıdaki nöronla her türlü giriş–çıkışlı bir yapıyı analiz edebilmektedir.



Şekil 4.32. Tek gizli katmanlı olan bir yapay sinir ağı örneği (Behera *et al.* 2012)

Her nöron için 4.65 Denklemdaki gibi matematiksel bir bağıntı yazılabilir:

$$y = \sigma \left(\sum_{j=1}^N W_j x_j + b \right) = \sigma \left(\sum_{j=0}^N W_j x_j \right) \quad (4.65)$$

Burada, her bir giriş değişkeni (X_i) uygun bir ağırlığıyla (W_j) çarpılır ve sonuç b değeri ile karşılaştırılır. Bu değer ağırlığa eşit ise ($b = W_0$) yukarıdaki denklemde birinci ifade ikinci ifadeye dönüşür. σ fonksiyonu genellikle tek kutuplu sigmoid fonksiyonu olarak Denklem 4.66 şeklinde açıklanır.

$$\sigma(Z) = \frac{1}{1 + e^{-Z}} \quad (4.66)$$

Sinir ağındaki bir değer fonksiyon kabul edilebilirliği çok büyük bir oranla ağıdaki sinyal yayılma şekline bağlıdır. Ağırlıkların bu yayılmada önemli rolleri bulunmaktadır ve başlangıçta ağırlıklara rastgele küçük sayılar verilir. Optimum ağırlık değerini bulma işlemine “ağın eğitilmesi” denilir ve genellikle denetlenmiş öğrenim yöntemiyle gerçekleşir. Eğitim serisi adında bazı veriler tekrarlanarak ağına verilir ve hesaplama

sonucu ile gerçek çözümleri arasındaki fark az sayıda aşamalar boyunca ve öğrenim algoritmasına göre kullanılır (Fathinia *et al.* 2016). Ağdaki çıkış değerleri ile hedef değerleri arasındaki ortalama hata karesi (MSE) ve ortalama mutlak hatası (MAE) sırasıyla, 4.67 ve 4.68 Denklem ile verilirler (Aghaeinejad-Meybodi *et al.* 2015):

$$MSE = \left(\frac{1}{Q}\right) \sum_{i=1}^{i=Q} (Y_{i,tahmini} - Y_{i,deneysel})^2 \quad (4.67)$$

$$MAE = \left(\frac{1}{Q}\right) \sum_{i=1}^{i=Q} |Y_{i,tahmini} - Y_{i,deneysel}| \quad (4.68)$$

Burada Q hedef verilerinin sayısı, $y_{i,tahmini}$ ağ tarafından tahmin edilen cevabın değeri, $y_{i,deneysel}$ deneyden elde edilen deneysel cevabın değeri ve i'de veri indeksidir. Eğitilme işlemi boyunca, sinirsel teknikler kendi işlemlerini değerlendirmek amacıyla bazı yöntemlere ihtiyaç duymaktadırlar. Onlar giriş ve çıkış değerleri arasında ilişki kurmayı öğrendiklerinden dolayı, eğitilme amaçlı kullanılan veriler üzerinde ağın davranışını değerlendirmek en iyi sonucu vermeyecektir. Bir ağ gerekenden daha fazla eğitilirse aşırı eğitilmiş (overtrain) olur ve genellik özelliğini kaybeder. Bu nedenle verilerden üç seri kullanılması daha uygundur. Bunlar; ağı eğitme amacıyla kullanılan eğitim serisi, eğitilme süreci boyunca sinir ağının davranışını gösteren test serisi ve eğitilmiş bir ağı değerlendiren validasyon serisidir. Bu serilerden her biri kendisine ait hataya sahiptirler.

Ağdan elde edilen ağırlıkların matrisi her bir giriş değişkeninin cevap değişkeni üzerindeki ortalama etkisi ve önemini hesaplamak için kullanılabilir. 4.69 Denklem bu amaçla önerilmiştir (Zarei *et al.* 2010; Hassani *et al.* 2015):

$$I_j = \frac{\sum_{m=1}^{m=N_h} \left(\left(|w_{jm}^{ih}| / \sum_{k=1}^{N_i} |w_{km}^{ih}| \right) \times |w_{mn}^{ho}| \right)}{\sum_{k=1}^{k=N_i} \left\{ \sum_{m=1}^{m=N_h} \left(|w_{km}^{ih}| / \sum_{k=1}^{N_i} |w_{km}^{ih}| \right) \times |w_{mn}^{ho}| \right\}} \quad (4.69)$$

Bu denklemde I_j , j^{th} giriş değişkeninin cevap değişkeni üzerindeki relatif etkisi, N_i ve N_h sırasıyla, giriş ve çıkış nöronlarının sayılarıdır. Ayrıca, W da ilgili ağırlıklar ve i, h ve o

üstsimgeleri sırasıyla, giriş, gizli ve çıkış katmanlarıyla ilgili ve k, m ve n indisleri de sırasıyla, giriş, gizli ve çıkış nöronlarını göstermektedirler.

4.5.1. Yapay sinir ağları kullanılarak fotokatalitik prosesinde SİP bozunmasının modellenmesi

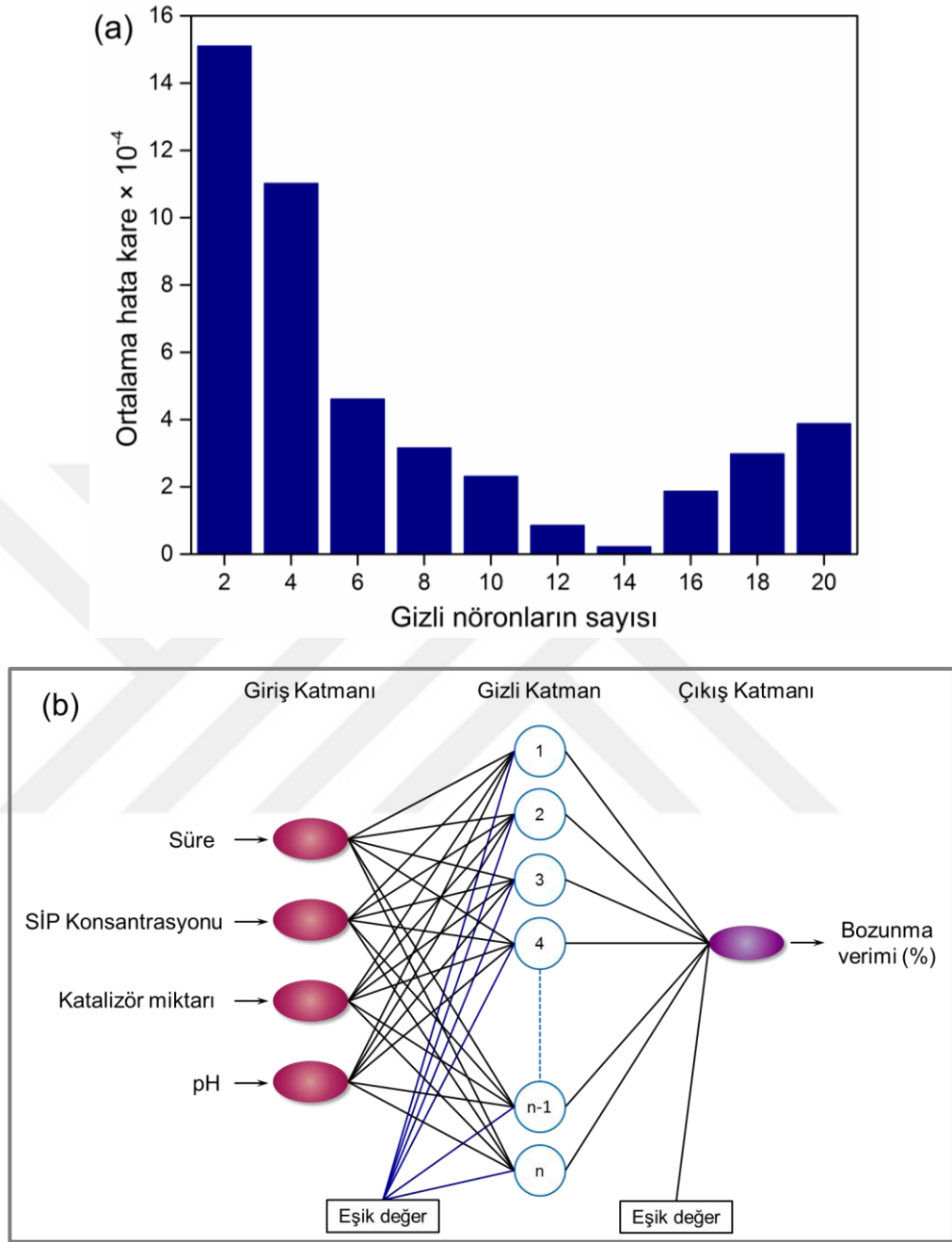
Daha önceki çalışmalardan, ANN modelinin fotokatalitik bozunma prosesleri esnasında parametrelerin nispi önemini incelemek için yaygın şekilde kullanılacağı anlaşılabılır (Khataee and Kasiri 2010a). Bu çalışmada, ANN modellemesi Matlab (MathWorks, Inc., ABD) matematiksel yazılımının ANN araç kutusu kullanılarak yapıldı. Buna göre SİP fotokatalitik bozunmasını modellemek için giriş, çıkış ve gizli orta katmandan oluşan üç katmanlı ileri beslemeli geri yayılım sinir ağı kullanıldı. Katmanlar, her katmanın içindeki ANN'nin işlem birimi olarak nöron sayısı ve sinir ağı topolojisinden gelen katmanlar arasında transfer fonksiyonları dikkate alınmıştır (Khataee *et al.* 2010). Gizli ve çıkış katmanlarında doğrusal transfer fonksiyonu da kullanılmıştır. Giriş katmanı başlangıç SİP konsantrasyonu (mg L^{-1}), radyasyon süresi (dk), katalizör miktarı (g L^{-1}) ve başlangıç pH'ını içeren dört deneysel parametreye göre, çıkış katmanı ise bozunma verim %'sine göredir. Deneylerden elde edilen tüm veriler (X_i) 4.70 Denklemi kullanılarak 0.1–0.9 aralığında (X_i) ölçeklendirildi ve daha sonra sırasıyla, %72, %24 ve %24 oranı ile eğitime, validasyon ve test setleri ayrıldı.

$$x_i = 0.6 \left(\frac{X_i - \min(X_i)}{\max(X_i) - \min(X_i)} \right) + 0.2 \quad (4.70)$$

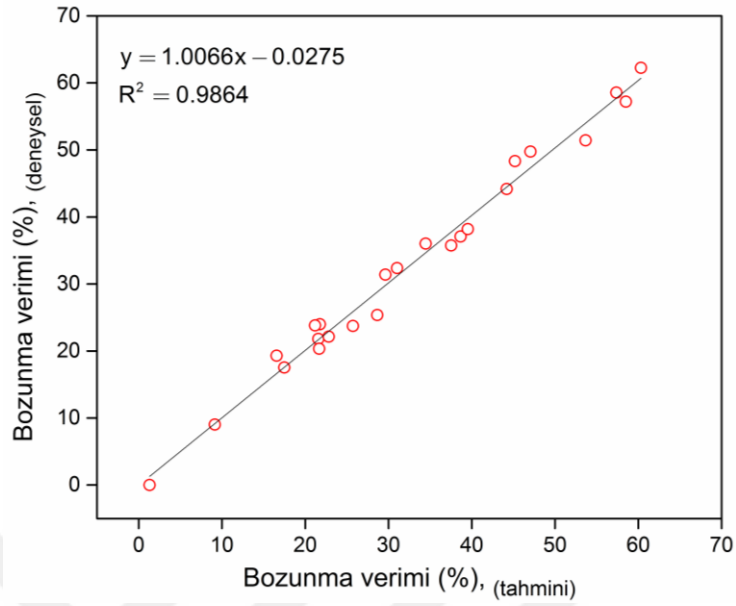
Burada; $\min(X_i)$ ve $\max(X_i)$ giriş değişkenlerinin (X) uç değerleridir. Hata fonksiyonu olarak MSE kullanıldı (Khataee and Kasiri 2010a; Hassani *et al.* 2015).

Aynı zamanda 4.69 Denklemi kullanılarak çıkış değişkeni üzerinde her bir giriş değişkeninin relatif önemi hesaplandı.

Bilindiği gibi, katmanların sayısı, her bir katmandaki düğümlerin sayısı ve transfer fonksiyonlarının doğası ANN'nin topolojisini belirler. Bu çalışmada, süre (dk), başlangıç SİP konsantrasyonu (mg L^{-1}), katalizör miktarı (g L^{-1}) ve başlangıç pH'ı geri beslemeli üç katmanlı yapay sinir ağında verilen giriş değişkenlerini göstermektedir. Bozunma verimi belirsiz cevap veya çıkış değişkeni olarak seçildi. Oluşturulan birkaç veri dışında ANN yapısını beslemek için 120 deneysel seri kullanıldı. Örnekler sırasıyla, 72, 24 ve 24 olmak üzere eğitime, validasyon ve test serileri gruplarına ayrıldı. Çalışma işlemi esnasında hata performansının fonksiyonu olarak seçilen MSE, 2 den 20'ye kadar incelenen nöronlar arasında 14 nöronun minimum değere sahip olduğu. Ağırlıkların rastgele başlatılmasından dolayı rastgele korelasyon yapmamak için her bir topoloji üç kez tekrar edildi. Şekil 4.33 a'da MSE ve gizli katmandaki nöronların sayısı arasındaki ilişki görülmektedir. Görüldüğü gibi en düşük MSE 14 nöronla elde edildi. Bu nedenle 14 nöron ANN'nin en iyi performans temsili olarak bulundu. Şekil 4.33 b optimize ANN yapısının şematik gösterimini sergiler. Diğer yandan, Şekil 4.34 sinir ağı model'ine dayalı test serisi için deneysel ve tahmin edilen bozunma verimi arasındaki karşılaştırmayı gösterir. Test veri serisinin çıkış değişkeni için eğri 0.9864 gibi bir korelasyon katsayısı (R^2) değerine sahipti. Eğrinin korelasyon katsayısı modelin güvenilirliğini gösterdi. Sonuçlar uygun modelde onaylanmış deneysel aralıklar içerisinde sunulan sistemde sinir ağı modelinin tekrarlanabilirliğini ortaya koydu. Yine sunulan ANN ağırlıkları yapay sinirler arasındaki katsayılar olup bundan dolayı gerçek biyolojik nöronlarda akson ve dendritler arasındaki sinaps (iletişim) güçlüklerine analog olarak göz önüne alınabilir (Hassani *et al.* 2014b).

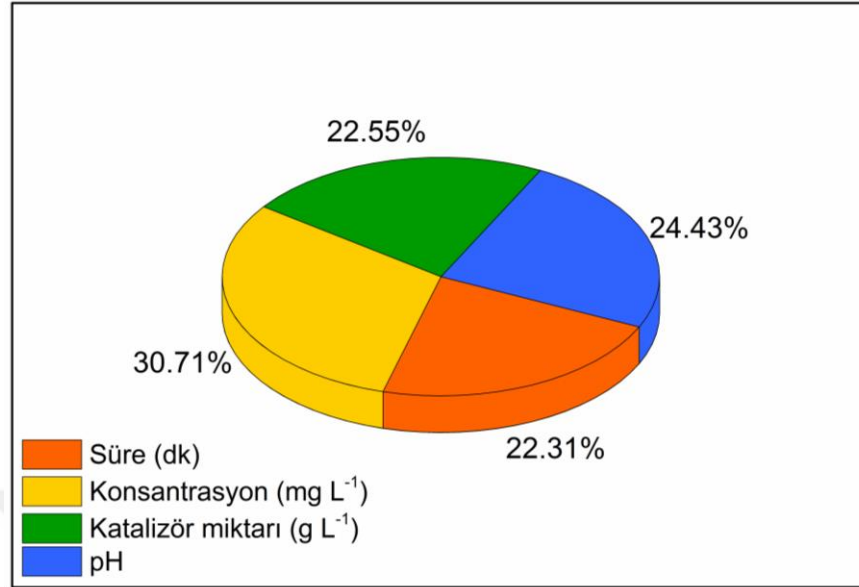


Şekil 4.33. (a) ANN'nin performansı üzerine gizli katmandaki nöronların sayısının etkisi ve (b) optimize ANN yapısının şematik gösterimi



Şekil 4.34. Test serisi için yapay sinir ağı modellemesiyle hesaplanan sonuçlarla deneysel sonuçların karşılaştırılması

Çizelge 4.19’da sunulan çalışmada ANN ile sağlanan ağırlıkları gösterir. Çıkış verisi üzerindeki her bir giriş verisinin etkisi nöral ağırlık verisi kullanılarak hesaplandı. Sonuçlar bozunma verimi üzerinde başlangıç SİP konsantrasyonu, çözelti pH’yı, TiO_2/MMT miktarı ve UV radyasyon süresinin nispi etkisinin sırasıyla, %30.71, %24.43, %22.55 ve %22.31 olduğunu gösterdi (Şekil 4.35). SİP bozunma verimi üzerine etki eden faktörlerin öneminin SİP konsantrasyonu>pH>katalizör>süre sırasına göre azaldığı bulundu. SİP bozunma verimi üzerine tüm bağımsız değişkenlerin etkisi vardı fakat pH ve konsantrasyonun etkisi dikkat çekiciydi. Bundan dolayı sunulan çalışmada giriş değişkenlerinin her birinin etkisi göz ardı edilmedi.



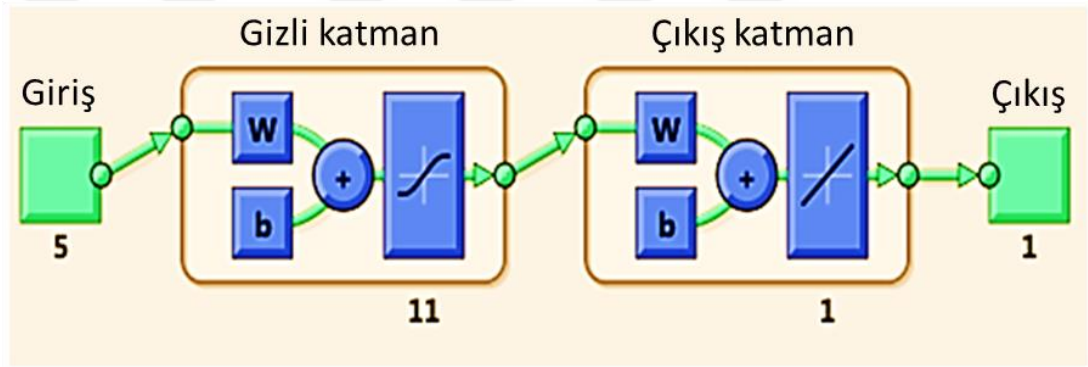
Şekil 4.35. SİP'in bozunma verimi üzerine giriş değişkenlerinin nispi önemi

Çizelge 4.19. Ağırlık matrisi, W1:giriş katmanı ve gizli katmanlar arasındaki ağırlıklar; W2: gizli katman ve çıkış katmanları arasındaki ağırlıklar

Nöron	W1 Değişken					Eşik değer	W2	
	Süre	Konsantrasyon	Katalizör	pH			Nöron	Ağırlık
1	1.1229	0.2144	1.8603	1.6026	-2.7032		1	0.2056
2	0.2667	0.9911	-1.3351	-2.1889	-2.1967		2	-0.4648
3	-1.0565	1.1954	1.6084	1.4481	1.8993		3	-0.1897
4	-1.6795	-0.772	1.4683	1.2432	1.5081		4	0.175
5	-0.3288	2.2869	-1.0827	0.8711	1.0871		5	0.2132
6	1.4398	1.6607	0.8649	-1.0486	-0.7822		6	0.6842
7	0.3438	-2.6504	0.0514	0.0019	-0.2667		7	0.6893
8	-2.1303	0.5853	1.4787	-0.0484	0.012		8	0.6841
9	-1.7428	-0.3258	-0.5724	1.956	-0.6419		9	0.0122
10	1.545	-0.4667	-1.6483	1.4195	1.2108		10	0.9178
11	-0.2452	-1.2539	0.4785	2.3491	-1.3744		11	-0.5899
12	-0.6712	1.1937	1.8825	0.9517	-2.0835		12	-0.2002
13	1.126	1.9727	-1.2518	-0.4354	2.3712		13	-0.2641
14	-0.6554	-1.5134	-0.3296	2.1223	-2.7121		14	0.3655
							Eşik değer	-0.1486

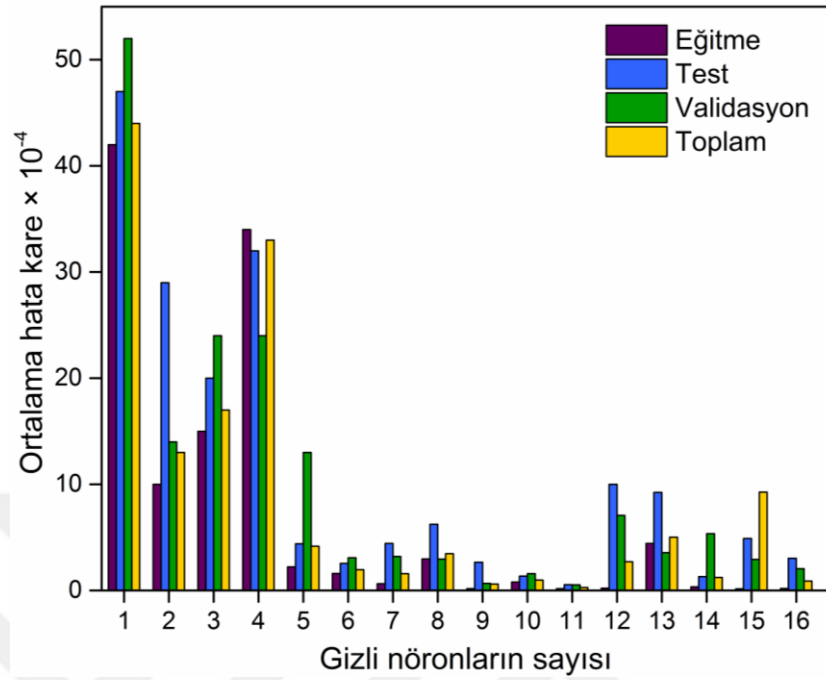
4.5.2. SİP fotokatalitik ozonlama prosesinin ANN modellemesi

SİP kirletici ilaç maddesinin fotokatalitik ozonlama işleminden elde edilen sonucunu modellemek amacıyla 5:11:1 topolojisiyle üç katmanlı geri yayılma etkinlik algoritması kullanıldı (Şekil 4.36). Bu ağ giriş katmanında 5 nöron, gizli katmanda 11 nöron ve çıkış katmanında ise 1 nörona sahip. Bu ağa giriş yapan giriş değişkenleri bunlardan ibaretti: çözeltinin pH değeri, ozon gazı akış hızı ($L \text{ saat}^{-1}$), katalizör miktarı, SİP'in başlangıç konsantrasyonu ($mg \text{ L}^{-1}$) ve prosesin süresi (dk). SİP bozunma verimi ise çıkış değişkeni veya cevaptır.



Şekil 4.36. Optimize ANN yapısının şematik gösterimi

Gizli katmandaki optimum nöron sayılarını belirlemek amacıyla 1'den 16'ya kadar nöronu olan farklı topolojiler denendi ve hatayı bertaraf etmek için her deney üç kez tekrarlandı. Yapılan bu araştırma çalışmasında MSE her topolojideki hata gösterge fonksiyonu olarak kullanıldı. Şekil 4.37 gizli katmandaki nöron sayılarına göre ortalama kare hata grafiğini göstermektedir.



Şekil 4.37. Gizli katmandaki eğitime, test ve validasyon veri serilerinde farklı sayıdaki nöronlarla SİP bozunma veriminin (%) tahmininde MSE değişimi

Şekil 4.37’de gösterdiği gibi en düşük hata nöron sayısının 11 olduğu durumda kaydedilmiştir. Bu nedenle modelleme işleminin devamında bu sayı gizli katmandaki nöronlar için kullanıldı. Yapılan bu araştırma çalışmasında gizli katmanda en yaygın kullanılan fonksiyon olan Tanjant Sigmoid Aktarma fonksiyonu kullanılmıştır. Bu aktarma fonksiyonu 4.71 Denklemi şeklinde ifade edilir (Elmolla *et al.* 2010).

$$f(x) = \frac{1}{1 + \exp(-x)} \quad (4.71)$$

Burada $f(x)$ gizli katmandaki nöron çıkışı ve “*trainscg*” ağının eğitilme aşamasında kullanılan fonksiyondur. Ağın giriş veri sayısı 209 idi ve bu verilerden 145’i ağın eğitilme aşamasında, 32’si ağın değerlendirilme aşamasında ve 32’si de ağın test edilmesi için kullanıldı.

Ağın değerlendirilmesi ve denenmesi için kullanılan verilerin başlangıç verilerinden alındığını belirtmemiz gerekir. Kullanılan verilerin aralıkları Çizelge 4.20’de özetlenmiştir.

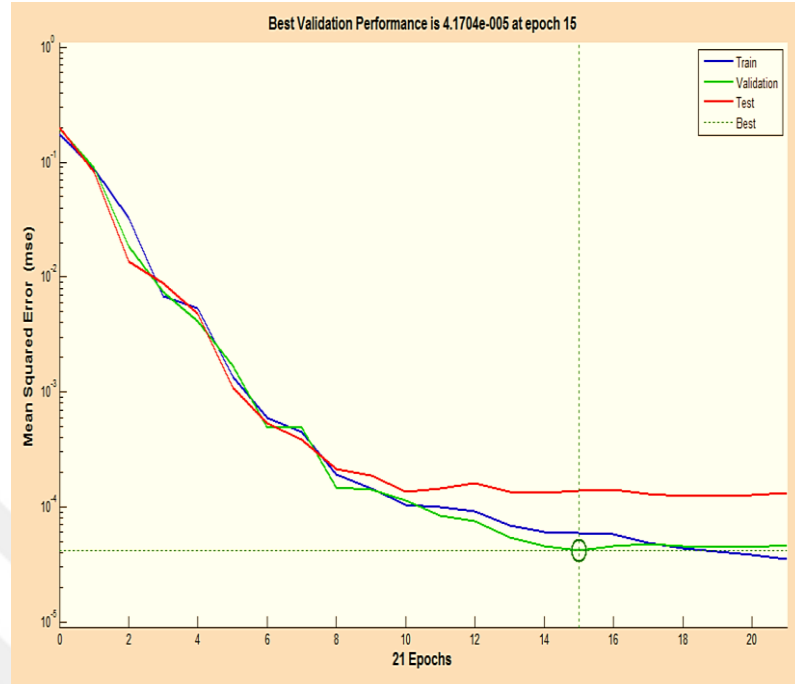
Gizli katmanda kullanılan aktarma fonksiyonunun Tanjant Sigmoid fonksiyonu olduğundan bütün veriler ağa girmeden önce mutlaka 0.1 ile 0.9 değerleri arasında bulunmaları gerekmektedir. Bu nedenle her (X_i) verisi 4.67 Denklemi kullanılarak bu sınırdaki bulunan yeni x_i değerine dönüştürüldü (Elmolla *et al.* 2010).

Ağdan çıkan verileri deneysel verilerle kıyaslamak için onları tekrar 4.70 Denklemi kullanarak (0–100) aralığına getirilmesi gerektiği doğaldır.

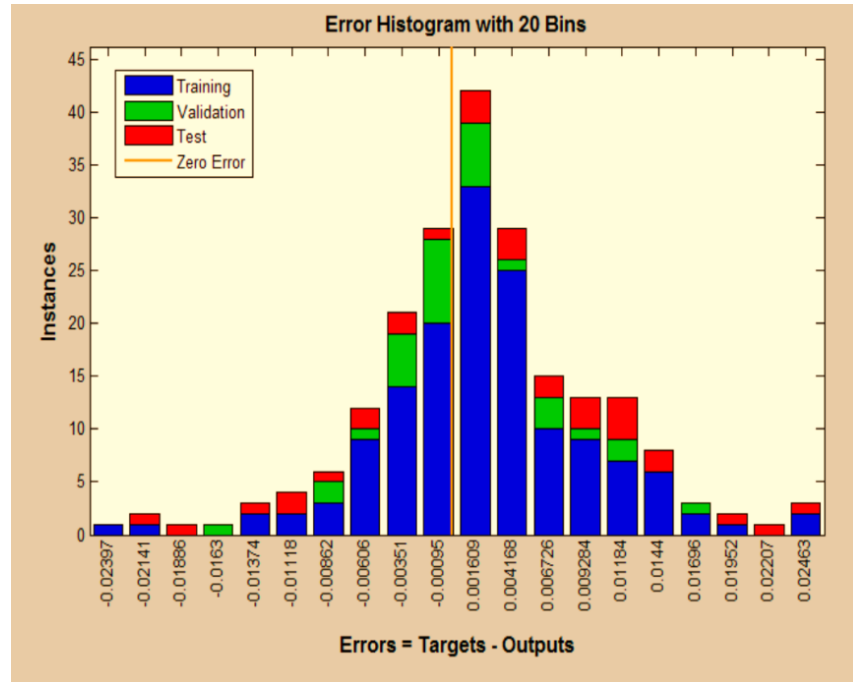
Çizelge 4.20. Fotokatalitik ozonlama prosesiyle SİP bozunma sonuçlarının modellenmesinde kullanılan değişkenlerin sınır aralıkları

Değişken	Aralık
Giriş Katmanı	–
Süre (dk)	0–30
Ozon gazı akış hızı ($L\ saat^{-1}$)	1–6
Katalizör miktarı ($g\ L^{-1}$)	0.005–0.08
Başlangıç SİP konsantrasyonu ($mg\ L^{-1}$)	5–25
Başlangıç pH’ı	3–11
Çıkış Katmanı	–
SİP bozunma verimi (%)	0–100

Ayrıca, eğitimlerin sayısı hata geri yayılımı çerçevesinde en muhtemel ağırlıkları bulmak için kullanıldı ve seçilen son ağ yapısı daha sonra 15 tekrar için çalışıldı. Şekil 4.38’de görüldüğü gibi, MSE eğitim, validasyon ve test verileri için 15 tekrar için de minimum değerdedir. Şekil 4.39’da veri serilerinin hata histogramı görülebilir.

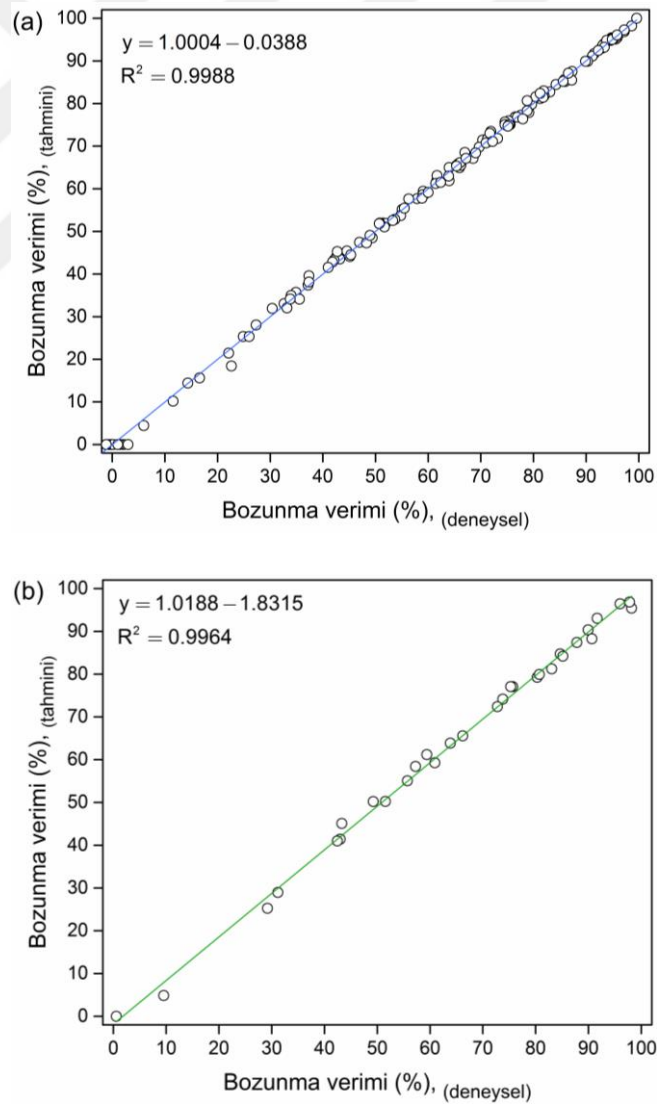


Şekil 4.38. Eğitim, validasyon ve test veri setleri için farklı periyot sayılarına karşı SİP'in % bozunma veriminin tahmininde MSE gelişimi

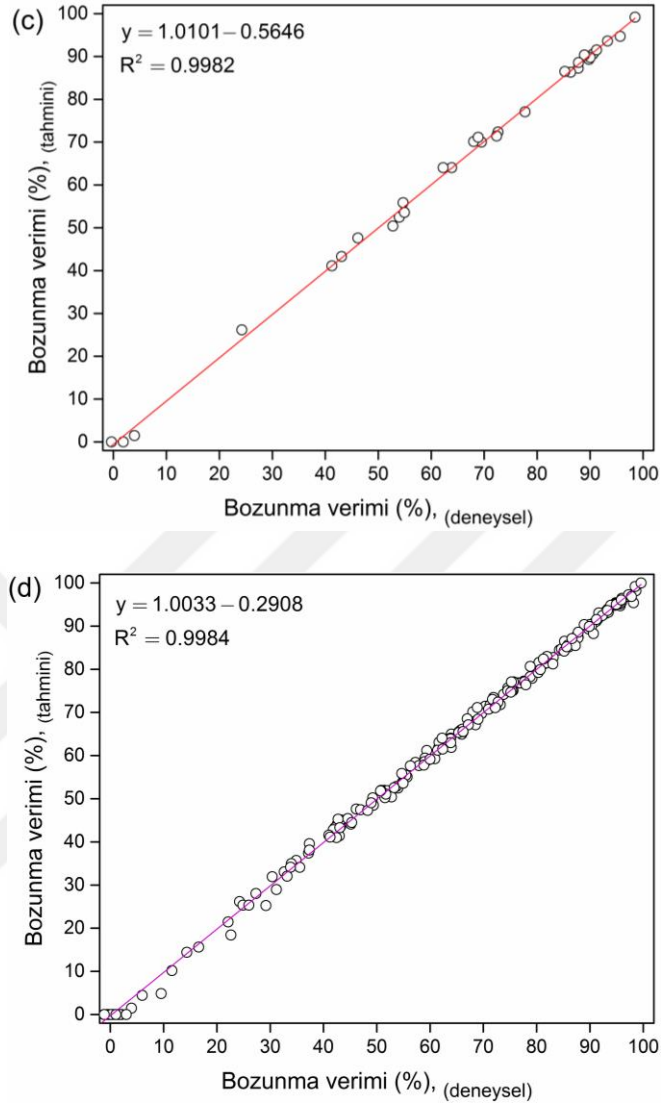


Şekil 4.39. Eğitim, validasyon ve test veri setleri için kalan hataların sıklığını temsil ANN çıkışının hata histogramı

4.40 a'dan 4.40 d'ye kadar şekiller sırasıyla, sinir ağı modelinden çıkış değişkenini değerleri (çıkarılma verimi) ve ağı eğitilme serisi, değerlendirme serisi, test serisi ve verilerin genel serilerinden elde edilen değerleri arasındaki karşılaştırmayı göstermektedirler. Görüldüğü gibi sonuçlar arasında çok iyi bir uyum vardır ve lineer bağlılık katsayısı ağı eğitilme serisi, değerlendirme serisi, test serisi ve verilerin genel serileri için sırasıyla, 0.9988, 0.9964, 0.9982 ve 0.9984 değerindedir. Elde edilen sonuçlara göre 5:11:1 topolojiyle geliştirilmiş yapay sinir ağı modelinin deneysel sonuçları uygun bir dikkat ve doğrulukla modelleyebildiği ve bu modelin başka koşullarda da çıkış değişkeninin tahmini için kullanılabileceğinin sonucunu çıkarabiliriz.



Şekil 4.40. (devam)



Şekil 4.40. Bozunma veriminin deneysel sonuçları ile ANN modelinden elde edilen sonuçlarının karşılaştırması (a) eğitime serisi, (b) validasyon serisi, (c) test serisi ve (d) toplam seri

4.6. Fotokatalitik ozonlama prosesi ile MET, SİP ve APAP ilaç karışımlarının bozundurulması: Eş zamanlı ölçüm, modelleme ve bozunma prosesinin optimizasyonu

İlaç sektörü ve ilaçta kullanılan maddelerin kullanıldığı diğer sektörlerin atıkları genellikle sadece tek bir ilaç maddesi içermemektedir ve onlarda sürekli farklı birkaç ilaç maddesinden oluşan karışım bulunmaktadır. Bu nedenle, sulu çözeltilerden kirletici

karışımlarını uzaklaştırmak amacıyla kullanılan bir bozundurma prosesinin performansını incelemek çok büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle bu araştırma çalışmasının üçüncü aşamasında MET, SİP ve APAP maddelerinin karışımını uzaklaştırmada kullanılan fotokatalitik ozonlama prosesinin etkisini değerlendirmek için CCD yöntemiyle bir deney tasarımı yapılmıştır ve bunun sonucunda Design Expert (versiyon 10.0.1) yazılımı tarafından 47 deney belirlenmiştir. Bu deneyler Çizelge 3.9'da verilen çizelgedeki gibi uygulanmışlardır.

Daha önce de değindiğimiz gibi, ilaç maddelerinin her birinin bozunma performansını inceleyebilmek için ilaç maddesinin konsantrasyonunu ölçen güvenilir bir yöntem ihtiyacı duyulmaktadır. İOP ile organik kirletici maddelerin bozundurulmasının incelenmesinde; çözeltinin özel bir dalga boyundaki ışını absorplama miktarının kaydedilmesinden ibaret olan tek değişkenli kalibrasyon yöntemi, organik maddenin konsantrasyonunu belirlemek için kullanılan en yaygın yöntemdir. Tek kirletici madde içeren çözeltilerde bu yöntemin kullanımı kolay ve etkilidir ve rahatlıkla kirletici maddenin konsantrasyonu belirlenebilmektedir. Ancak, birkaç kirletici madde içeren çözeltilerde ise absorpsiyon spektrumlarının üst üste gelmelerinden dolayı tek değişkenli kalibrasyon yöntemiyle çözeltide bulunan bütün türlerin aynı anda ölçülmeleri mümkün değildir. Öyle ki; şekilde de görüldüğü gibi MET, SİP ve APAP kirletici maddelerinin karışımının absorpsiyon spektrumlarında tepe noktaları üst üste gelmektedir (Şekil 3.3) ve bu nedenle bu maddelerin bu şekildeki çizgilerle tek değişkenli kalibrasyon yöntemiyle ölçülmeleri mümkün değildir. Bundan dolayı bu araştırma çalışmasında çok değişkenli PLS yöntemi kullanılmıştır.

4.6.1. Fotokatalitik ozonlama prosesi ile kirletici ilaç maddelerinin karışımlarını eş zamanlı ölçme amacıyla PLS analiz yönteminin kullanılması

Kimyasal bileşiklerde eş zamanlı ölçüm yapılmasının ilk aşaması; üçlü karışımlar için bir kalibrasyon matrisi elde etmektir. Bu amaçla her biri üç tip içeren 72 adet çözelti oluşturuldu. Karışımların konsantrasyonu daha önce incelenen lineer konsantrasyon

sınırı aralığında rastgele seçildi. Bu çözeltiler iki seri kalibrasyon (45 numune) ve validasyon (27 numune) gruplarına ayrıldılar.

Ana faktör sayılarının seçilmesi, PLS modelleme yöntemindeki en önemli bölümlerden biridir. Bu seçim çapraz doğrulama yöntemi esasına göre (1.25.2 bölümünde detaylı olarak açıklandı) yapıldı. Bu yöntemde kalibrasyon serilerinin sayılarına göre model yapılmaktadır ve her seferinde kalibrasyon serisinin numunelerinden biri matristen çıkarılıp model serisinin kalan elemanlarıyla oluşturulmaktadır. Model kullanılarak çıkarılan numune, tahmin edilip ardından tahminden kaynaklanan hata hesaplanır. Bu işlem seri elemanlarının tamamının en az bir kere çıkarılmalarına kadar devam eder. İşlemin sonunda modelin toplam tahmin hatası kullanılan faktör sayısına göre bir şekilde çizilir. Elde edilen şekilden birinci bölümde belirtilen yöntemlerden uygun bir sayı seçilebilmektedir. Optimum faktör sayısını seçmenin en önemli kriterlerinden biri; en düşük hataya sahip olan faktörü seçmektir. Elde edilen PRESS değerlerine göre; MET, SİP ve APAP için sırasıyla, 3, 3 ve 3 faktörleri seçildi. Ayrıca, seçilen optimum faktörlerin sayısına göre de doğrulama serisinin konsantrasyonları da bu modeller yardımıyla ve hata oranı da her tip için ayrı olarak hesaplandı. Bu sonuçlar Çizelge 4.21’de verildi.

Çizelge 4.21. Çapraz doğrulama yöntemiyle elde edilen istatistiksel parametreler

İlaç maddesi	REP ^a (%)	R ^{2b}	PRESS ^c	ONF ^d
MET	5.2491e + 000	9.9318e-001	1.8996e + 001	3
SİP	6.2073e + 000	9.9046e-001	2.6565e + 001	3
APAP	1.8350e + 000	9.9798e-001	1.7341e + 001	3

^aOptimum faktör sayısı

^b Korelasyon katsayısının karesi

^cTahminde kalıntı hataların karelerinin toplamı

^dTahmini bağıl hata

Bu sonuçlar PLS yönteminin bilinmeyen seriyle ilgili karışımlardaki kirleticilerin teker teker ve eş zamanlı olarak ölçülmeleri için kullanılabileceğini doğrulamıştır. Çizelge 3.9’a göre uygulanan 47 deneyin sonuçları da (bilinmeyen seri olarak tanınmaktadır) PLS yönteminden yararlanarak analiz edildi ve üç karışımın konsantrasyon profilleri

başarıyla elde edildi. Ancak, PLS gibi çok değişkenli birinci derece kalibrasyonunun birkaç analitin eş zamanlı olarak ölçülmesinde kullanılabilmesi için kalibrasyon serisinin kimyasal matrisi ve bilinmeyen serinin özelliklerinin benzer olması gerektiğini belirtmemiz gerekir. Başka bir deyişle eğer, bozunma prosesi esnasında bilinmeyen serisinde spektrum ara sınırı oluşursa PLS yöntemi eş zamanlı ölçüm için kullanılamaz ve MCR–ALS gibi çok değişkenli ikinci derece kalibrasyon yöntemlerinin kullanılması gerekecektir. Kalibrasyon ve bilinmeyen serilerinin kimyasal matrislerinin benzerliklerini incelemek için genişletilmiş matris yöntemi (Augmentation of matrices) kullanıldı. Bu amaçla 45 standart çözeltinin absorpsiyon spektrumunu içeren kalibrasyon serisinin matrisi ($D_{\text{kalibrasyon}}$) ve 47 deneysel çözeltinin absorpsiyon spektrumunu içeren bilinmeyen serisinin matrisi ($D_{\text{bilinmeyen}}$) sütun doğrultusunda birleştirilip ve D_{aug} adında yeni bir matris oluşturuldu. Bu aşamada matrislerin genişletilmelerinden sonra D_{aug} matrisindeki türlerin sayılarını belirlemeye geçilmiştir. Tür sayılarını incelemek genellikle tekil değerlerin (Singular values), logaritmalarının her bir özgün değer bir sonraki özgün değere göre (eigen value) büyüklüğünün kıyaslanmasıyla mümkündür ve bu çalışmada da türlerin sayısını belirlemek amacıyla tekil ve özgün değerler incelenmiştir. D_{aug} matrisi için 3 faktörden sonra özgün değer değişiminin çok küçük ve önemsiz olmasından dolayı, sistemde mevcut olan türlerin sayısı 3 olarak belirlendi. Bu durumda kalibrasyon ve bilinmeyen matrislerinin kimyasal özelliklerinin aynı olduğu doğrulandı ve böylece PLS yöntemi de başarıyla kirlotici maddelerin karışımında ölçme işlemi için kullanılabilirdi.

4.6.2. MET, SİP ve APAP kirlotici ilaç madde karışımlarının RSM kullanılarak bozundurma prosesinin modellenmesi

Design Expert (version 10.0.1) yazılımıyla önerilen deneylerin tamamlanmasından sonra (Çizelge 3.9), PLS–1 yöntemiyle her üç ilaç maddesinin konsantrasyon profilleri veri matrisinin karışımından çıkarıldı ve ardından elde edilen veriler yazılım tarafından işlendi ve her üç ilaç maddesinin yoğunluğu, ozonun çözeltiye giriş akış hızı ve prosesin gerçekleştirilmesi gibi operasyonel parametrelerin fotokatalitik ozonlama yöntemiyle ilaçların bozunma oranına etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, 3.17

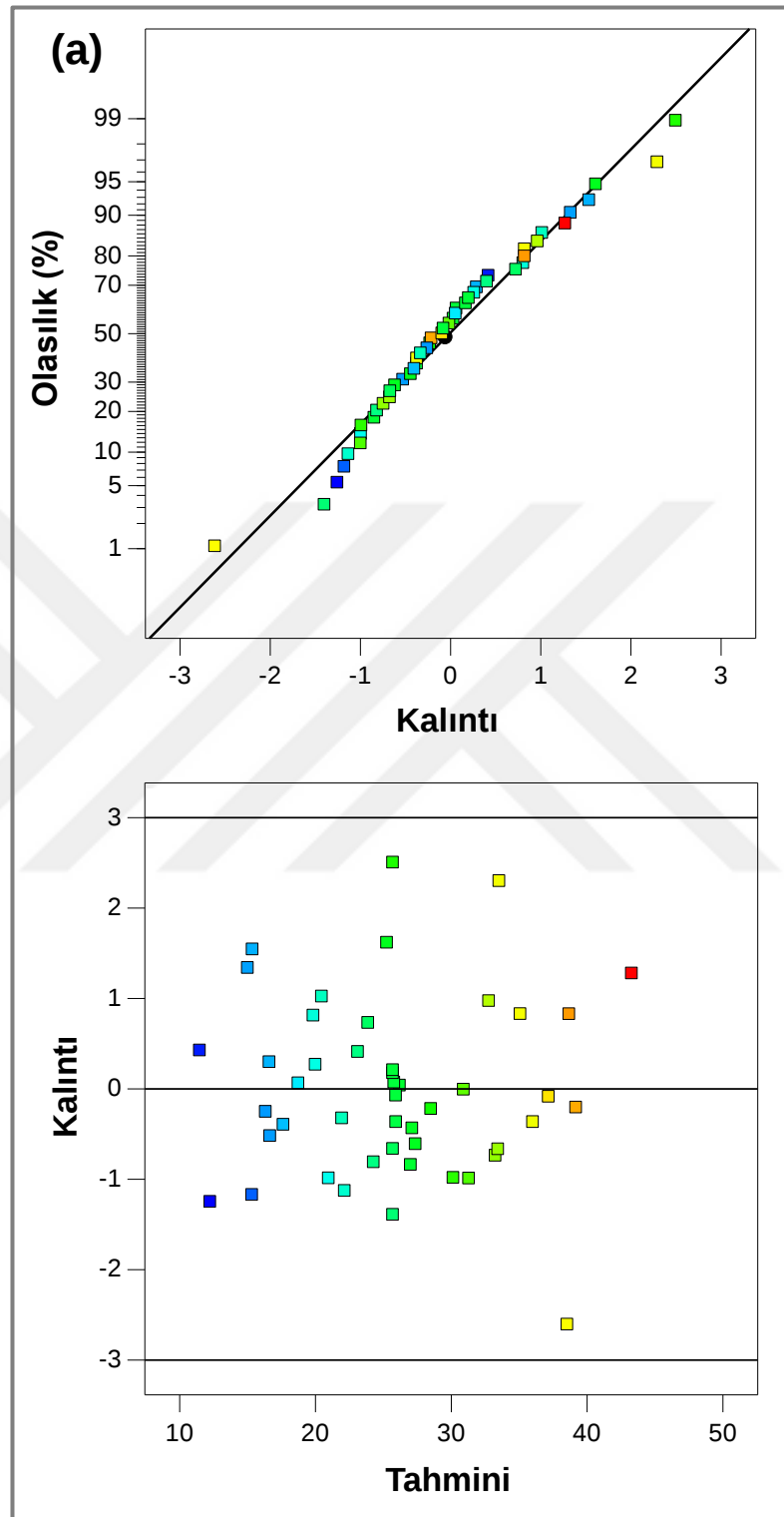
Denkleminin katsayıları yazılım yardımıyla elde edilmiş ve ilaç maddelerinin her biri için cevap değişkeni ve bağımsız değişkenleri arasında aşağıdaki ikinci derecede denklem elde edildi. 4.72–4.74 Denklemleriyle parametreler analitik varyans analiziyle (ANOVA) %95 güvenilirlik oranında ve $P < 0.05$ değerinde elde edildiklerini belirtmemiz gerekir.

$$\text{MET: } Y = 25.7299 + 1.9895x_1 - 2.8249x_2 - 1.3439x_3 + 3.9518x_4 + 5.7951x_5 - 0.8464x_1x_4 + 0.6678x_1x_5 - 0.6031x_2x_3 - 1.0919x_3x_5 - 1.3496x_1^2 + 0.7272x_3^2 \quad (4.72)$$

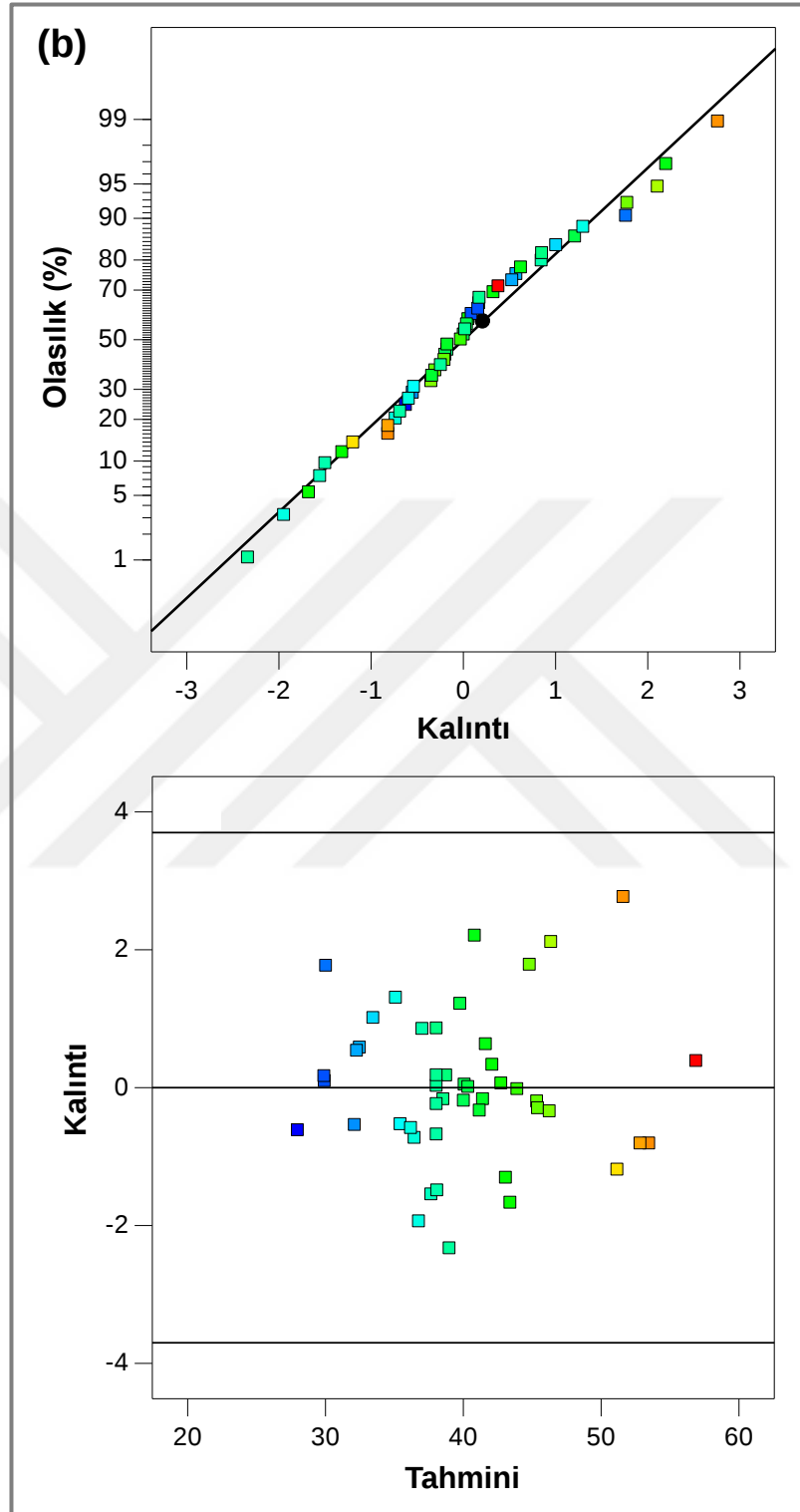
$$\text{SİP: } Y = 38.0842 - 1.8436x_1 - 0.7509x_2 - 1.8774x_3 + 2.8195x_4 + 4.4283x_5 - 1.1646x_1x_2 - 0.6132x_1x_3 - 0.8364x_1x_4 + 0.5881x_1x_5 - 0.4811x_2x_3 + 0.7731x_2x_5 - 1.8885x_3x_4 - 2.1092x_3x_5 + 1.1560x_1^2 - 0.3646x_2^2 + 1.1120x_3^2 - 0.6288x_4^2 + 1.0656x_5^2 \quad (4.73)$$

$$\text{APAP: } Y = 20.8710 - 0.9121x_1 - 3.5312x_2 + 2.8310x_3 + 3.2661x_4 + 5.4629x_5 - 0.8806x_1x_3 + 1.1642x_1x_5 - 1.0844x_2x_3 - 1.1259x_2x_5 + 0.5146x_1^2 + 1.3704x_2^2 - 0.7613x_3^2 \quad (4.74)$$

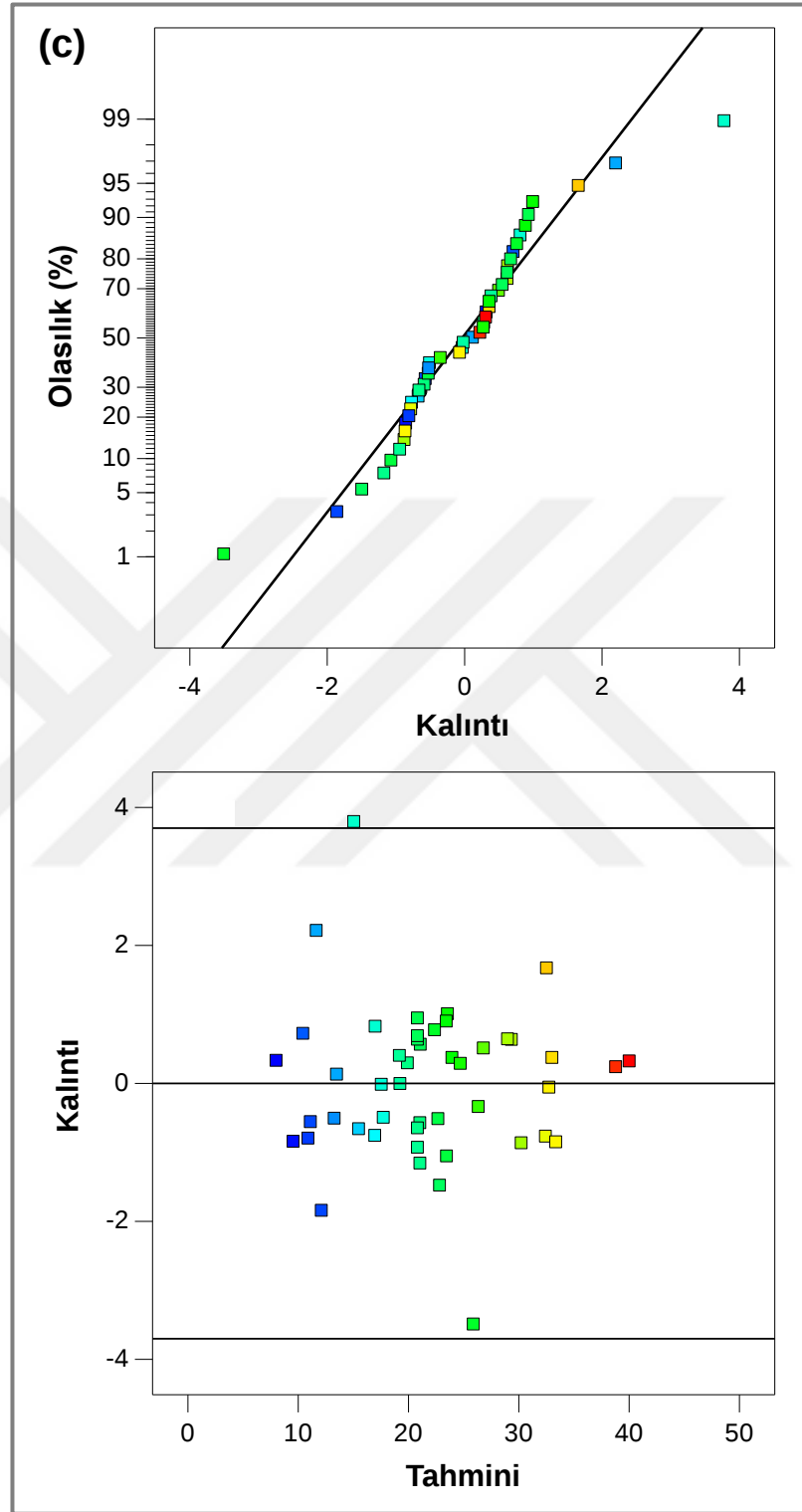
Önceki bölümde de belirtildiği gibi Y cevap değişkeni (bozunma verimi) ve X_i değişkenlerin deneysel düzeyleridir. Çizelge 4.22 deneysel sonuçlar ve yukarıdaki denklemlerden elde edilen sonuçları göstermektedir. Şekil 4.41 a'dan 4.41'e kadar her üç ilaç maddesi için modelden elde edilen normal dağılım eğrilerini göstermektedir. Normal dağılım eğrisinin lineer olması modelin uygunluğunu gösterir. Ayrıca, tahmin edilen değerlere karşı kalıntı değerler de normal ve rastgele dağılımı gösterir. Bu sonuçlara göre; elde edilen modelin deneysel sonuçları kabul edilebilir bir dikkat ve doğruluk oranıyla modellenip ve çıkış değişkenini tahmin etme amacıyla başka koşullarda kullanılabileceği sonucuna ulaşabiliriz.



Şekil 4.41. (devam)

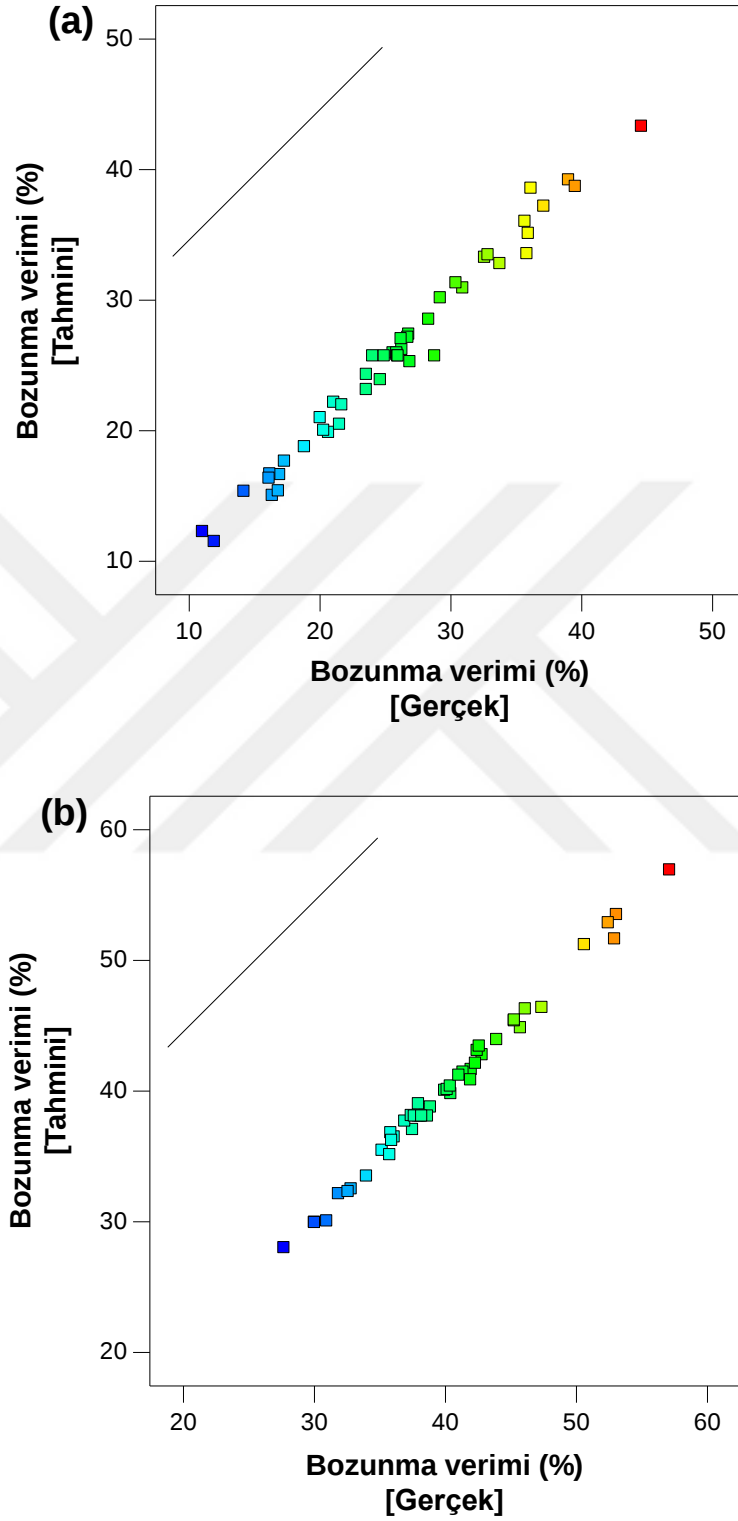


Şekil 4.41. (devam)

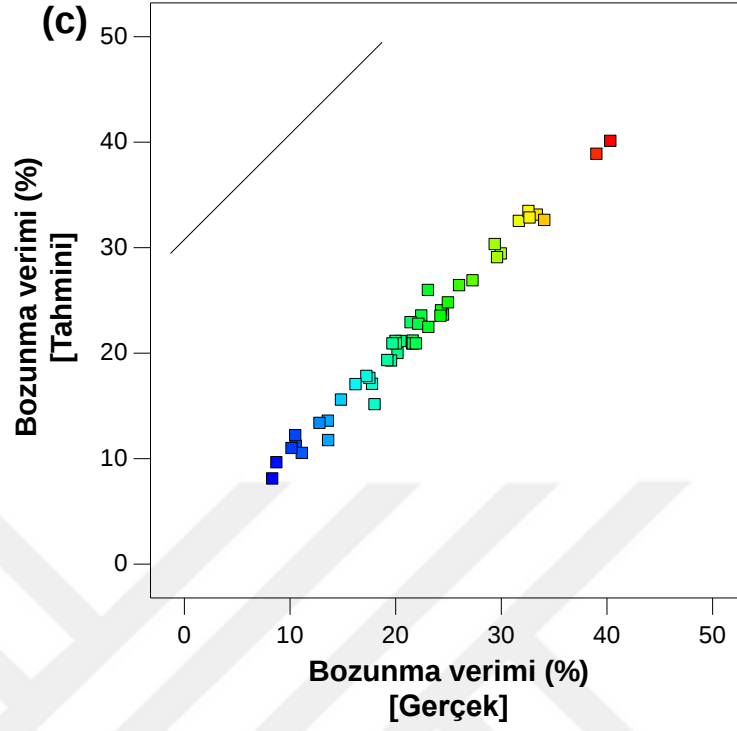


Şekil 4.41. (a) MET, (b) SİP ve (c) APAP için modelin normal dağılım eğrileri ve kalıntı değerleri

Modelin önemini doğrulamak ve Çizelge 4.23’de verilen sonuçların doğruluğunu göstermek için ANOVA testi uygulandı. Regresyon model analizi için ANOVA işlemi kullanıldı. Bu nedenle $p = 0.05$ anlam düzeyi ve farklı serbestlik dereceleriyle Fischer testi yapıldı (Hassani *et al.* 2014a; Kıranşan *et al.* 2014). Modelin güvenilirliği durumunda, F değerinin F ’nin tablodaki değerinden daha yüksek olduğu tahmin edilebilir. Buna göre hesaplanan değer (F_C) ile Fischer testinin tablo haline getirilmiş (F_T) değeri arasında bir karşılaştırılma yapıldı. MET, SİP ve APAP modelleri için elde edilen F_C değerleri (sırasıyla, 74.21, 185.66 ve 78.86) F_T değerinden ($p = 0.05$ ’te 2.352) anlamlı ölçüde yüksektir. Bu sonuçlar modelin uygunluğunu göstermektedir (bkz. Çizelge 4.23). Modelin deneysel verileri tam olarak tanımlayıp tanımlamadığını belirlemek için farklı regresyon katsayıları (R^2) incelendi. Bu çalışmada R^2 değerleri MET, SİP ve APAP için sırasıyla, 0.982, 0.993 ve 0.983 olarak elde edildi. MET, SİP ve APAP’ın bozunma verimindeki % 98.20, %99.3 ve %98.30’luk değişimi ortaya koyan bu sayılar bağımsız değişkenlerle (X_1 , X_2 , X_3 , X_4 ve X_5) ilgili olabilirler. Şekil 4.42’de MET, SİP ve APAP’ın deneysel bozunma verimine karşı tahmini bozunma veriminin eğrileri görülmektedir. Veriler, tahmin edilen ve deneysel bozunma verimleri arasında çok iyi bir uyumun olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Ayrıca, düzeltilmiş regresyon katsayısı değerleri (4.72–4.74 Denklemleri için sırasıyla, 0.969, 0.987 ve 0.971) oldukça yüksek olup modelin anlamlı seviyelere ulaştığını göstermektedir. t -testi dağılımı ve onların karşılık gelen değerleri Çizelge 4.24’te verilmiştir. Her bir katsayının önemi ve cevap üzerine karşılık gelen etkileşim etkisi anahtar operasyon parametrelerinden dikkate değer ölçüde etkilenmektedir.



Şekil 4.42. (devam)



Şekil 4.42. CCD modelini kullanarak tahmini değerlerle deneysel ilaç bozunma sonuçlarının karşılaştırması. (a) MET, (b) SİP ve (c) APAP

Çizelge 4.22. Cevap fonksiyonunun değeri ve 5–faktörlü CCD matrisi

Deney	[MET] ₀ (mg L ⁻¹)	[SİP] ₀ (mg L ⁻¹)	[APAP] ₀ (mg L ⁻¹)	Ozon gazı akış hızı (L saat ⁻¹)	Süre (dk)	Bozunma verimi (%)					
						Deneysel			Tahmin edilen		
						MET	SİP	APAP	MET	SİP	APAP
1	-1	+1	-1	+1	-1	21.05	42.43	17.29	22.17	43.10	17.78
2	0	0	0	-2	0	17.29	30.01	12.85	17.66	29.93	13.32
3	0	0	0	0	0	25.98	37.64	21.68	25.72	38.08	20.87
4	-1	-1	-1	-1	-1	16.36	31.85	13.68	15.03	32.14	11.69
5	0	0	0	0	0	25.94	38.10	21.62	25.72	38.08	20.87
6	-1	-1	+1	+1	+1	35.92	43.92	40.38	35.11	43.93	40.07
7	0	0	-2	0	0	30.40	46.11	10.55	31.32	46.28	12.16
8	+1	-1	-1	+1	+1	44.58	52.44	34.12	43.31	52.87	32.57
9	-1	-1	-1	+1	+1	39.00	53.07	29.44	39.20	53.50	30.28
10	+1	+1	+1	+1	+1	29.20	36.90	23.12	30.17	37.69	25.93
11	+1	+1	-1	-1	-1	16.92	27.68	8.38	16.63	28.00	8.06
12	+2	0	0	0	0	23.55	37.95	20.05	24.31	39.02	21.10
13	-1	+1	-1	-1	-1	11.03	32.58	11.18	12.27	32.30	10.48
14	-1	+1	+1	+1	-1	20.29	39.95	21.48	20.03	40.05	22.87
15	-1	+1	+1	+1	+1	26.21	45.27	29.66	27.04	45.43	29.04
16	0	+1	0	+2	0	32.84	41.03	26.07	33.47	41.20	26.39
17	+1	-1	-1	-1	-1	20.66	32.81	10.61	19.86	32.50	11.16
18	0	0	0	0	+2	36.13	50.61	32.74	38.56	51.20	32.79
19	+1	+1	+1	-1	-1	14.19	30.95	8.78	15.35	30.06	9.60
20	0	0	0	0	0	24.92	38.63	19.76	25.72	38.08	20.87
21	+1	+1	+1	-1	+1	26.88	37.50	21.68	25.28	37.05	21.13
22	22	-1	-1	+1	-1	-1	16.16	38.48	20.53	16.68	38.57
23	23	+1	+1	-1	-1	+1	30.92	42.59	19.63	30.92	43.43

Çizelge 4.22. (Devam)

Deney	[MET] ₀ (mg L ⁻¹)	[SİP] ₀ (mg L ⁻¹)	[APAP] ₀ (mg L ⁻¹)	Ozon gazı akış hızı (L saat ⁻¹)	Süre (dk)	Bozunma verimi (%)					
						Deneyssel			Tahmin edilen		
						MET	SİP	APAP	MET	SİP	APAP
24	-1	-1	-1	-1	+1	28.31	42.30	22.21	28.53	42.12	22.72
25	-1	+1	-1	-1	+1	24.61	45.27	16.26	23.89	45.37	17.00
26	0	0	0	0	0	24.03	38.20	21.98	25.72	38.08	20.87
27	+1	+1	+1	+1	-1	21.50	30.01	18.07	20.49	29.96	15.10
28	+1	-1	-1	+1	-1	26.79	40.42	17.58	27.39	39.79	17.60
29	+1	+1	-1	+1	+1	37.11	52.92	24.36	37.19	51.63	24.00
30	-1	-1	-1	+1	-1	25.59	42.80	20.24	25.95	42.77	19.96
31	0	0	0	0	-2	16.82	33.98	10.21	15.38	33.49	10.94
32	0	0	+2	0	0	25.88	38.86	24.30	25.95	38.77	23.48
33	-1	-1	+1	-1	+1	25.88	40.14	31.72	25.81	40.11	32.47
34	+1	-1	-1	-1	+1	35.67	45.74	27.34	36.03	44.84	26.84
35	-1	-1	+1	+1	-1	26.26	41.98	30.01	26.22	41.65	29.39
36	+1	-1	+1	-1	+1	33.76	40.38	33.43	32.80	40.38	33.07
37	-1	+1	-1	+1	+1	35.82	57.12	24.55	33.55	56.92	23.59
38	+1	+1	-1	+1	-1	23.55	35.18	13.65	23.14	35.46	13.53
39	+1	-1	+1	-1	-1	20.02	36.09	17.83	20.99	36.48	17.03
40	0	+2	0	0	0	21.67	35.76	19.28	21.97	35.12	19.29
41	+1	-1	+1	+1	+1	39.52	41.93	39.07	38.70	40.85	38.84
42	+1	-1	+1	+1	-1	26.72	35.90	22.49	27.15	36.21	23.51
43	0	0	0	0	0	28.77	37.92	20.08	25.72	38.08	20.87
44	-2	0	0	0	0	16.11	47.37	25.01	16.35	46.39	24.75
45	0	-2	0	0	0	32.58	37.40	32.63	33.27	38.12	33.41
46	-1	+1	+1	-1	-1	11.92	35.84	14.89	11.50	36.80	15.54
47	-1	+1	+1	-1	+1	18.82	41.35	23.16	18.76	41.44	22.42

Çizelge 4.23. CCD den bozunma veriminin uygunluğu için ANOVA

Değişimlerin kaynağı	Regresyon			Kalıntı			Toplam		
	MET	SİP	APAP	MET	SİP	APAP	MET	SİP	APAP
Karelerin toplamı	2704.26	1899.33	2724.95	47.38	13.30	44.92	2751.64	1912.631	2769.87
Kare ortalaması	135.21	94.96	136.25	1.82	0.512	1.73			
Serbestlik derecesi	20	20	20	26	26	26	46	46	46
F-değeri	74.21	185.66	78.86						
P-değeri	<0.0001	0.000	0.000						

MET: $R^2 = 0.982$, $\text{Adj-}R^2 = 0.969$

SİP: $R^2 = 0.993$, $\text{Adj-}R^2 = 0.987$

APAP: $R^2 = 0.983$, $\text{Adj-}R^2 = 0.971$

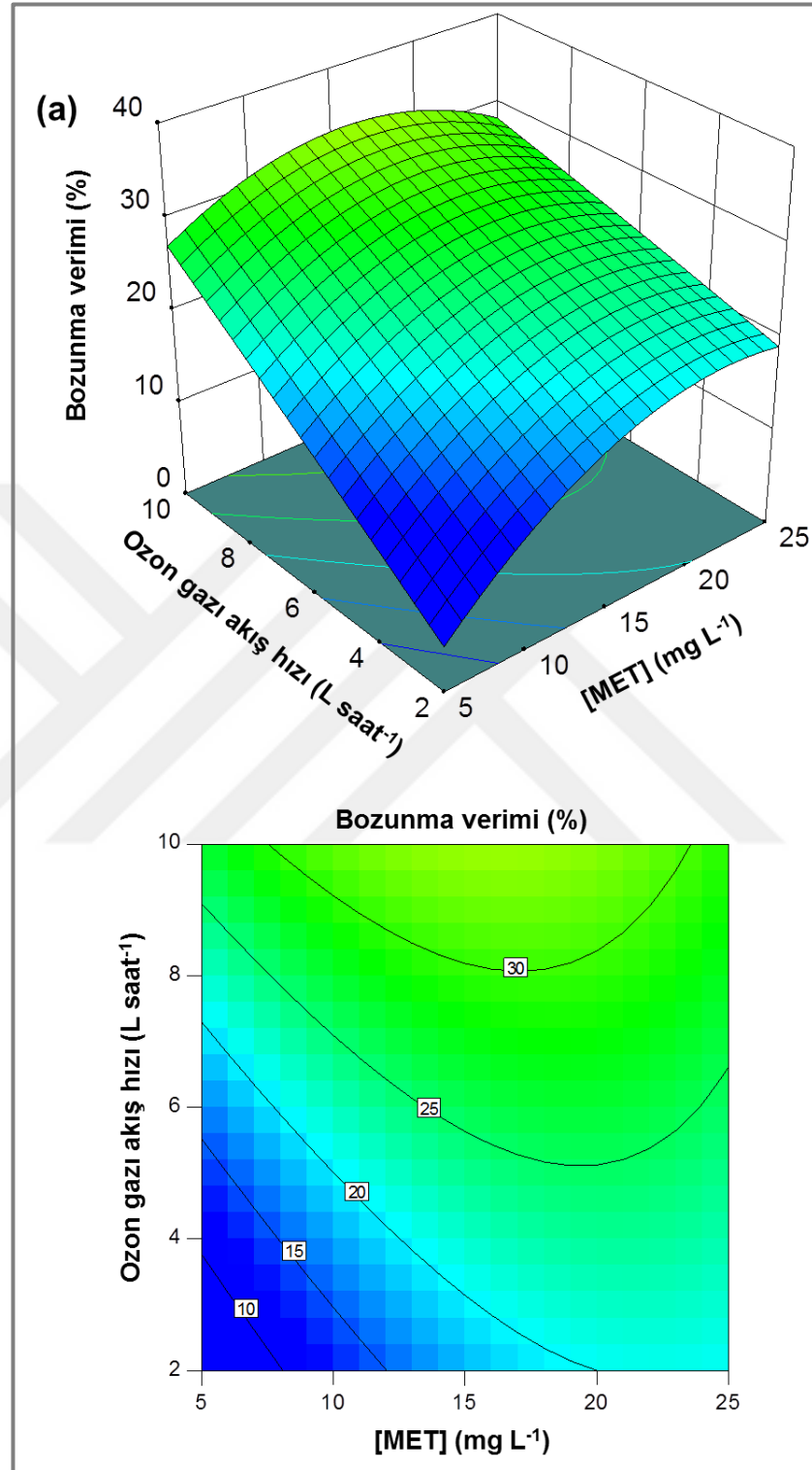
Çizelge 4.24. CCD deneylerinden elde edilen t ve P değerlerine karşılık gelen tahmini regresyon katsayıları

Katsayı	Parametre tahmini			t-değeri			P-değeri		
	MET	SİP	APAP	MET	SİP	APAP	MET	SİP	APAP
b ₀	25.7299	38.0842	20.8710	44.020	122.976	36.670	0.000	0.000	0.000
b ₁	1.9895	-1.8436	-0.9121	9.321	-16.303	-4.389	0.000	0.000	0.000
b ₂	-2.8249	-0.7509	-3.5312	-13.235	-6.641	-16.991	0.000	0.000	0.000
b ₃	-1.3439	-1.8774	2.8310	-6.297	-16.602	13.622	0.000	0.000	0.000
b ₄	3.9518	2.8195	3.2661	18.515	24.933	15.715	0.000	0.000	0.000
b ₅	5.7951	4.4283	5.4629	27.152	39.160	26.286	0.000	0.000	0.000
b ₁₂	-0.1166	-1.1646	-0.4712	-0.489	-9.212	-2.028	0.629	0.000	0.053
b ₁₃	-0.1282	-0.6132	-0.8806	-0.537	-4.850	-3.790	0.596	0.000	0.001
b ₁₄	-0.8464	-0.8364	-0.4571	-3.547	-6.616	-1.967	0.002	0.000	0.060
b ₁₅	0.6678	-0.5881	1.1642	2.798	4.652	5.011	0.010	0.000	0.000
b ₂₃	-0.6031	-0.4811	-1.0844	-2.528	-3.805	-4.667	0.018	0.001	0.000
b ₂₄	-0.2544	0.0427	-0.2422	-1.066	0.338	-1.043	0.296	0.738	0.307
b ₂₅	-0.4684	0.7731	-1.1259	-1.963	6.115	-4.846	0.060	0.000	0.000
b ₃₄	-0.3443	-1.8885	0.0093	-1.443	-14.937	0.040	0.161	0.000	0.963
b ₃₅	-1.0919	-2.1092	0.0886	-4.576	-16.683	0.381	0.000	0.000	0.706
b ₄₅	-0.0613	0.1847	-0.1774	-0.257	1.461	-0.763	0.799	0.156	0.452
b ₁₁	-1.3496	1.1560	0.5146	-5.408	8.742	2.118	0.000	0.000	0.044
b ₂₂	0.4747	-0.3646	1.3704	1.902	-2.758	5.639	0.068	0.011	0.000
b ₃₃	0.7272	1.1120	-0.7613	2.914	8.410	-3.133	0.007	0.000	0.004
b ₄₄	-0.0403	-0.6288	-0.2529	0.162	-4.756	-1.041	0.873	0.000	0.308
b ₅₅	0.3122	1.0656	0.2504	1.251	8.059	1.030	0.222	0.000	0.312

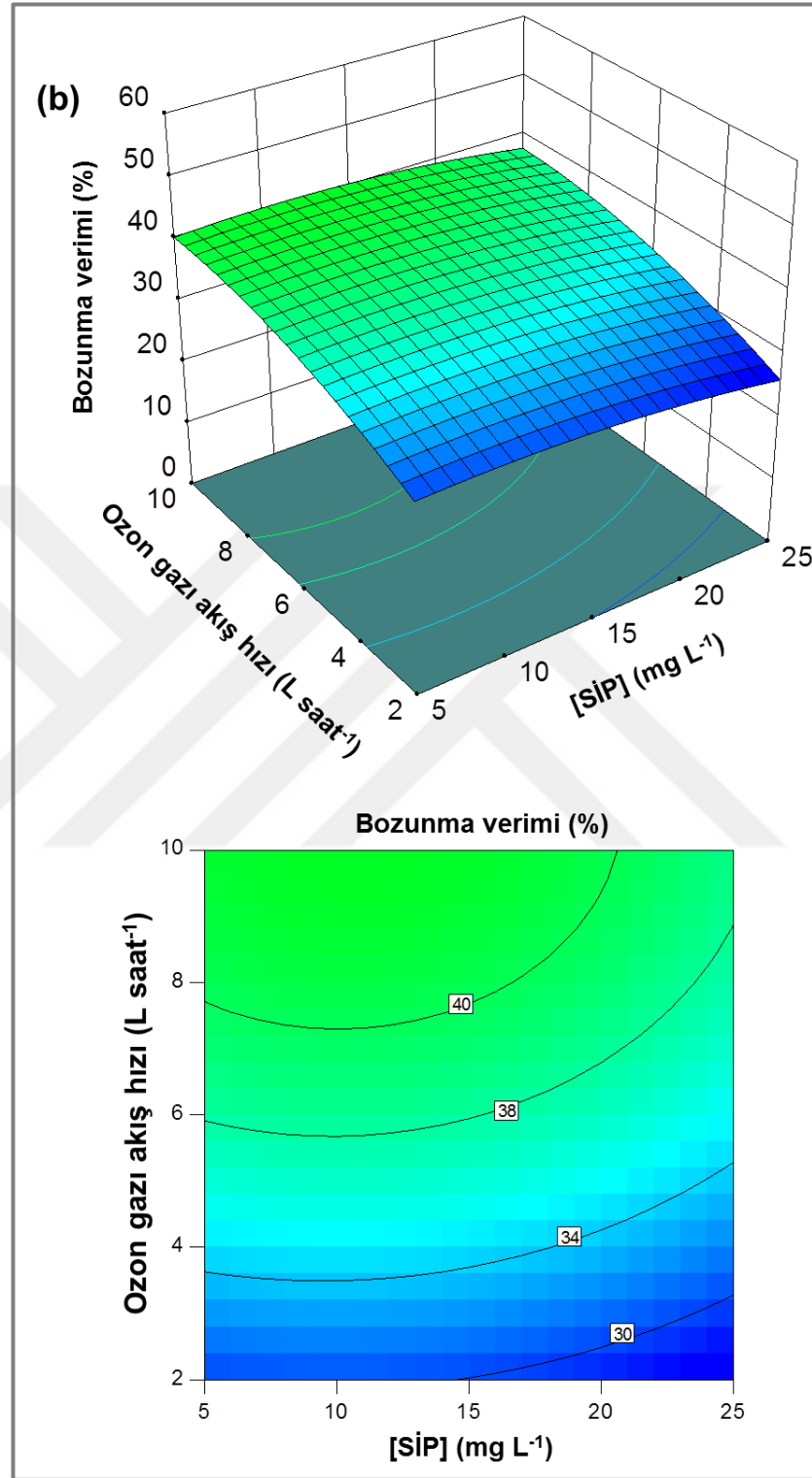
Bu bölümün devamında üç boyutlu şekiller ve kirleticinin başlangıç konsantrasyonu, sürecin uygulanma süresi ve çözeltiye giriş yapan ozon gazı akış hızı gibi operasyonel parametrelerin karışımındaki her bir kirleticinin bozundurulması üzerindeki etkisi incelenecektir.

4.6.3. Cevap yüzey eğrileri olarak operasyonel parametrelerin etkisi

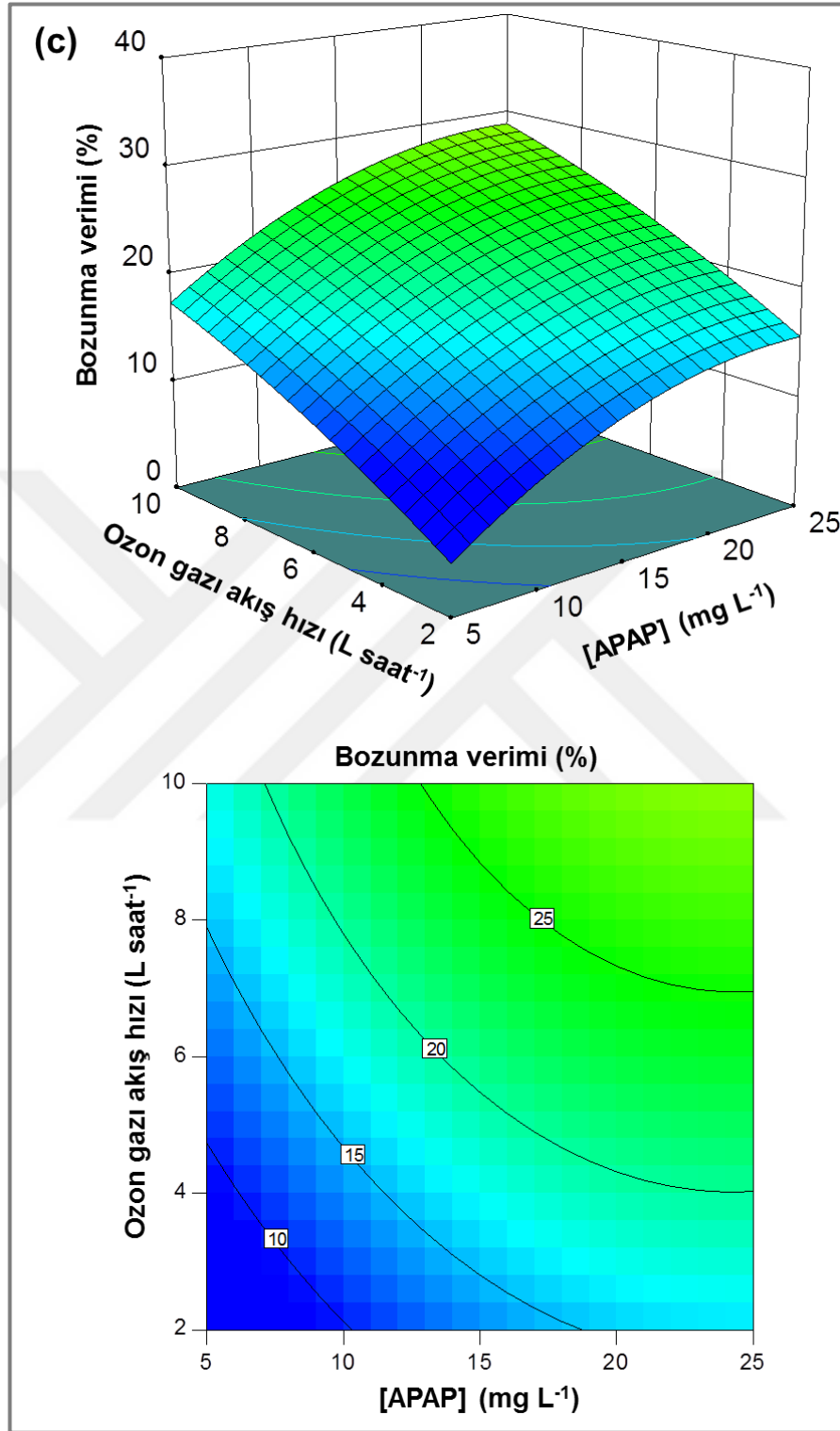
Cevaplar üzerine operasyonel parametrelerin etkisini incelemek için, üç boyutlu ve iki boyutlu eğriler, tahmin edilen cevaplar için polinomial model fonksiyonuna göre dizayn edildi. Kuadratik modelin yüzey ve kontur eğrileri Şekil 4.43'de ve Şekil 4.44'te görülmektedir. Görüldüğü gibi, üç değişken onların sıfır seviyesinde sabit tutulup diğer ikisi deneysel aralıklar içerisinde değiştirilmektedir. Şekil 4.43 a, b ve c'de 9 dk'lık reaksiyon süresi sabit tutularak üç ilaç ve ozon gazı akış hızlarının her biri için başlangıç ilaç konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak cevap yüzey ve kontur eğrileri görülmektedir. Şekil 4.43 a, b ve c'de başlangıç ilaç konsantrasyonları arttıkça üç ilacın bozunma etkinliklerinin arttığını ortaya koymaktadır. Bu artma, düşük ozon akış hızlarında da görülmekte, ozon gazı akış hızının 2–10 L saat⁻¹ aralığında bozunma verimi iyileşmektedir. Benzer davranış, kirleticinin başlangıç konsantrasyonundaki artışın oksidasyon hızlarında artmayla sonuçlandığını gösteren diğer araştırmacılar tarafından da rapor edilmiştir (Beltrán *et al.* 2009a; Fathinia and Khataee 2015). Bu davranış birkaç faktöre atfedilebilir. Örneğin, ozon gazı akış hızının artması, sulu fazda ozonun kütle transferini sağlayan daha büyük bir yüzey alanını tetikleyebilir ve bu transfer ozonun sıvı faza hava–ozon baloncukları halinde kütle transfer hızının artmasına yol açan ozonun volumetrik kütle transfer katsayısındaki artışla birlikte yürür (Wang *et al.* 2011). Ayrıca, yüksek ozon gazı akış hızlarında, ilaç başlangıç konsantrasyonunun artması, oksitleyici türlerle daha fazla ilaç molekülünün temasını sağlayarak bozunma prosesinin veriminin artmasını sağlayabilir. İlaç bozunma verimi yüksek ilaç konsantrasyonlarında (25 mg L⁻¹) azalmadığı gibi, uygulanan yüksek ozon miktarlarının, reaksiyon ortamındaki yüksek ilaç konsantrasyonlarının bile oksitlenmesine yeterli olacak fazla miktarda •OH radikallerini meydana getirdiğini ortaya koymaktadır (Fathinia *et al.* 2015).



Şekil 4.43. (devam)



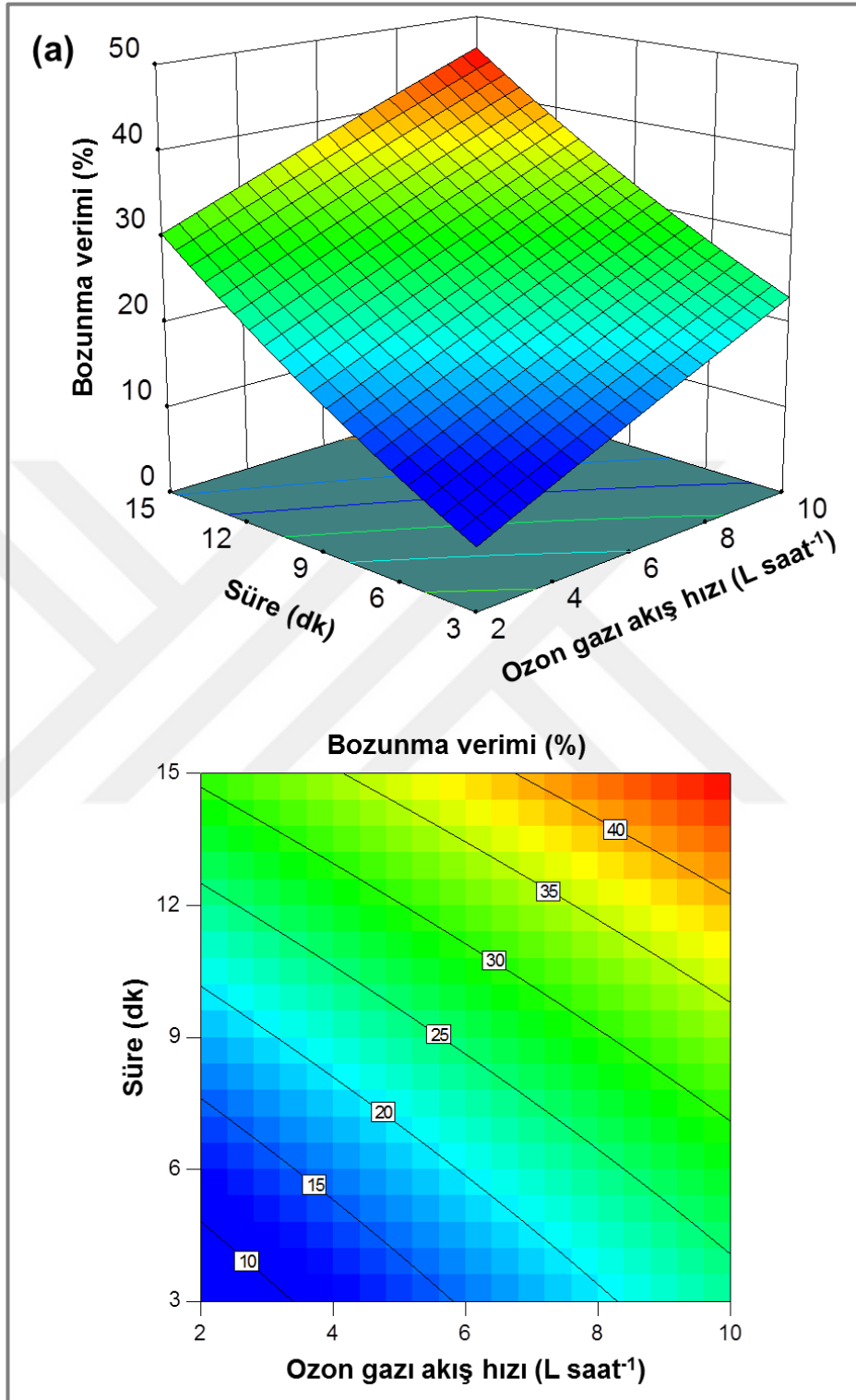
Şekil 4.43. (devam)



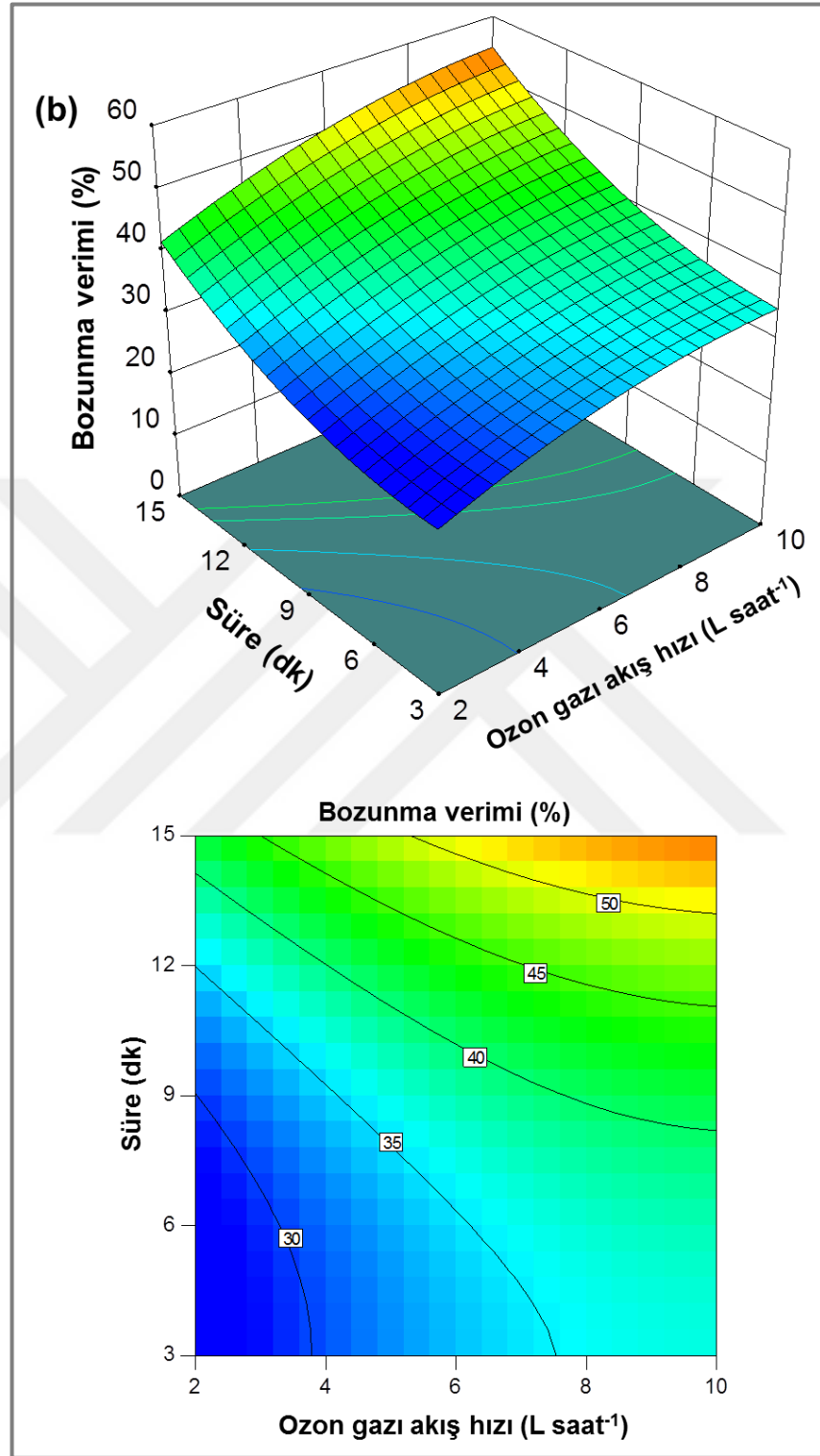
Şekil 4.43. İlaç başlangıç konsantrasyonu (mg L^{-1}) ve ozon gazı akış hızının (L saat^{-1}) bir fonksiyonu olarak % bozunma verimi için üç boyutlu cevap yüzeyi grafikleri ve iki boyutlu kontur eğrilerinin çizimleri (a) MET, (b) SİP ve (c) APAP

4.6.4. Ozon gazı akış hızı ve reaksiyon süresinin etkileşimsel sonuçları

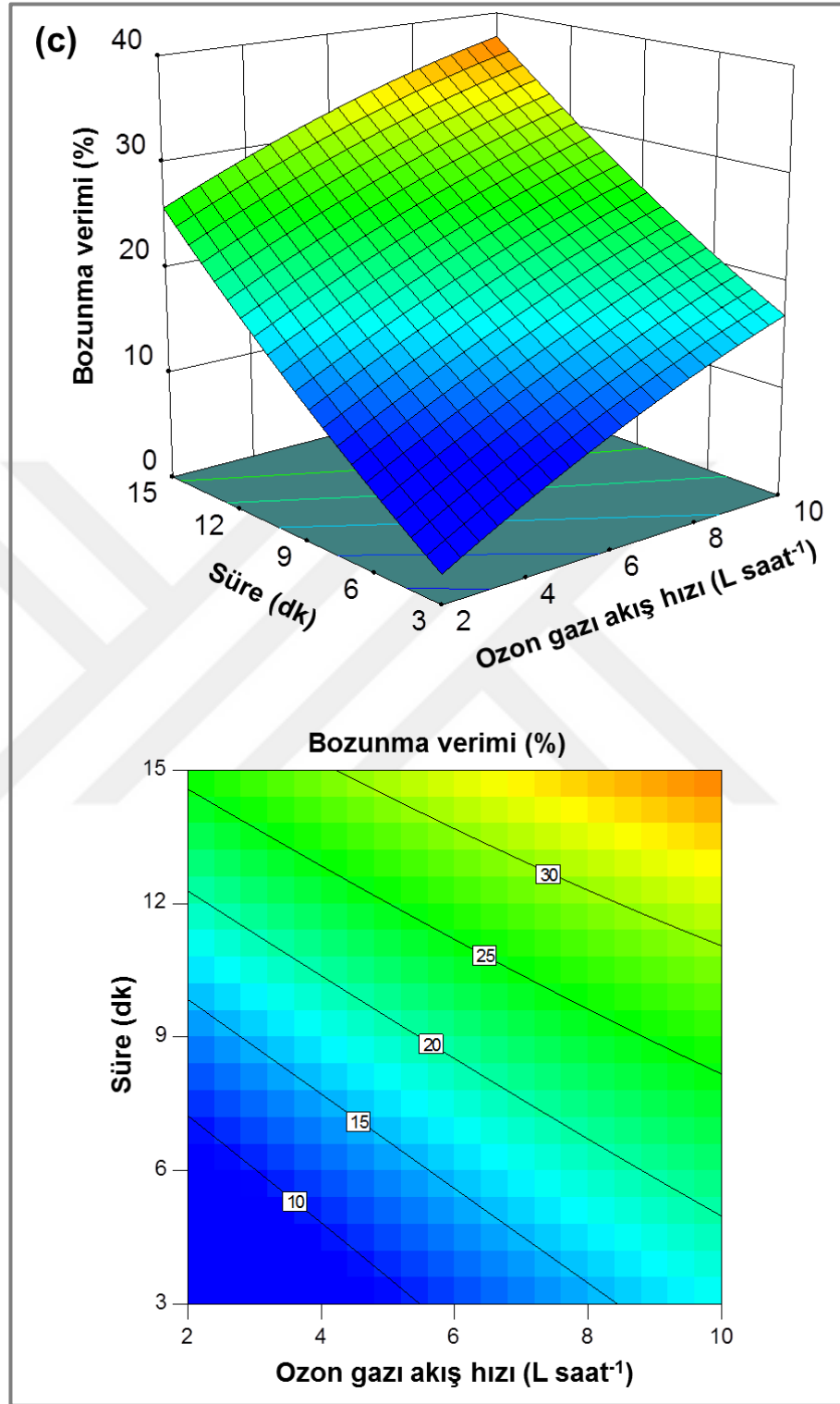
Ozon gazı akış hızı ve reaksiyon süresinin ilaçların bozunma etkinlikleri üzerine etkileşimsel sonuçlarını ortaya koymak için sabit ilaç başlangıç konsantrasyonunda (15 mg L^{-1}), farklı reaksiyon sürelerinde, $2\text{--}10 \text{ L saat}^{-1}$ arasında değişen ozon gazı akış hızlarıyla deneyler yapıldı ve sonuçlar Şekil 4.44 a, b ve c’de verildi. Şekil 4.44 a, b ve c’den görüldüğü gibi, fotokatalitik ozonlama prosesi esnasında ozon gazı akış hızı ve reaksiyon süresi arttıkça üç ilacın bozunma verimi artmaktadır. Bu olay, fotokatalitik ozonlama prosesi esnasında oluşan sinerjik etkiye atfedilebilir. Fotokatalitik ozonlamada, organiklerin fotoliz ve direk ozonlamasına ilave olarak $\cdot\text{OH}$ radikallerinin oluşumu için farklı paralel yollar mevcuttur.



Şekil 4.44. (devam)

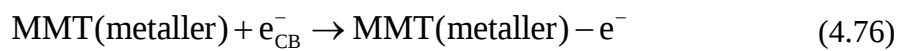


Şekil 4.44. (devam)



Şekil 4.44. Reaksiyon süresi (dk) ve ozon gazı akış hızının (L saat⁻¹) bir fonksiyonu olarak % bozunma verimi için üç boyutlu cevap yüzeyi grafikleri ve iki boyutlu kontur eğrileri (a) MET, (b) SİP ve (c) APAP

Birleştirilmiş proses içerisinde kesin kinetik mekanizmaları tanımlamak için yetersizlik söz konusu olmakla birlikte, bu çalışmada birleştirilmiş proste organik bileşiklerin artan mineralleşmesi için bazı muhtemel mekanizmalar önerilmiştir (Beltrán *et al.* 2009b). Örneğin, çözünmüş ozon, TiO_2/MMT yüzeyine moleküler veya ayrılmış formda kolayca adsorplanabilir. Fiziksel olarak gerçekleşen bu adsorpsiyon, yüzey hidroksil gruplarıyla zayıf hidrojen bağlarının oluşumu ile gerçekleşebilir. Ayrıca, ozon molekülleri TiO_2/MMT yüzeyinde meydana gelen elektronları tutarak ozonit radikal anyonunu ($\text{O}_3^{\bullet-}$) oluşturabilir; oluşan ozonit radikal anyonu $\bullet\text{OH}$ radikallerinin oluşumuna yol açabilir (4.75–4.83 Denklemleri). Ayrıca, ozonun fotoüretilmiş elektronları etkin şekilde tutmasından dolayı boşluk ve elektronların yeniden birleşmesi minimize edilir. Moleküler oksijen, fotoüretilmiş elektronu kabul ederken, oluşan süperoksit radikal anyonu ozonla da reaksiyon verebilir ve ardında meydana gelen reaksiyonlarla hidroksil radikalini oluşturabilir (4.77–4.83 Denklemleri). Üstelik ozonun H_2O_2 veya H_2O_2 'nin konjuge bazıyla reaksiyonu $\text{O}_3^{\bullet-}$ oluşumuyla sonuçlanır (4.83 Denklemi), bu da takip eden reaksiyonlarla $\bullet\text{OH}$ radikallerinin oluşumuna yol açar (Beltrán *et al.* 2009a; Rodríguez *et al.* 2013).





4.75–4.83 Denklemleri ozonlama ve fotokataliz arasındaki sinerjinin ozon konsantrasyonuna bağlı olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Böylece, MMT yüzeyine immobilize edilmiş TiO_2 mevcudiyetinde UV radyasyonu altında, çözeltideki ozon konsantrasyonu arttıkça onun çözünme ve ayrışmasının da arttığı sonucu çıkarılabilir. Bu proses, yüksek miktarda $^\bullet\text{OH}$ oluşumuna yol açar. Sonuç olarak ilaçların bozunma verimi artar. Bundan dolayı, yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar, fotokatalitik ozonlama prosesi esnasında giriş gazındaki ozon konsantrasyonundaki artışın organik bileşiklerin çok daha etkin şekilde giderimiyle sonuçlandığını gösteren diğer çalışmalardan (Beltrán *et al.* 2009a; Fathinia *et al.* 2015), elde edilen sonuçlarla uyum içerisindedir.

4.6.5. Çoklu cevap optimizasyonu

Çoklu cevap optimizasyonu, üç ilacın bozunma etkinliklerinin eş zamanlı olarak optimize edilmesini gerektirir. Bazen birbirleriyle uyum göstermedikleri için bu üç ilacın giderim etkinliklerinin maksimizasyonu çok kritik önem taşımaktadır. Örneğin, Çizelge 4.25'te MET giderimi maksimize edildiğinde SİP ve APAP'ın bozunma verimlerinin aynı zamanda maksimize olmadığı ortadadır. Bu nedenle MET, SİP ve APAP'ın her üçünün bozunma prosesi esnasında optimum maksimum bozunma noktasını bulmak gerekir. Çoklu cevap optimizasyonu için Derringer ve Suich'in önermiş olduğu yöntem kullanışlı bir yöntemdir (Candioti *et al.* 2006; Vera Candioti *et al.* 2014). Bu yaklaşımda bir ilgi fonksiyonu önerilmektedir. İlgi fonksiyonu, 4.84 Denkleminde verildiği gibi, bireysel ilgi fonksiyonlarına (d), daha sonra da bir kompozit fonksiyona (D) toplanmış tahmini cevap dönüşlerinden (bu çalışmada: Y_1 , Y_2 , Y_3) oluşmaktadır (Candioti *et al.* 2006).

$$D = (d_1 \times d_2 \times d_3 \times \dots \times d_m)^{1/m} \quad (4.84)$$

Burada, $d_1, \dots, d_m$ optimize edilmiş her bir cevap için bireysel ilgi fonksiyonuna ve m ise cevap sayısına karşılık gelir. Kompozit fonksiyonu sırasıyla, maksimize veya minimize edilecek geometrik veya aritmetik ortalamadır. D 'nin değeri 0 ile 1 arasında değişir ve $D = 1$ durumunda tüm cevaplar eş zamanlı olarak arzu edilen aralıktadır. Derringer ve Suich, bireysel ilgi fonksiyonlarını yüksek uyumlu (LTB–tipi), düşük uyumlu (STB–tipi) ve orta uyumlu (NTB–tipi) olmak üzere üçe ayırmayı önerdiler. Cevapların her biri sırasıyla, minimize, maksimize edilmeli veya özel bir hedef değer gerektirmesine dayalı şekilde kullanılmalıdır (Candioti *et al.* 2006).

Bu çalışmada, üç cevabın tamamı (Y_1, Y_2 ve Y_3) eş zamanlı olarak maksimize edildi. 4.85 Denklemi sunulan LTB–tipi fonksiyon bireysel ilgi fonksiyonu olarak alındı.

$$d_i = \left(\frac{Y_i - L_i}{U_i - L_i} \right)^{r_i} \quad L_i < Y_i < U_i \quad (4.85)$$

Burada; Y_i uyumlu model (4.72–4.74 Denklemleri) kullanılarak tahmin edilen cevaplardır (Bu çalışmada, Y_1, Y_2 ve Y_3), U_i ve L_i , Y_i cevabı için elde edilen sırasıyla, en düşük ve en yüksek değerleri gösterirken, r_i kullanıcı tarafından belirlenen spesifik ağırlık değerine ($r > 0$) karşılık gelir. Ağırlıklar üst veya alt sınırı veya hedef değeri vurgulamaktadır. $R = 1$ olduğunda d_i arzu edilen değere yaklaşırken 0'dan 1'e kadar değişebilir. r değerleri 1'den büyük veya küçük olduğunda hedefe sırasıyla, daha fazla veya daha az önem verildiği anlamına gelir (her iki durumda da, d_i non lineer olarak değişir) (Costa and Pereira 2010).

Çizelge 4.25. Cevap yüzey yöntemini kullanarak istenilen fonksiyonlu bireysel cevapların optimizasyonu için kriterler

Cevap	Hedef	Alt (%)	Hedef (%)	Ağırlık	Önem
MET (%)	Maksimize	11.03	90	1	1
SİP (%)	Maksimize	27.68	90	1	1
APAP(%)	Maksimize	8.38	90	1	1

Bu çalışmada, tüm cevaplar için bireysel d_i değerinin birim değerde ($= 1$) olmak zorunda olduğu arzu edilebilir şartları elde etmek amacıyla $r = 1$ olarak seçildi. Yukarıda sözü edilen şartları ve sınırlamaları izleyerek, optimizasyon işlemi istenebilirlik fonksiyon yaklaşımıyla düzenlendi. Çizelge 4.25, Y_1 , Y_2 ve Y_3 'ün kabul edilebilir minimum ve geçerli hedef cevap değerlerini göstermektedir. Üç cevabın eş zamanlı olarak maksimize edildiği düşünülebilir. Bu değerleri kullanarak cevaplar için bireysel ilişki değerleri hesaplandı ve toplam bir istenebilirlik elde edildi. D değeri özellikle kabul edilebilir bir değer olan 0.90 olarak hesaplandı. Bu D değerinde anahtar parametrelerin optimum değerleri aşağıdaki gibi alındı: $Y_1 = \%64.60$, $Y_2 = \%80.58$ ve $Y_3 = \%50.12$ için hesaplanan $MET = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $SiP = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $APAP = 5 \text{ mg L}^{-1}$, ozon gazı akış hızı $= 10 \text{ L saat}^{-1}$ değerindedir. Bu optimum şartlar altında fotokatalitik ozonlama deneyleri üç kez yapıldı ve cevaplar için ortalama değerler tahmin edilen değerlerle iyi bir uyum içerisinde olarak $Y_1 = \%60.00$, $Y_2 = \%75.08$ ve $Y_3 = \%53.12$ şeklinde belirlendi.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, hidrotermal yöntemle sentezlemiş olduğumuz TiO_2 nanopartikülleri, smektit türü kil olan MMT (K10) üzerine immobilize edilerek TiO_2/MMT fotokatalizörü hazırlandı. Hazırlamış olduğumuz bu fotokatalizör eşliğinde, kirletici olarak seçmiş olduğumuz antibiyotik sınıfından SİP'in fotokatalitik ve fotokatalitik ozonlama yöntemleriyle giderimi ayrıntılı olarak incelendi. Daha sonra fotokatalitik ozonlama yöntemiyle MET, SİP ve APAP'ın bir arada iken fotokatalitik ozonlama yöntemiyle giderimi incelendi. Bu tez çalışmasından elde edilen sonuçlar özetlenirse;

1. Destek materyali olarak kullanmış olduğumuz MMT (K10) kili, sentezlediğimiz TiO_2 nanopartikülleri ve TiO_2/MMT nanokatalizörünün fizikokimyasal özellikleri X-ışınları kırınımı (XRD), fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR), taramalı elektron mikroskobu (SEM), Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX), yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM), X-ışını floresans (XRF), Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve Ultraviyole-görünür dağınık yansıma spektroskopisi (UV-vis DRS) analitik teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Karakterizasyon sonuçlarından TiO_2 'nin MMT yüzeyine başarılı bir şekilde immobilize edildiği ve elde edilen partiküllerin boyutunun 100 nm'nin altında olduğu anlaşıldı.

2. Çalışmanın ikinci aşamasında model bileşik olarak seçmiş olduğumuz SİP'in fotokatalitik yöntemle giderimi çalışıldı. UVA, UVB ve UVC ışınlarıyla yapmış olduğumuz deneylerden UVC'nin daha etkili olduğu anlaşıldı. Bu nedenle çalışma boyunca UVC ışını altında çalışıldı. Çeşitli çalışma parametreleri altında deneyler yapılarak bunların prosese yapmış olduğu etkiler incelendi. Bozunma veriminin, artan SİP başlangıç konsantrasyonu ile azaldığı, TiO_2/MMT miktarının 0.1 g'a kadar artırılmasıyla arttığı daha sonra azaldığı anlaşıldı. Hem katalizörün hem de kirleticinin yüzey özelliklerini etkileyen çözelti pH'nın değiştirilmesiyle bozunma veriminin değiştiği, ve buradan elde edilen sonuçlara dayanarak fotokatalitik prosesle kirleticilerin giderildiği çalışmalarda adsorpsiyonun prosesin önemli bir basamağı olduğu anlaşıldı. Yine ortamda oluşan başlıca hidroksil radikallerinin giderimde önemli rolü olduğu

sonucuna ulaşıldı. Farklı proseslerin SİP giderimi çalışıldığında bozunma veriminin $UV < TiO_2 < TiO_2/MMT < UV/TiO_2 < UV/TiO_2/MMT$ sırasına göre değiştiği ve immobilizasyon sonucu TiO_2 'nin fotokatalitik veriminin arttığı belirlendi. Bozunma veriminin, reaksiyon ortamına hidrojen peroksit, peroksidisülfat ve potasyum iyodat ilavesiyle arttığı, klorür, iyodür, sülfat ve bikarbonat ilavesiyle ise inhibe edildiği görüldü. $UV/TiO_2/MMT$ prosesinin en düşük elektrik tüketimiyle gerçekleştiği bulundu. Yapay sinir ağıları modeli kullanılarak yapılan modellemede, proseste tahmini değerlerin deneysel değerlerle son derece iyi uyum içinde olduğu görüldü ($R^2 = 0.9864$). Son olarak proses esnasında oluşan ara ürünler GC–MS spektrometresiyle belirlendi.

3. Çalışmanın üçüncü aşamasında fotokatalitik ozonlama yöntemiyle SİP giderimi çalışıldı. TiO_2/MMT miktarı, ozon gazı akış hızı, SİP başlangıç konsantrasyonu, başlangıç çözelti pH'yı gibi parametrelerin SİP bozunma verimi üzerine etkisi incelendi. SİP bozunma veriminin farklı proseslerle karşılaştırması yapıldığında TiO_2/MMT katalizörü kullanılarak yapılan fotokatalitik ozonlama prosesinin en yüksek etkiye sahip olduğu anlaşıldı. Buradan heterojen fotokataliz ve ozonlama prosesleri arasındaki sinerjik etkinin varlığı doğrulandı. TiO_2/MMT 'nin TiO_2 'ye göre daha yüksek aktivite gösterdiği görüldü. Bu sonuç, UV–ışınlarının etkisiyle yarı iletken TiO_2 'nin uyarılmasıyla oluşan e^-/h^+ çiftlerinin etkin bir şekilde ayrılmasına atfedildi. Uyarılma sonucu oluşan elektronlar MMT'nin tabakaları arasında yer alan metallerin muhtemel boş d-orbitalleri tarafından tutulmasıyla, e^-/h^+ çiftlerinin rekombinasyonu süresi artmakta, bu elektronlar da oksidasyonda etkili olan radikal türlerinin oluşumunda rol almaktadırlar. Ayrıca TiO_2 'ye göre artan yüzey alanı daha fazla aktif merkez oluşumuna yol açmakta, bu da ışığın daha etkin şekilde tutulmasına ve daha fazla adsorpsiyon merkezinin sağlanmasına yol açmakta, bağlı olarak SİP bozunma verimini artırmaktadır. Farklı inorganik ve organik radikal inhibitörlerinin proses üzerine etkisi incelendi. Elde edilen sonuçlardan, proseste SİP bozunma veriminde direk ozonlama yanında, foto indükleme sonucu oluşan boşlukların ve ağırlıklı olarak hidroksil radikalleri olmak üzere ortamda oluşan radikallerin SİP bozunmasındaki katkısı ortaya koyuldu. Ayrıca, bozunma prosesinde adsorpsiyonun önemli bir basamak olduğu belirlendi. Bütün bunlara dayanarak SİP'in fotokatalitik ozonlama prosesi ile bozunması

için bir mekanizma önerildi. Son olarak, GC–MS analizi ile bozunma ara ürünleri tayin edildi.

4. Çalışmanın son aşamasında SİP, MET ve APAP’tan oluşan üç ilaç karışımının fotokatalitik ozonlama ile aynı anda bozunması çalışıldı. İlaçların bozunma verimine etki eden parametrelerin optimum değerleri cevap yüzey yöntemi (RSM) kullanılarak belirlendi. Üç ilacın fotokatalitik ozonlamasında çoklu cevaplar (Y_1 , Y_2 ve Y_3) üzerine ana etkileşim faktörlerinin incelenmesi ve değerlendirilmesi için CCD kullanıldı. Elde edilen sonuçlardan bozunma veriminin proses esnasında artan sinerjik etkiden dolayı ozon akış hızı ve süreyle arttığı görüldü. İstenebilirlik fonksiyon yaklaşımı ile fotokatalitik ozonlama için 25 mg L⁻¹’lik MET, 5 mg L⁻¹’lik SİP, 5 mg L⁻¹’lik APAP başlangıç konsantrasyonu, 10 L s⁻¹’lik ozon akış hızı ve 1 dk’lık reaksiyon süresi optimum şartlar olarak belirlendi. Bu şartlar altında Y_1 , Y_2 ve Y_3 için maksimum bozunma verimleri sırasıyla, %64.60, %80.58 ve %50.12 olarak belirlendi. Varyans analizi ile elde edilen yüksek kararlılık katsayısı CCD modeli ile deneysel verilerin uyumluluğu doğrulandı. Son olarak üç ilacın fotokatalitik ozonlama ile bozunma esnasında oluşan ara ürünler GC–MS analizi ile tayin edildi.

Bütün bu çalışmalardan elde edilen sonuçlara dayanarak, TiO₂’nin son derece bol miktarda bulunan, ucuz ve çevre dostu bir materyal olan kil yüzeyine immobilize edilmesiyle elde edilen nano boyuttaki TiO₂/MMT fotokatalizörünün, atık sulardan kirleticilerin uzaklaştırılmasında son derece etkin bir şekilde kullanılabileceği söylenebilir. Katalizörün tekrar kullanılabilme kapasitesinin yüksek olması onun teknolojik çalışmalarda ekonomik olarak uygulanabilirliğini ortaya koymaktadır. Çalışma bu ve buna benzer çalışmalara ışık tutması açısından önemlidir.

KAYNAKLAR

- Abdollahi, H. and Tauler, R., 2011. Uniqueness and rotation ambiguities in Multivariate Curve Resolution methods. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 108 (2), 100-111.
- Adams, C., Wang, Y., Loftin, K. and Meyer, M., 2002. Removal of Antibiotics from Surface and Distilled Water in Conventional Water Treatment Processes. *Journal of Environmental Engineering*, 128 (3), 253-260.
- Addamo, M., Augugliaro, V., García-López, E., Loddo, V., Marci, G. and Palmisano, L., 2005a. Oxidation of oxalate ion in aqueous suspensions of TiO_2 by photocatalysis and ozonation. *Catalysis Today*, 107–108, 612-618.
- Addamo, M., Augugliaro, V., Paola, A.D., García-López, E., Loddo, V., Marci, G. and Palmisano, L., 2005b. Removal of drugs in aqueous systems by photoassisted degradation. *Journal of Applied Electrochemistry*, 35 (7), 765-774.
- Adewuyi, Y.G., 2005. Sonochemistry in Environmental Remediation. 2. Heterogeneous Sonophotocatalytic Oxidation Processes for the Treatment of Pollutants in Water. *Environmental Science & Technology*, 39 (22), 8557-8570.
- Aghaeinejad-Meybodi, A., Ebadi, A., Shafiei, S., Khataee, A.R. and Rostampour, M., 2015. Modeling and optimization of antidepressant drug Fluoxetine removal in aqueous media by ozone/ H_2O_2 process: Comparison of central composite design and artificial neural network approaches. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 48, 40-48.
- Aguinaco, A., Beltrán, F.J., García-Araya, J.F. and Oropesa, A., 2012. Photocatalytic ozonation to remove the pharmaceutical diclofenac from water: Influence of variables. *Chemical Engineering Journal*, 189–190, 275-282.
- Agustina, T.E., Ang, H.M. and Vareek, V.K., 2005. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 6 (4), 264-273.
- Akmehmet Balcioğlu, I. and Ötker, M., 2003. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O_3 and $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ processes. *Chemosphere*, 50 (1), 85-95.
- Akpan, U.G. and Hameed, B.H., 2009. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO_2 -based photocatalysts: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 170 (2–3), 520-529.
- Alalm, M.G., Tawfik, A. and Ookawara, S., 2015. Degradation of four pharmaceuticals by solar photo-Fenton process: Kinetics and costs estimation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3 (1), 46-51.
- Alaton, I.A., Dogruel, S., Baykal, E. and Gerone, G., 2004. Combined chemical and biological oxidation of penicillin formulation effluent. *Journal of Environmental Management*, 73 (2), 155-163.
- Alfano, O.M., Bahnemann, D., Cassano, A.E., Dillert, R. and Goslich, R., 2000. Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. *Catalysis Today*, 58 (2–3), 199-230.

- Alvares, A.B.C., Diaper, C. and Parsons, S.A., 2001. Partial Oxidation by Ozone to Remove Recalcitrance from Wastewaters - a Review. *Environmental Technology*, 22 (4), 409-427.
- Amin, S.A., Pazouki, M. and Hosseinnia, A., 2009. Synthesis of $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanocomposite with sol-gel method and investigation of its antibacterial activity against *E. coli*. *Powder Technology*, 196 (3), 241-245.
- Andreozzi, R., Campanella, L., Frayse, B., Garric, J., Gonnella, A., Lo Giudice, R., Marotta, R., Pinto, G. and Pollio, A., 2004. Effects of advanced oxidation processes (AOPs) on the toxicity of a mixture of pharmaceuticals. *Water Science and Technology*, 50 (5), 23-28.
- Andreozzi, R., Canterino, M., Marotta, R. and Paxeus, N., 2005. Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin. *Journal of Hazardous Materials*, 122 (3), 243-250.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Marotta, R. and Vogna, D., 2003. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ system. *Water Research*, 37 (5), 993-1004.
- Andreozzi, R., Marotta, R., Pinto, G. and Pollio, A., 2002. Carbamazepine in water: persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity. *Water Research*, 36 (11), 2869-2877.
- Arancibia, J.A., Delfa, G.M., Boschetti, C.E., Escandar, G.M. and Olivieri, A.C., 2005. Application of partial least-squares spectrophotometric-multivariate calibration to the determination of 2-sec-butyl-4,6-dinitrophenol (dinoseb) and 2,6-dinitro-p-cresol in industrial and water samples containing hydrocarbons. *Analytica Chimica Acta*, 553 (1-2), 141-147.
- Arcand-Hoy, L.D., Nimrod, A.C. and Benson, W.H., 1998. Endocrine-Modulating Substances in the Environment: Estrogenic Effects of Pharmaceutical Products. *International Journal of Toxicology*, 17 (2), 139-158.
- Armstrong, G., Armstrong, A.R., Canales, J. and Bruce, P.G., 2005. Nanotubes with the $\text{TiO}_2\text{-B}$ structure. *Chemical Communications* (19), 2454-2456.
- Arslan-Alaton, I. and Caglayan, A.E., 2005. Ozonation of Procaine Penicillin G formulation effluent Part I: Process optimization and kinetics. *Chemosphere*, 59 (1), 31-39.
- Arslan-Alaton, I. and Dogruel, S., 2004. Pre-treatment of penicillin formulation effluent by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 112 (1-2), 105-113.
- Arslan-Alaton, I. and Gurses, F., 2004. Photo-Fenton-like and photo-fenton-like oxidation of Procaine Penicillin G formulation effluent. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 165 (1-3), 165-175.
- Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K. and Taga, Y., 2001. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science*, 293 (5528), 269-271.
- Augugliaro, V., García-López, E., Loddo, V., Malato-Rodríguez, S., Maldonado, I., Marci, G., Molinari, R. and Palmisano, L., 2005. Degradation of lincomycin in aqueous medium: Coupling of solar photocatalysis and membrane separation. *Solar Energy*, 79 (4), 402-408.

- Augugliaro, V., Litter, M., Palmisano, L. and Soria, J., 2006. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 7 (4), 127-144.
- Ay, F. and Kargi, F., 2010. Advanced oxidation of amoxicillin by Fenton's reagent treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 179 (1-3), 622-627.
- Ay, F. and Kargi, F., 2011. Effects of Reagent Concentrations on Advanced Oxidation of Amoxicillin by Photo-Fenton Treatment. *Journal of Environmental Engineering*, 137 (6), 472-480.
- Bader, H., 1982. Determination of Ozone In Water By The Indigo Method: A Submitted Standard Method. *Ozone: Science & Engineering*, 4 (4), 169-176.
- Bader, H. and Hoigné, J., 1981. Determination of ozone in water by the indigo method. *Water Research*, 15 (4), 449-456.
- Bai, S., Li, H., Guan, Y. and Jiang, S., 2011. The enhanced photocatalytic activity of CdS/TiO₂ nanocomposites by controlling CdS dispersion on TiO₂ nanotubes. *Applied Surface Science*, 257 (15), 6406-6409.
- Bailey, S.W., 1980. Summary of recommendations of AIPEA Nomenclature Committee. *Clay Minerals*, 15 (1), 85-93.
- Bauer, R., Waldner, G., Fallmann, H., Hager, S., Klare, M., Krutzler, T., Malato, S. and Maletzky, P., 1999. The photo-fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment – novel developments. *Catalysis Today*, 53 (1), 131-144.
- Behera, S.K., Rene, E.R. and Park, H.-S., 2012. Neural network modeling of sorption of pharmaceuticals in engineered floodplain filtration system. *Expert Systems with Applications*, 39 (5), 6052-6060.
- Behnajady, M.A., Alizade, B. and Modirshahla, N., 2011. Synthesis of Mg-Doped TiO₂ Nanoparticles under Different Conditions and its Photocatalytic Activity. *Photochemistry and Photobiology*, 87 (6), 1308-1314.
- Belfroid, A.C., Van der Horst, A., Vethaak, A.D., Schäfer, A.J., Rijs, G.B.J., Wegener, J. and Cofino, W.P., 1999. Analysis and occurrence of estrogenic hormones and their glucuronides in surface water and waste water in The Netherlands. *Science of The Total Environment*, 225 (1-2), 101-108.
- Beltran, F.J., 2003. *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems*. CRC Press.
- Beltrán, F.J., Aguinaco, A. and García-Araya, J.F., 2009a. Mechanism and kinetics of sulfamethoxazole photocatalytic ozonation in water. *Water Research*, 43 (5), 1359-1369.
- Beltrán, F.J., Aguinaco, A. and García-Araya, J.F., 2010. Kinetic modelling of TOC removal in the photocatalytic ozonation of diclofenac aqueous solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 100 (1-2), 289-298.
- Beltrán, F.J., Aguinaco, A., García-Araya, J.F. and Oropesa, A., 2008. Ozone and photocatalytic processes to remove the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Water Research*, 42 (14), 3799-3808.
- Beltrán, F.J., Ovejero, G. and Rivas, J., 1996. Oxidation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Water. 3. UV Radiation Combined with Hydrogen Peroxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35 (3), 883-890.

- Beltrán, F.J., Pocostales, J.P., Alvarez, P.M. and Jaramillo, J., 2009b. Mechanism and kinetic considerations of TOC removal from the powdered activated carbon ozonation of diclofenac aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 169 (1–3), 532–538.
- Beltrán, F.J., Rivas, F.J. and Gimeno, O., 2005a. Comparison between photocatalytic ozonation and other oxidation processes for the removal of phenols from water. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 80 (9), 973–984.
- Beltrán, F.J., Rivas, F.J. and Montero-de-Espinosa, R., 2002. Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO_2 slurry reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 39 (3), 221–231.
- Beltrán, F.J., Rivas, F.J. and Montero-de-Espinosa, R., 2003. Ozone-Enhanced Oxidation of Oxalic Acid in Water with Cobalt Catalysts. 1. Homogeneous Catalytic Ozonation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42 (14), 3210–3217.
- Beltrán, F.J., Rivas, F.J. and Montero-de-Espinosa, R., 2004. A $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst to improve the ozonation of oxalic acid in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 47 (2), 101–109.
- Beltrán, F.J., Rivas, F.J. and Montero-de-Espinosa, R., 2005b. Iron type catalysts for the ozonation of oxalic acid in water. *Water Research*, 39 (15), 3553–3564.
- Bessekhouad, Y., Robert, D., Weber, J.V. and Chaoui, N., 2004. Effect of alkaline-doped TiO_2 on photocatalytic efficiency. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 167 (1), 49–57.
- Bo, C., Erick, S.V. and Tetsuro, J., 2006. Synthesis of Eu-doped photoluminescent titania nanotubes via a two-step hydrothermal treatment. *Nanotechnology*, 17 (9), 2234.
- Bossmann, S.H., Oliveros, E., Göb, S., Siegwart, S., Dahlen, E.P., Payawan, L., Straub, M., Wörner, M. and Braun, A.M., 1998. New Evidence against Hydroxyl Radicals as Reactive Intermediates in the Thermal and Photochemically Enhanced Fenton Reactions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102 (28), 5542–5550.
- Bouadila, S., Kooli, S., Lazaar, M., Skouri, S. and Farhat, A., 2013. Performance of a new solar air heater with packed-bed latent storage energy for nocturnal use. *Applied Energy*, 110, 267–275.
- Boxi, S.S. and Paria, S., 2014. Effect of silver doping on TiO_2 , CdS, and ZnS nanoparticles for the photocatalytic degradation of metronidazole under visible light. *RSC Advances*, 4 (71), 37752–37760.
- Boyd, G.R., Reemtsma, H., Grimm, D.A. and Mitra, S., 2003. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. *Science of The Total Environment*, 311 (1–3), 135–149.
- Bozzi, A., Lopez, A., Mascolo, G. and Tiravanti, G., 2002. Pharmaceuticals degradation by UV and $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ treatments. *Water Science and Technology: Water Supply*, 2 (2), 19–26.
- Bragg, W.L., 1934. *The Crystalline state*. G. Bell.
- Brereton, R.G., 2013. *Chemometrics and Statistics: Multivariate Classification Techniques*. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Elsevier.

- Bro, R., 2003. Multivariate calibration: What is in chemometrics for the analytical chemist? *Analytica Chimica Acta*, 500 (1–2), 185-194.
- Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60 (2), 309-319.
- Bueno-Ferrer, C., Parres-Esclapez, S., Lozano-Castelló, D. and Bueno-López, A., 2010. Relationship between surface area and crystal size of pure and doped cerium oxides. *Journal of Rare Earths*, 28 (5), 647-653.
- Buxton, G.V. and Elliot, A.J., 1986. Rate constant for reaction of hydroxyl radicals with bicarbonate ions. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*, 27 (3), 241-243.
- Byun, D., Jin, Y., Kim, B., Kee Lee, J. and Park, D., 2000. Photocatalytic TiO₂ deposition by chemical vapor deposition. *Journal of Hazardous Materials*, 73 (2), 199-206.
- Cahill, J.D., Furlong, E.T., Burkhardt, M.R., Kolpin, D. and Anderson, L.G., 2004. Determination of pharmaceutical compounds in surface- and ground-water samples by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography–electrospray ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1041 (1–2), 171-180.
- Candioti, L.V., Robles, J.C., Mantovani, V.E. and Goicoechea, H.C., 2006. Multiple response optimization applied to the development of a capillary electrophoretic method for pharmaceutical analysis. *Talanta*, 69 (1), 140-147.
- Carmosini, N. and Lee, L.S., 2009. Ciprofloxacin sorption by dissolved organic carbon from reference and bio-waste materials. *Chemosphere*, 77 (6), 813-820.
- Carp, O., Huisman, C.L. and Reller, A., 2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32 (1–2), 33-177.
- Castiglioni, S., Fanelli, R., Calamari, D., Bagnati, R. and Zuccato, E., 2004. Methodological approaches for studying pharmaceuticals in the environment by comparing predicted and measured concentrations in River Po, Italy. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 39 (1), 25-32.
- Černigoj, U., Štangar, U.L. and Trebše, P., 2007. Degradation of neonicotinoid insecticides by different advanced oxidation processes and studying the effect of ozone on TiO₂ photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 75 (3–4), 229-238.
- Chae, S.Y., Park, M.K., Lee, S.K., Kim, T.Y., Kim, S.K. and Lee, W.I., 2003. Preparation of Size-Controlled TiO₂ Nanoparticles and Derivation of Optically Transparent Photocatalytic Films. *Chemistry of Materials*, 15 (17), 3326-3331.
- Chandrasekharan, N. and Kamat, P.V., 2000. Improving the Photoelectrochemical Performance of Nanostructured TiO₂ Films by Adsorption of Gold Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104 (46), 10851-10857.
- Chang, E.E., Liu, T.-Y., Huang, C.-P., Liang, C.-H. and Chiang, P.-C., 2012. Degradation of mefenamic acid from aqueous solutions by the ozonation and O₃/UV processes. *Separation and Purification Technology*, 98, 123-129.
- Chatterjee, D. and Mahata, A., 2001. Demineralization of organic pollutants on the dye modified TiO₂ semiconductor particulate system using visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 33 (2), 119-125.

- Chen, D., Zhu, Q., Zhou, F., Deng, X. and Li, F., 2012. Synthesis and photocatalytic performances of the TiO₂ pillared montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*, 235–236, 186-193.
- Chen, K., Li, J., Li, J., Zhang, Y. and Wang, W., 2010. Synthesis and characterization of TiO₂–montmorillonites doped with vanadium and/or carbon and their application for the photodegradation of sulphorhodamine B under UV–vis irradiation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 360 (1–3), 47-56.
- Chen, M.-l., Zhang, F.-j. and Oh, W.-c., 2009. Synthesis, characterization, and photocatalytic analysis of CNT/TiO₂ composites derived from MWCNTs and titanium sources. *New Carbon Materials*, 24 (2), 159-166.
- Chen, W., Sun, X. and Weng, D., 2006. Morphology control of titanium oxides by tetramethylammonium cations in hydrothermal conditions. *Materials Letters*, 60 (29–30), 3477-3480.
- Chen, X. and Mao, S.S., 2007. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chemical Reviews*, 107 (7), 2891-2959.
- Chen, Y.-F., Lee, C.-Y., Yeng, M.-Y. and Chiu, H.-T., 2003. Preparing titanium oxide with various morphologies. *Materials Chemistry and Physics*, 81 (1), 39-44.
- Chen, Y.-H., Hsieh, D.-C. and Shang, N.-C., 2011. Efficient mineralization of dimethyl phthalate by catalytic ozonation using TiO₂/Al₂O₃ catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 192 (3), 1017-1025.
- Chen, Y., Yang, S., Wang, K. and Lou, L., 2005. Role of primary active species and TiO₂ surface characteristic in UV-illuminated photodegradation of Acid Orange 7. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 172 (1), 47-54.
- Cheng, W., Yang, M., Xie, Y., Liang, B., Fang, Z. and Tsang, E.P., 2013. Enhancement of mineralization of metronidazole by the electro-Fenton process with a Ce/SnO₂–Sb coated titanium anode. *Chemical Engineering Journal*, 220, 214-220.
- Chi, B., Victorio, E.S. and Jin, T., 2007. Synthesis of TiO₂-Based Nanotube on Ti Substrate by Hydrothermal Treatment. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 7 (2), 668-672.
- Chianeh, F.N. and Parsa, J.B., 2016. Electrochemical degradation of metronidazole from aqueous solutions using stainless steel anode coated with SnO₂ nanoparticles: experimental design. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 59, 424-432.
- Chiu, S.-M., Chen, Z.-S., Yang, K.-Y., Hsu, Y.-L. and Gan, D., 2007. Photocatalytic activity of doped TiO₂ coatings prepared by sputtering deposition. *Journal of Materials Processing Technology*, 192–193, 60-67.
- Choi, H., Stathatos, E. and Dionysiou, D.D., 2006. Sol–gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO₂ films and TiO₂/Al₂O₃ composite membranes for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 63 (1–2), 60-67.
- Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W.K. and Saint, C., 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, 44 (10), 2997-3027.

- Chong, M.N., Lei, S., Jin, B., Saint, C. and Chow, C.W.K., 2009a. Optimisation of an annular photoreactor process for degradation of Congo Red using a newly synthesized titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst. *Separation and Purification Technology*, 67 (3), 355-363.
- Chong, M.N., Vimonses, V., Lei, S., Jin, B., Chow, C. and Saint, C., 2009b. Synthesis and characterisation of novel titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst. *Microporous and Mesoporous Materials*, 117 (1-2), 233-242.
- Clara, M., Strenn, B. and Kreuzinger, N., 2004. Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behaviour of Carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration. *Water Research*, 38 (4), 947-954.
- Cokgor, E.U., Alaton, I.A., Karahan, O., Dogruel, S. and Orhon, D., 2004. Biological treatability of raw and ozonated penicillin formulation effluent. *Journal of Hazardous Materials*, 116 (1-2), 159-166.
- Comninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S.A., Poulios, I. and Mantzavinos, D., 2008. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 83 (6), 769-776.
- Comninellis, C. and Pulgarin, C., 1993. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO_2 anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 23 (2), 108-112.
- Cornish, B.J.P.A., Lawton, L.A. and Robertson, P.K.J., 2000. Hydrogen peroxide enhanced photocatalytic oxidation of microcystin-LR using titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 25 (1), 59-67.
- Cortés, J.A., Alarcón-Herrera, M.T., Villicaña-Méndez, M., González-Hernández, J. and Pérez-Robles, J.F., 2011. Impact of the kind of ultraviolet light on the photocatalytic degradation kinetics of the TiO_2/UV process. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 30 (3), 318-325.
- Costa, N.R. and Pereira, Z.L., 2010. Multiple response optimization: a global criterion-based method. *Journal of Chemometrics*, 24 (6), 333-342.
- Crittenden, J.C., Hu, S., Hand, D.W. and Green, S.A., 1999. A kinetic model for $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ process in a completely mixed batch reactor. *Water Research*, 33 (10), 2315-2328.
- Cuerda-Correa, E.M., Domínguez-Vargas, J.n.R., Muñoz-Peña, M.J. and González, T., 2016. Ultraviolet-Photoassisted Advanced Oxidation of Parabens Catalyzed by Hydrogen Peroxide and Titanium Dioxide. Improving the System. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55 (18), 5152-5160.
- Cullity, B.D. and Stock, S.R., 2001. *Elements of X-ray Diffraction*. Prentice Hall.
- Dai, Q., Wang, J., Yu, J., Chen, J. and Chen, J., 2014. Catalytic ozonation for the degradation of acetylsalicylic acid in aqueous solution by magnetic CeO_2 nanometer catalyst particles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, 686-693.
- Daneshvar, N., Aber, S., Seyed Dorraji, M.S., Khataee, A.R. and Rasoulifard, M.H., 2007. Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light. *Separation and Purification Technology*, 58 (1), 91-98.

- Daneshvar, N., Aleboyeh, A. and Khataee, A.R., 2005. The evaluation of electrical energy per order (E_{E0}) for photooxidative decolorization of four textile dye solutions by the kinetic model. *Chemosphere*, 59 (6), 761-767.
- Daneshvar, N., Salari, D. and Khataee, A.R., 2004. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO_2 . *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162 (2-3), 317-322.
- Dantas, R.F., Canterino, M., Marotta, R., Sans, C., Esplugas, S. and Andreozzi, R., 2007. Bezafibrate removal by means of ozonation: Primary intermediates, kinetics, and toxicity assessment. *Water Research*, 41 (12), 2525-2532.
- Dantas, R.F., Contreras, S., Sans, C. and Esplugas, S., 2008. Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation. *Journal of Hazardous Materials*, 150 (3), 790-794.
- Dantas, R.F., Rossiter, O., Teixeira, A.K.R., Simões, A.S.M. and da Silva, V.L., 2010. Direct UV photolysis of propranolol and metronidazole in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 158 (2), 143-147.
- De Bel, E., Dewulf, J., Witte, B.D., Van Langenhove, H. and Janssen, C., 2009. Influence of pH on the sonolysis of ciprofloxacin: Biodegradability, ecotoxicity and antibiotic activity of its degradation products. *Chemosphere*, 77 (2), 291-295.
- De Bel, E., Janssen, C., De Smet, S., Van Langenhove, H. and Dewulf, J., 2011. Sonolysis of ciprofloxacin in aqueous solution: Influence of operational parameters. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18 (1), 184-189.
- de Juan, A. and Tauler, R., 2006. Multivariate Curve Resolution (MCR) from 2000: Progress in Concepts and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 36 (3-4), 163-176.
- De la Cruz, N., Dantas, R.F., Giménez, J. and Esplugas, S., 2013. Photolysis and TiO_2 photocatalysis of the pharmaceutical propranolol: Solar and artificial light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 130-131, 249-256.
- De Laat, J. and Gallard, H., 1999. Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Fe(III) in Homogeneous Aqueous Solution: Mechanism and Kinetic Modeling. *Environmental Science & Technology*, 33 (16), 2726-2732.
- de Lasa, H., Serrano, B. and Salaices, M., 2010. *Photocatalytic Reaction Engineering*. Springer US.
- de Luna, M.D.G., Veciana, M.L., Su, C.-C. and Lu, M.-C., 2012. Acetaminophen degradation by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using a double cathode electrochemical cell. *Journal of Hazardous Materials*, 217-218, 200-207.
- de Tacconi, N.R., Chenthamarakshan, C.R., Yogeewaran, G., Watcharenwong, A., de Zoysa, R.S., Basit, N.A. and Rajeshwar, K., 2006. Nanoporous TiO_2 and WO_3 Films by Anodization of Titanium and Tungsten Substrates: Influence of Process Variables on Morphology and Photoelectrochemical Response. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (50), 25347-25355.
- Dębska, J., Kot-Wasik, A. and Namieśnik, J., 2004. Fate and Analysis of Pharmaceutical Residues in the Aquatic Environment. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 34 (1), 51-67.

- Delanoë, F., Acedo, B., Karpel Vel Leitner, N. and Legube, B., 2001. Relationship between the structure of Ru/CeO₂ catalysts and their activity in the catalytic ozonation of succinic acid aqueous solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 29 (4), 315-325.
- Di Paola, A., Addamo, M., Augugliaro, V., Garcia-Lopez, E., Loddo, V., Marci, G. and Palmisano, L., 2004. Photolytic and TiO₂-assisted photodegradation of aqueous solutions of tetracycline. *Fresenius Environmental Bulletin*, 13 (11B), 1275-1280.
- Di Paola, A., García-López, E., Ikeda, S., Marci, G., Ohtani, B. and Palmisano, L., 2002. Photocatalytic degradation of organic compounds in aqueous systems by transition metal doped polycrystalline TiO₂. *Catalysis Today*, 75 (1-4), 87-93.
- Di Paola, A., García-López, E., Marci, G. and Palmisano, L., 2012. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. *Journal of Hazardous Materials*, 211-212, 3-29.
- Ding, X., Xu, X.G., Chen, Q. and Peng, L.M., 2006. Preparation and characterization of Fe-incorporated titanate nanotubes. *Nanotechnology*, 17 (21), 5423.
- Doll, T.E. and Frimmel, F.H., 2004. Kinetic study of photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid, iomeprol and iopromide assisted by different TiO₂ materials—determination of intermediates and reaction pathways. *Water Research*, 38 (4), 955-964.
- Dong, F., Wang, H., Wu, Z. and Qiu, J., 2010. Marked enhancement of photocatalytic activity and photochemical stability of N-doped TiO₂ nanocrystals by Fe³⁺/Fe²⁺ surface modification. *Journal of Colloid and Interface Science*, 343 (1), 200-208.
- Drewes, J.E., Fox, P. and Jekel, M., 2001. Occurrence of iodinated X-ray contrast media in domestic effluents and their fate during indirect potable reuse. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 36 (9), 1633-1645.
- Duguet, J.P., Brodard, E., Dussert, B. and Mallevalle, J., 1985. Improvement in the Effectiveness of Ozonation of Drinking Water Through the Use of Hydrogen Peroxide. *Ozone: Science & Engineering*, 7 (3), 241-258.
- Egerton, R., 2011. *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM*. Springer US.
- Elmolla, E.S., Chaudhuri, M. and Eltoukhy, M.M., 2010. The use of artificial neural network (ANN) for modeling of COD removal from antibiotic aqueous solution by the Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 179 (1-3), 127-134.
- Emeline, A.V., Ryabchuk, V.K. and Serpone, N., 2005. Dogmas and Misconceptions in Heterogeneous Photocatalysis. Some Enlightened Reflections. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (39), 18515-18521.
- Engdahl, A. and Nelander, B., 2002. The Vibrational Spectrum of H₂O₃. *Science*, 295 (5554), 482-483.
- Escandar, G.M., Damiani, P.C., Goicoechea, H.C. and Olivieri, A.C., 2006. A review of multivariate calibration methods applied to biomedical analysis. *Microchemical Journal*, 82 (1), 29-42.
- Escandar, G.M., Olivieri, A.C., Faber, N.M., Goicoechea, H.C., Muñoz de la Peña, A. and Poppi, R.J., 2007. Second- and third-order multivariate calibration: data, algorithms and applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 26 (7), 752-765.

- Estrellan, C.R., Salim, C. and Hinode, H., 2010. Photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid by iron and niobium co-doped titanium dioxide. *Journal of Hazardous Materials*, 179 (1–3), 79–83.
- Fan, S., Shen, Y., Chen, L., Gu, X., Yuguang, L. and Shi, Z., 2002. Photocatalytic Degradation of Cefradine in Water over Immobilized TiO₂ Catalyst in Continuous-Flow Reactor. *Chinese Journal of Catalysis*, 23 (2), 109–112.
- Fathinia, M. and Khataee, A., 2015. Photocatalytic ozonation of phenazopyridine using TiO₂ nanoparticles coated on ceramic plates: mechanistic studies, degradation intermediates and ecotoxicological assessments. *Applied Catalysis A: General*, 491, 136–154.
- Fathinia, M., Khataee, A., Aber, S. and Naseri, A., 2016. Development of kinetic models for photocatalytic ozonation of phenazopyridine on TiO₂ nanoparticles thin film in a mixed semi-batch photoreactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 184, 270–284.
- Fathinia, M., Khataee, A., Naseri, A. and Aber, S., 2015. Monitoring simultaneous photocatalytic-ozonation of mixture of pharmaceuticals in the presence of immobilized TiO₂ nanoparticles using MCR-ALS: Identification of intermediates and multi-response optimization approach. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136, Part C, 1275–1290.
- Faust, B.C. and Hoigné, J., 1990. Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 24 (1), 79–89.
- Fenton, H.J.H., 1894. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 65 (0), 899–910.
- Fernández, C., de Juan, A., Callao, M.P. and Larrechi, M.S., 2012. Evaluation of the adsorption and rate constants of a photocatalytic degradation by means of HS-MCR-ALS. Study of process variables using experimental design. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 114, 64–71.
- Feudale, R.N., Woody, N.A., Tan, H., Myles, A.J., Brown, S.D. and Ferré, J., 2002. Transfer of multivariate calibration models: a review. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 64 (2), 181–192.
- Fujishima, A. and Honda, K., 1972. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238 (5358), 37–38.
- Fujishima, A., Rao, T.N. and Tryk, D.A., 2000. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1 (1), 1–21.
- Fujishima, A. and Zhang, X., 2006. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie*, 9 (5–6), 750–760.
- Fujishima, A., Zhang, X. and Tryk, D.A., 2007. Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (14), 2664–2672.
- Fujishima, A., Zhang, X. and Tryk, D.A., 2008. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, 63 (12), 515–582.
- Fukahori, S., Ichiura, H., Kitaoka, T. and Tanaka, H., 2003. Capturing of bisphenol A photodecomposition intermediates by composite TiO₂–zeolite sheets. *Applied Catalysis B: Environmental*, 46 (3), 453–462.

- Gad-Allah, T.A., Ali, M.E.M. and Badawy, M.I., 2011. Photocatalytic oxidation of ciprofloxacin under simulated sunlight. *Journal of Hazardous Materials*, 186 (1), 751-755.
- Gai, L., Duan, X., Jiang, H., Mei, Q., Zhou, G., Tian, Y. and Liu, H., 2012. One-pot synthesis of nitrogen-doped TiO₂ nanorods with anatase/brookite structures and enhanced photocatalytic activity. *Crystal Engineering communications*, 14 (22), 7662-7671.
- Garrido, M., Rius, F.X. and Larrechi, M.S., 2008. Multivariate curve resolution–alternating least squares (MCR-ALS) applied to spectroscopic data from monitoring chemical reactions processes. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 390 (8), 2059-2066.
- Gaya, U.I. and Abdullah, A.H., 2008. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9 (1), 1-12.
- Ge, J. and Qu, J., 2003. Degradation of azo dye acid red B on manganese dioxide in the absence and presence of ultrasonic irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 100 (1–3), 197-207.
- Gilbert, E., 2002. Influence of Ozone on the Photocatalytic Oxidation of Organic Compounds. *Ozone: Science & Engineering*, 24 (2), 75-82.
- Giolli, C., Borgioli, F., Credi, A., Fabio, A.D., Fossati, A., Miranda, M.M., Parmeggiani, S., Rizzi, G., Scrivani, A., Troglio, S., Tolstoguzov, A., Zoppi, A. and Bardi, U., 2007. Characterization of TiO₂ coatings prepared by a modified electric arc-physical vapour deposition system. *Surface and Coatings Technology*, 202 (1), 13-22.
- Glaze, W.H., Kang, J.-W. and Chapin, D.H., 1987. The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone: Science & Engineering*, 9 (4), 335-352.
- Glumac, N.G., Chen, Y.J., Skandan, G. and Kear, B., 1998. Scalable high-rate production of non-agglomerated nanopowders in low pressure flames. *Materials Letters*, 34 (3–6), 148-153.
- Gogate, P.R. and Pandit, A.B., 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, 8 (3–4), 553-597.
- Gracia, R., Aragües, J.L. and Ovelleiro, J.L., 1996. Study of the Catalytic Ozonation of Humic Substances in Water and Their Ozonation Byproducts. *Ozone: Science & Engineering*, 18 (3), 195-208.
- Gratzel, M., 1988. Heterogeneous photochemical electron transfer. CRC-Press.
- Grim, R.E., 1968. Clay mineralogy. McGraw-Hill.
- Guinea, E., Arias, C., Cabot, P.L., Garrido, J.A., Rodríguez, R.M., Centellas, F. and Brillas, E., 2008. Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped diamond as anode and cathodically generated hydrogen peroxide. *Water Research*, 42 (1–2), 499-511.
- Guo, W., Lin, Z., Wang, X. and Song, G., 2003. Sonochemical synthesis of nanocrystalline TiO₂ by hydrolysis of titanium alkoxides. *Microelectronic Engineering*, 66 (1–4), 95-101.

- H. Jones, O.A., Voulvoulis, N. and Lester, J.N., 2005. Human Pharmaceuticals in Wastewater Treatment Processes. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 35 (4), 401-427.
- Haber, F. and Weiss, J., 1934. The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 147 (861), 332-351.
- Haenlein, M. and Kaplan, A.M., 2004. A Beginner's Guide to Partial Least Squares Analysis. *Understanding Statistics*, 3 (4), 283-297.
- Halling-Sørensen, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, P.F., Ingerslev, F., Holten Lützhøft, H.C. and Jørgensen, S.E., 1998. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review. *Chemosphere*, 36 (2), 357-393.
- Hart, E.J. and Henglein, A., 1986. Sonolysis of ozone in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 90 (14), 3061-3062.
- Hart, M., 1975. X-ray diffraction by L. V. Azaroff, R. Kaplow, N. Kato, R. J. Weiss, A. J. C. Wilson and R. A. Young. *Acta Crystallographica Section A*, 31 (6), 878.
- Hartig, C., Ernst, M. and Jekel, M., 2001. Membrane filtration of two sulphonamides in tertiary effluents and subsequent adsorption on activated carbon. *Water Research*, 35 (16), 3998-4003.
- Hassani, A., Alidokht, L., Khataee, A.R. and Karaca, S., 2014a. Optimization of comparative removal of two structurally different basic dyes using coal as a low-cost and available adsorbent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45 (4), 1597-1607.
- Hassani, A., Khataee, A. and Karaca, S., 2015. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin by synthesized TiO₂ nanoparticles on montmorillonite: Effect of operation parameters and artificial neural network modeling. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 409, 149-161.
- Hassani, A., Khataee, A., Karaca, S. and Fathinia, M., 2016. Heterogeneous photocatalytic ozonation of ciprofloxacin using synthesized titanium dioxide nanoparticles on a montmorillonite support: parametric studies, mechanistic analysis and intermediates identification. *RSC Advances*, 6 (90), 87569-87583.
- Hassani, A., Vafaei, F., Karaca, S. and Khataee, A.R., 2014b. Adsorption of a cationic dye from aqueous solution using Turkish lignite: Kinetic, isotherm, thermodynamic studies and neural network modeling. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (4), 2615-2624.
- He, T., Zhou, Z., Xu, W., Cao, Y., Shi, Z. and Pan, W.-P., 2010. Visible-light photocatalytic activity of semiconductor composites supported by electrospun fiber. *Composites Science and Technology*, 70 (10), 1469-1475.
- Heberer, T., 2002. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*, 131 (1-2), 5-17.
- Heberer, T., Feldmann, D., Reddersen, K., Altmann, H.-J. and Zimmermann, T., 2002. Production of Drinking Water from Highly Contaminated Surface Waters: Removal of Organic, Inorganic, and Microbial Contaminants Applying Mobile Membrane Filtration Units. *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, 30 (1), 24-33.
- Herrmann, J.-M., 2005. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications *Topics in Catalysis*, 34 (1), 49-65.

- Hilal, H.S., Majjad, L.Z., Zaatar, N. and El-Hamouz, A., 2007. Dye-effect in TiO_2 catalyzed contaminant photo-degradation: Sensitization vs. charge-transfer formalism. *Solid State Sciences*, 9 (1), 9-15.
- Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K. and Kratz, K.-L., 1999. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of The Total Environment*, 225 (1–2), 109-118.
- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W. and Bahnemann, D.W., 1995. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95 (1), 69-96.
- Hoigne, J., 1984. Mechanisms, rates and selectivities of oxidations of organic compounds initiated by ozonation of water. *Handbook of ozone technology and applications*. Ann Arbor Science.
- Homlok, R., Takács, E. and Wojnárovits, L., 2011. Elimination of diclofenac from water using irradiation technology. *Chemosphere*, 85 (4), 603-608.
- Hu, C., Lan, Y., Qu, J., Hu, X. and Wang, A., 2006. Ag/AgBr/ TiO_2 Visible Light Photocatalyst for Destruction of Azodyes and Bacteria. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (9), 4066-4072.
- Hu, L., Flanders, P.M., Miller, P.L. and Strathmann, T.J., 2007. Oxidation of sulfamethoxazole and related antimicrobial agents by TiO_2 photocatalysis. *Water Research*, 41 (12), 2612-2626.
- Huang, H. and Yao, X., 2004. Preparation of rutile TiO_2 thin films by mist plasma evaporation. *Journal of Crystal Growth*, 268 (3–4), 564-567.
- Huang, H. and Yao, X., 2005. Preparation and characterization of rutile TiO_2 thin films by mist plasma evaporation. *Surface and Coatings Technology*, 191 (1), 54-58.
- Huber, M.M., Canonica, S., Park, G.-Y. and von Gunten, U., 2003. Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation and Advanced Oxidation Processes. *Environmental Science & Technology*, 37 (5), 1016-1024.
- Huber, M.M., Göbel, A., Joss, A., Hermann, N., Löffler, D., McArdell, C.S., Ried, A., Siegrist, H., Ternes, T.A. and von Gunten, U., 2005. Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation of Municipal Wastewater Effluents: A Pilot Study. *Environmental Science & Technology*, 39 (11), 4290-4299.
- Ikehata, K., Jodeiri Naghashkar, N. and Gamal El-Din, M., 2006. Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. *Ozone: Science & Engineering*, 28 (6), 353-414.
- Iliev, V., Tomova, D., Bilyarska, L., Eliyas, A. and Petrov, L., 2006. Photocatalytic properties of TiO_2 modified with platinum and silver nanoparticles in the degradation of oxalic acid in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 63 (3–4), 266-271.
- Iliev, V., Tomova, D., Bilyarska, L. and Tyuliev, G., 2007. Influence of the size of gold nanoparticles deposited on TiO_2 upon the photocatalytic destruction of oxalic acid. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 263 (1–2), 32-38.
- Illés, E., Szabó, E., Takács, E., Wojnárovits, L., Dombi, A. and Gajda-Schranz, K., 2014. Ketoprofen removal by O_3 and O_3/UV processes: Kinetics, transformation products and ecotoxicity. *Science of The Total Environment*, 472, 178-184.
- Isariebel, Q.-P., Carine, J.-L., Ulises-Javier, J.-H., Anne-Marie, W. and Henri, D., 2009. Sonolysis of levodopa and paracetamol in aqueous solutions. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16 (5), 610-616.

- Ishibashi, K.-i., Fujishima, A., Watanabe, T. and Hashimoto, K., 2000. Quantum yields of active oxidative species formed on TiO₂ photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 134 (1–2), 139-142.
- Iwasaki, M., Yasumori, A., Shibata, S. and Yamane, M., 1994. Preparation of high homogeneity BaO-TiO₂-SiO₂ gel. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2 (1), 387-391.
- J.R. Bolton, K.G. Bircger, W. Tumas and Tolman, C.A., 2001. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems. *Pure and Applied Chemistry*, 73 (4), 627–637.
- Jagannathan, M., Grieser, F. and Ashokkumar, M., 2013. Sonophotocatalytic degradation of paracetamol using TiO₂ and Fe³⁺. *Separation and Purification Technology*, 103, 114-118.
- Jaumot, J., Escaja, N., Gargallo, R., González, C., Pedroso, E. and Tauler, R., 2002. Multivariate curve resolution: a powerful tool for the analysis of conformational transitions in nucleic acids. *Nucleic Acids Research*, 30 (17), e92-e92.
- Jaumot, J., Gargallo, R., de Juan, A. and Tauler, R., 2005. A graphical user-friendly interface for MCR-ALS: a new tool for multivariate curve resolution in MATLAB. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 76 (1), 101-110.
- Jaumot, J. and Tauler, R., 2010. MCR-BANDS: A user friendly MATLAB program for the evaluation of rotation ambiguities in Multivariate Curve Resolution. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 103 (2), 96-107.
- Jiang, B., Yin, H., Jiang, T., Jiang, Y., Feng, H., Chen, K., Zhou, W. and Wada, Y., 2006. Hydrothermal synthesis of rutile TiO₂ nanoparticles using hydroxyl and carboxyl group-containing organics as modifiers. *Materials Chemistry and Physics*, 98 (2–3), 231-235.
- Jiang, G., Lin, Z., Chen, C., Zhu, L., Chang, Q., Wang, N., Wei, W. and Tang, H., 2011. TiO₂ nanoparticles assembled on graphene oxide nanosheets with high photocatalytic activity for removal of pollutants. *Carbon*, 49 (8), 2693-2701.
- Jitputti, J., Pavasupree, S., Suzuki, Y. and Yoshikawa, S., 2007. Synthesis and photocatalytic activity for water-splitting reaction of nanocrystalline mesoporous titania prepared by hydrothermal method. *Journal of Solid State Chemistry*, 180 (5), 1743-1749.
- Jo, W.-K. and Sivakumar Natarajan, T., 2015. Facile Synthesis of Novel Redox-Mediator-free Direct Z-Scheme CaIn₂S₄ Marigold-Flower-like/TiO₂ Photocatalysts with Superior Photocatalytic Efficiency. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7 (31), 17138-17154.
- Jo, W.K. and Shin, M.H., 2010. Applicability of a continuous-flow system inner-coated with S-doped titania for the photocatalysis of dimethyl sulfide at low concentrations. *Journal of Environmental Management*, 91 (10), 2059-2065.
- Jones, O.A., Lester, J.N. and Voulvoulis, N., 2005. Pharmaceuticals: a threat to drinking water? *Trends in Biotechnology*, 23 (4), 163-167.
- Ju, Y., Yang, S., Ding, Y., Sun, C., Gu, C., He, Z., Qin, C., He, H. and Xu, B., 2009. Microwave-enhanced H₂O₂-based process for treating aqueous malachite green solutions: Intermediates and degradation mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 171 (1–3), 123-132.

- Kalejahi, B.M., Bahram, M., Naseri, A., Bahari, S. and Hasani, M., 2014. Multivariate curve resolution-alternating least squares (MCR-ALS) and central composite experimental design for monitoring and optimization of simultaneous removal of some organic dyes. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 11 (1), 241-248.
- Kandiel, T.A., Feldhoff, A., Robben, L., Dillert, R. and Bahnemann, D.W., 2010. Tailored Titanium Dioxide Nanomaterials: Anatase Nanoparticles and Brookite Nanorods as Highly Active Photocatalysts. *Chemistry of Materials*, 22 (6), 2050-2060.
- Kang, M., 2005. The superhydrophilicity of Al-TiO₂ nanometer sized material synthesized using a solvothermal method. *Materials Letters*, 59 (24-25), 3122-3127.
- Kaniou, S., Pitarakis, K., Barlagianni, I. and Poullos, I., 2005. Photocatalytic oxidation of sulfamethazine. *Chemosphere*, 60 (3), 372-380.
- Kansal, S.K., Sood, S., Umar, A. and Mehta, S.K., 2013. Photocatalytic degradation of Eriochrome Black T dye using well-crystalline anatase TiO₂ nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 581, 392-397.
- Kao, L.-H., Hsu, T.-C. and Lu, H.-Y., 2007. Sol-gel synthesis and morphological control of nanocrystalline TiO₂ via urea treatment. *Journal of Colloid and Interface Science*, 316 (1), 160-167.
- Kasap, S.O., 2006. *Principles of Electronic Materials and Devices*. McGraw-Hill.
- Kasprzyk-Hordern, B., Ziólek, M. and Nawrocki, J., 2003. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 46 (4), 639-669.
- Kaur, S. and Singh, V., 2007. Visible light induced sonophotocatalytic degradation of Reactive Red dye 198 using dye sensitized TiO₂. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14 (5), 531-537.
- Ke, Y.C. and Stroeve, P., 2005. *Polymer-layered Silicate and Silica Nanocomposites*. Elsevier.
- Keller, V., Bernhardt, P. and Garin, F., 2003. Photocatalytic oxidation of butyl acetate in vapor phase on TiO₂, Pt/TiO₂ and WO₃/TiO₂ catalysts. *Journal of Catalysis*, 215 (1), 129-138.
- Khan, M.A., Jung, H.-T. and Yang, O.B., 2006. Synthesis and Characterization of Ultrahigh Crystalline TiO₂ Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (13), 6626-6630.
- Khataee, A., Arefi-Oskoui, S., Fathinia, M., Esmaeili, A., Hanifehpour, Y., Joo, S.W. and Hamnabard, N., 2015a. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of Er-doped PbSe nanoparticles as a visible light-activated photocatalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 398, 255-267.
- Khataee, A., Darvishi Cheshmeh Soltani, R., Hanifehpour, Y., Safarpour, M., Gholipour Ranjbar, H. and Joo, S.W., 2014. Synthesis and Characterization of Dysprosium-Doped ZnO Nanoparticles for Photocatalysis of a Textile Dye under Visible Light Irradiation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (5), 1924-1932.
- Khataee, A., Karimi, A., Arefi-Oskoui, S., Darvishi Cheshmeh Soltani, R., Hanifehpour, Y., Soltani, B. and Joo, S.W., 2015b. Sonochemical synthesis of Pr-doped ZnO nanoparticles for sonocatalytic degradation of Acid Red 17. *Ultrasonics Sonochemistry*, 22, 371-381.

- Khataee, A., Khataee, A., Fathinia, M., Hanifehpour, Y. and Joo, S.W., 2013. Kinetics and Mechanism of Enhanced Photocatalytic Activity under Visible Light Using Synthesized $\text{Pr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ Nanoparticles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (37), 13357-13369.
- Khataee, A., Sheydaei, M., Hassani, A., Taseidifar, M. and Karaca, S., 2015c. Sonocatalytic removal of an organic dye using $\text{TiO}_2/\text{Montmorillonite}$ nanocomposite. *Ultrasonics Sonochemistry*, 22, 404-411.
- Khataee, A.R., 2009. Photocatalytic removal of C.I. Basic Red 46 on immobilized TiO_2 nanoparticles: Artificial neural network modelling. *Environmental Technology*, 30 (11), 1155-1168.
- Khataee, A.R. and Kasiri, M.B., 2010a. Artificial neural networks modeling of contaminated water treatment processes by homogeneous and heterogeneous nanocatalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 331 (1-2), 86-100.
- Khataee, A.R. and Kasiri, M.B., 2010b. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 328 (1-2), 8-26.
- Khataee, A.R., Zarei, M. and Pourhassan, M., 2010. Bioremediation of Malachite Green from Contaminated Water by Three Microalgae: Neural Network Modeling. *CLEAN – Soil, Air, Water*, 38 (1), 96-103.
- Khuri, A.I., 2006. *Response Surface Methodology and Related Topics*. World Scientific.
- Khuri, A.I. and Cornell, J.A., 1996. *Response Surfaces: Designs and Analyses: Second Edition*. Taylor & Francis.
- Kim, B.K., Lee, G.G., Park, H.M. and Kim, N.J., 1999. The Fourth International Conference on Nanostructured Materials (NANO '98) Characteristics of nanostructured TiO_2 powders synthesized by combustion flame-chemical vapor condensation process. *Nanostructured Materials*, 12 (5), 637-640.
- Kim, D.H., Choi, D.-K., Kim, S.-J. and Lee, K.S., 2008. The effect of phase type on photocatalytic activity in transition metal doped TiO_2 nanoparticles. *Catalysis Communications*, 9 (5), 654-657.
- Kim, D.S. and Kwak, S.-Y., 2007. The hydrothermal synthesis of mesoporous TiO_2 with high crystallinity, thermal stability, large surface area, and enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis A: General*, 323, 110-118.
- Kim, M.R., Ahn, S.J. and Jang, D.-J., 2006. Preparation and Characterization of Titania/ZnS Core-Shell Nanotubes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6 (1), 180-184.
- Kim, S. and Kang, M., 2012. Hydrogen production from methanol steam reforming over Cu-Ti-P oxide catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18 (3), 969-978.
- Kıranşan, M., Soltani, R.D.C., Hassani, A., Karaca, S. and Khataee, A., 2014. Preparation of cetyltrimethylammonium bromide modified montmorillonite nanomaterial for adsorption of a textile dye. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45 (5), 2565-2577.
- Knauth, P. and Schoonman, J., 2006. *Nanostructured Materials: Selected Synthesis Methods, Properties and Applications*. Springer US.

- Kolen'ko, Y.V., Churagulov, B.R., Kunst, M., Mazerolles, L. and Colbeau-Justin, C., 2004. Photocatalytic properties of titania powders prepared by hydrothermal method. *Applied Catalysis B: Environmental*, 54 (1), 51-58.
- Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B. and Buxton, H.T., 2002. Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999–2000: A National Reconnaissance. *Environmental Science & Technology*, 36 (6), 1202-1211.
- Konstantinou, I.K. and 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.
- Kumar, N., Bansal, A., Sarma, G.S. and Rawal, R.K., 2014. Chemometrics tools used in analytical chemistry: An overview. *Talanta*, 123, 186-199.
- Kümmerer, K., 2001. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review. *Chemosphere*, 45 (6–7), 957-969.
- Kümmerer, K., 2004. Resistance in the environment. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 54 (2), 311-320.
- Kwon, M., Yoon, Y., Cho, E., Jung, Y., Lee, B.-C., Paeng, K.-J. and Kang, J.-W., 2012. Removal of iopromide and degradation characteristics in electron beam irradiation process. *Journal of Hazardous Materials*, 227–228, 126-134.
- Lagaly, G. and Ziesmer, S., 2003. Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100–102, 105-128.
- Lai, Y.-K., Huang, J.-Y., Zhang, H.-F., Subramaniam, V.-P., Tang, Y.-X., Gong, D.-G., Sundar, L., Sun, L., Chen, Z. and Lin, C.-J., 2010. Nitrogen-doped TiO₂ nanotube array films with enhanced photocatalytic activity under various light sources. *Journal of Hazardous Materials*, 184 (1–3), 855-863.
- Larsen, T.A., Lienert, J., Joss, A. and Siegrist, H., 2004. How to avoid pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Biotechnology*, 113 (1–3), 295-304.
- Leary, R. and Westwood, A., 2011. Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis. *Carbon*, 49 (3), 741-772.
- Lee, M.S., Lee, G.-D., Ju, C.-S. and Hong, S.-S., 2005. Preparations of nanosized TiO₂ in reverse microemulsion and their photocatalytic activity. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 88 (4), 389-401.
- Legrini, O., Oliveros, E. and Braun, A.M., 1993. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, 93 (2), 671-698.
- Legube, B. and Karpel Vel Leitner, N., 1999. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment. *Catalysis Today*, 53 (1), 61-72.
- Lewis, N.S., 2007. Toward Cost-Effective Solar Energy Use. *Science*, 315 (5813), 798-801.
- Li, D., Ohashi, N., Hishita, S., Kolodiazny, T. and Haneda, H., 2005a. Origin of visible-light-driven photocatalysis: A comparative study on N/F-doped and N–F-codoped TiO₂ powders by means of experimental characterizations and theoretical calculations. *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (11), 3293-3302.

- Li, F.B., Li, X.Z., Li, X.M., Liu, T.X. and Dong, J., 2007. Heterogeneous photodegradation of bisphenol A with iron oxides and oxalate in aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 311 (2), 481-490.
- Li, J., Zhao, W., Guo, Y., Wei, Z., Han, M., He, H., Yang, S. and Sun, C., 2015. Facile synthesis and high activity of novel BiVO₄/FeVO₄ heterojunction photocatalyst for degradation of metronidazole. *Applied Surface Science*, 351, 270-279.
- Li, Y., Liu, J.R., Jia, S.Y., Guo, J.W., Zhuo, J. and Na, P., 2012. TiO₂ pillared montmorillonite as a photoactive adsorbent of arsenic under UV irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 191, 66-74.
- Li, Y., Zhang, F., Liang, X. and Yediler, A., 2013. Chemical and toxicological evaluation of an emerging pollutant (enrofloxacin) by catalytic wet air oxidation and ozonation in aqueous solution. *Chemosphere*, 90 (2), 284-291.
- Li, Z., Hou, B., Xu, Y., Wu, D. and Sun, Y., 2005b. Hydrothermal synthesis, characterization, and photocatalytic performance of silica-modified titanium dioxide nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 288 (1), 149-154.
- Liang, Y., Lin, S., Liu, L., Hu, J. and Cui, W., 2015. Oil-in-water self-assembled Ag@AgCl QDs sensitized Bi₂WO₆: Enhanced photocatalytic degradation under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 164, 192-203.
- Lin, C.-C. and Wu, M.-S., 2014. Degradation of ciprofloxacin by UV/S₂O₈²⁻ process in a large photoreactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 285, 1-6.
- Linsebigler, A.L., Lu, G. and Yates, J.T., 1995. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews*, 95 (3), 735-758.
- Lipinski, C.A., Lombardo, F., Dominy, B.W. and Feeney, P.J., 1997. Experimental and computational approaches to estimate solubility and permeability in drug discovery and development settings. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 23 (1-3), 3-25.
- Litter, M.I., 1999. Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, 23 (2-3), 89-114.
- Litter, M.I., 2005. Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. *Environmental Photochemistry Part II* ed., Ed: P. Boule, D.W. Bahnemann and P.K.J. Robertson. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 325-366.
- Little, J.L., 1999. Artifacts in trimethylsilyl derivatization reactions and ways to avoid them. *Journal of Chromatography A*, 844 (1-2), 1-22.
- Liu, C., Nanaboina, V., Korshin, G.V. and Jiang, W., 2012. Spectroscopic study of degradation products of ciprofloxacin, norfloxacin and lomefloxacin formed in ozonated wastewater. *Water Research*, 46 (16), 5235-5246.
- Liu, J., Dong, M., Zuo, S. and Yu, Y., 2009. Solvothermal preparation of TiO₂/montmorillonite and photocatalytic activity. *Applied Clay Science*, 43 (2), 156-159.
- Liu, Z., Zhou, Y., Li, Z., Wang, Y. and Ge, C., 2007. Enhanced photocatalytic activity of (La, N) co-doped TiO₂ by TiCl₄ sol-gel autoigniting synthesis. *Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material*, 14 (6), 552-557.

- Loeb, B.L., 2009. Ozone: Science & Engineering Thirty Years of Progress. *Ozone: Science & Engineering*, 31 (5), 379-392.
- Loh, K.P. and Chua, S.J., 2007. Zinc Oxide Nanorod Arrays: Properties and Hydrothermal Synthesis. *Molecular Building Blocks for Nanotechnology: From Diamondoids to Nanoscale Materials and Applications* ed., Ed: G.A. Mansoori, T.F. George, L. Assoufid and G. Zhang. Springer New York, New York, NY, 92-117.
- Lopez, A., Bozzi, A., Mascolo, G., Ciannarella, R. and Passino, R., 2002. UV and H₂O₂/UV Degradation of a Pharmaceutical Intermediate in Aqueous Solution. *Annali di Chimica*, 92 (1-2), 41-51.
- Lopez, A., Bozzi, A., Mascolo, G. and Kiwi, J., 2003. Kinetic investigation on UV and UV/H₂O₂ degradations of pharmaceutical intermediates in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 156 (1-3), 121-126.
- Ma, J. and Graham, N.J.D., 2000. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation—influence of radical scavengers. *Water Research*, 34 (15), 3822-3828.
- Ma, Y., Lin, Y., Xiao, X., Zhou, X. and Li, X., 2006. Sonication–hydrothermal combination technique for the synthesis of titanate nanotubes from commercially available precursors. *Materials Research Bulletin*, 41 (2), 237-243.
- Ma, Y., Zhang, J., Tian, B., Chen, F., Bao, S. and Anpo, M., 2012. Synthesis of visible light-driven Eu, N co-doped TiO₂ and the mechanism of the degradation of salicylic acid. *Research on Chemical Intermediates*, 38 (8), 1947-1960.
- Ma, Y., Zhang, J., Tian, B., Chen, F. and Wang, L., 2010. Synthesis and characterization of thermally stable Sm,N co-doped TiO₂ with highly visible light activity. *Journal of Hazardous Materials*, 182 (1-3), 386-393.
- Mai, Y.W. and Yu, Z.Z., 2006. *Polymer Nanocomposites*. Elsevier Science.
- Maiti, S., Pramanik, A., Chattopadhyay, S., De, G. and Mahanty, S., 2016. Electrochemical energy storage in montmorillonite K10 clay based composite as supercapacitor using ionic liquid electrolyte. *Journal of Colloid and Interface Science*, 464, 73-82.
- Malato Rodríguez, S., Blanco Gálvez, J., Maldonado Rubio, M.I., Fernández Ibáñez, P., Alarcón Padilla, D., Collares Pereira, M., Farinha Mendes, J. and Correia de Oliveira, J., 2004. Engineering of solar photocatalytic collectors. *Solar Energy*, 77 (5), 513-524.
- Martínez, C., Vilarino, S., Fernández, M.I., Faria, J., L, M.C. and Santaballa, J.A., 2013. Mechanism of degradation of ketoprofen by heterogeneous photocatalysis in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 142-143, 633-646.
- Mas, S., de Juan, A., Lacorte, S. and Tauler, R., 2008. Photodegradation study of decabromodiphenyl ether by UV spectrophotometry and a hybrid hard- and soft-modelling approach. *Analytica Chimica Acta*, 618 (1), 18-28.
- Mason, T.J. and Lorimer, J.P., 1988. *Sonochemistry: Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry*. Ellis Horwood.
- Massart, D.L. and Buydens, L., 1988. Chemometrics in pharmaceutical analysis. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 6 (6), 535-545.

- Matos, J., Laine, J., Herrmann, J.M., Uzcategui, D. and Brito, J.L., 2007. Influence of activated carbon upon titania on aqueous photocatalytic consecutive runs of phenol photodegradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 70 (1–4), 461–469.
- Mehrjouei, M., Müller, S. and Möller, D., 2011. Degradation of oxalic acid in a photocatalytic ozonation system by means of Pilkington Active™ glass. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 217 (2–3), 417–424.
- Mehrjouei, M., Müller, S. and Möller, D., 2012. Removal of fuel oxygenates from water using advanced oxidation technologies by means of falling film reactor. *Chemical Engineering Journal*, 211–212, 353–359.
- Méndez-Arriaga, F., Esplugas, S. and Giménez, J., 2010. Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton. *Water Research*, 44 (2), 589–595.
- Méndez-Arriaga, F., Torres-Palma, R.A., Pétrier, C., Esplugas, S., Gimenez, J. and Pulgarin, C., 2008. Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen. *Water Research*, 42 (16), 4243–4248.
- Meunier, A., 2005. *Clays*. Springer.
- Miao, S., Liu, Z., Han, B., Zhang, J., Yu, X., Du, J. and Sun, Z., 2006. Synthesis and characterization of TiO₂-montmorillonite nanocomposites and their application for removal of methylene blue. *Journal of Materials Chemistry*, 16 (6), 579–584.
- Miao, X.-S., Bishay, F., Chen, M. and Metcalfe, C.D., 2004. Occurrence of Antimicrobials in the Final Effluents of Wastewater Treatment Plants in Canada. *Environmental Science & Technology*, 38 (13), 3533–3541.
- Miao, X.-S., Koenig, B.G. and Metcalfe, C.D., 2002. Analysis of acidic drugs in the effluents of sewage treatment plants using liquid chromatography–electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 952 (1–2), 139–147.
- Michael, I., Hapeshi, E., Aceña, J., Perez, S., Petrović, M., Zapata, A., Barceló, D., Malato, S. and Fatta-Kassinos, D., 2013. Light-induced catalytic transformation of ofloxacin by solar Fenton in various water matrices at a pilot plant: Mineralization and characterization of major intermediate products. *Science of The Total Environment*, 461–462, 39–48.
- Michael, I., Hapeshi, E., Michael, C. and Fatta-Kassinos, D., 2010. Solar Fenton and solar TiO₂ catalytic treatment of ofloxacin in secondary treated effluents: Evaluation of operational and kinetic parameters. *Water Research*, 44 (18), 5450–5462.
- Mills, A. and Le Hunte, S., 1997. An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108 (1), 1–35.
- Mills, A. and Lee, S.-K., 2002. A web-based overview of semiconductor photochemistry-based current commercial applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 152 (1–3), 233–247.
- Milone, C., Dhanagopal, M., Santangelo, S., Lanza, M., Galvagno, S. and Messina, G., 2010. K10 Montmorillonite Based Catalysts for the Growth of Multiwalled Carbon Nanotubes through Catalytic Chemical Vapor Deposition. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (7), 3242–3249.

- Mishra, T., 2008. Anion supported $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ nanomaterial synthesized by reverse microemulsion technique as an efficient catalyst for solvent free nitration of halobenzene. *Catalysis Communications*, 9 (1), 21-26.
- Miyata, T., Tsukada, S. and Minami, T., 2006. Preparation of anatase TiO_2 thin films by vacuum arc plasma evaporation. *Thin Solid Films*, 496 (1), 136-140.
- Mo, J., Zhang, Y., Xu, Q., Lamson, J.J. and Zhao, R., 2009. Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review. *Atmospheric Environment*, 43 (14), 2229-2246.
- Modirshahla, N., Behnajady, M.A., Rahbarfam, R. and Hassani, A., 2012. Effects of operational parameters on decolorization of C. I. Acid Red 88 by $\text{UV/H}_2\text{O}_2$ process: Evaluation of electrical energy consumption. *CLEAN – Soil, Air, Water*, 40 (3), 298-302.
- Modirshahla, N., Hassani, A., Behnajady, M.A. and Rahbarfam, R., 2011. Effect of operational parameters on decolorization of Acid Yellow 23 from wastewater by UV irradiation using ZnO and ZnO/SnO_2 photocatalysts. *Desalination*, 271 (1-3), 187-192.
- Mohamed, R.M., McKinney, D.L. and Sigmund, W.M., 2012. Enhanced nanocatalysts. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 73 (1), 1-13.
- Mohammadi, R., Massoumi, B. and Rabani, M., 2012. Photocatalytic Decomposition of Amoxicillin Trihydrate Antibiotic in Aqueous Solutions under UV Irradiation Using Sn/TiO_2 Nanoparticles. *International Journal of Photoenergy*, 2012.
- Mori, K., Maki, K., Kawasaki, S., Yuan, S. and Yamashita, H., 2008. Hydrothermal synthesis of photocatalysts in the presence of and their application for degradation of organic compounds. *Chemical Engineering Science*, 63 (20), 5066-5070.
- Mukherjee, P.S. and Ray, A.K., 1999. Major Challenges in the Design of a Large-Scale Photocatalytic Reactor for Water Treatment. *Chemical Engineering & Technology*, 22 (3), 253-260.
- Murray, H.H., 1999. Applied clay mineralogy today and tomorrow. *Clay Minerals*, 34 (1), 39-49.
- Myers, R.H., Montgomery, D.C. and Anderson-Cook, C.M., 2009. *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*. Wiley.
- Nag, M., Basak, P. and Manorama, S.V., 2007. Low-temperature hydrothermal synthesis of phase-pure rutile titania nanocrystals: Time temperature tuning of morphology and photocatalytic activity. *Materials Research Bulletin*, 42 (9), 1691-1704.
- Nagaveni, K., Sivalingam, G., Hegde, M.S. and Madras, G., 2004. Photocatalytic Degradation of Organic Compounds over Combustion-Synthesized Nano- TiO_2 . *Environmental Science & Technology*, 38 (5), 1600-1604.
- Nakata, K. and Fujishima, A., 2012. TiO_2 photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13 (3), 169-189.
- Nakata, K., Sakai, M., Ochiai, T., Murakami, T., Takagi, K. and Fujishima, A., 2011. Antireflection and Self-Cleaning Properties of a Moth-Eye-Like Surface Coated with TiO_2 Particles. *Langmuir*, 27 (7), 3275-3278.

- Nawrocki, J. and Kasprzyk-Hordern, B., 2010. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99 (1–2), 27-42.
- Neamțu, M., Bobu, M., Kettrup, A. and Siminiceanu, I., 2013. Ozone photolysis of paracetamol in aqueous solution. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 48 (10), 1264-1271.
- Neena Jaggi and Vij, D.R., 2006. Fourier transform infrared spectroscopy. *Handbook of Applied Solid State Spectroscopy* ed., Ed: D.R. Vij. Springer United States, 411-450.
- Neyens, E. and Baeyens, J., 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98 (1–3), 33-50.
- Nghiem, L.D., Manis, A., Soldenhoff, K. and Schäfer, A.I., 2004. Estrogenic hormone removal from wastewater using NF/RO membranes. *Journal of Membrane Science*, 242 (1–2), 37-45.
- Nghiem, L.D., Schäfer, A.I. and Elimelech, M., 2005. Pharmaceutical Retention Mechanisms by Nanofiltration Membranes. *Environmental Science & Technology*, 39 (19), 7698-7705.
- Nosaka, Y. and Fox, M.A., 1988. Kinetics for electron transfer from laser-pulse irradiated colloidal semiconductors to adsorbed methylviologen: dependence of the quantum yield on incident pulse width. *The Journal of Physical Chemistry*, 92 (7), 1893-1897.
- Nurhadi, M., Efendi, J., Lee, S.L., Mahlia, T.M.I., Chandren, S., Ho, C.S. and Nur, H., 2015. Utilization of low rank coal as oxidation catalyst by controllable removal of its carbonaceous component. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 46, 183-190.
- Ochuma, I.J., Fishwick, R.P., Wood, J. and Winterbottom, J.M., 2007. Optimisation of degradation conditions of 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene in water and reaction kinetics analysis using a cocurrent downflow contactor photocatalytic reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 73 (3–4), 259-268.
- Ökte, A.N. and Sayınsöz, E., 2008. Characterization and photocatalytic activity of TiO₂ supported sepiolite catalysts. *Separation and Purification Technology*, 62 (3), 535-543.
- Ollis, D.F., 1991. Solar-Assisted Photocatalysis for Water Purification: Issues, Data, Questions. *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy: Proceedings of the Eighth International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, IPS-8, held July 15–20, 1990, in Palermo, Italy* ed., Ed: E. Pelizzetti and M. Schiavello. Springer Netherlands, Dordrecht, 593-622.
- Oppenländer, T., 2003. *Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs) - Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts*. Wiley.
- Ou, H.-H. and Lo, S.-L., 2007a. Effect of Pt/Pd-doped TiO₂ on the photocatalytic degradation of trichloroethylene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 275 (1–2), 200-205.
- Ou, H.-H. and Lo, S.-L., 2007b. Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application. *Separation and Purification Technology*, 58 (1), 179-191.
- Paillard, H., Brunet, R. and Dore, M., 1988. Optimal conditions for applying an ozone-hydrogen peroxide oxidizing system. *Water Research*, 22 (1), 91-103.

- Palominos, R., Freer, J., Mondaca, M.A. and Mansilla, H.D., 2008. Evidence for hole participation during the photocatalytic oxidation of the antibiotic flumequine. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 193 (2–3), 139-145.
- Pan, Z., Cai, Q., Luo, Q. and Li, X., 2015. Photocatalytic Ozonation of Oxalic Acid Over Cu(II)-Grafted TiO₂ Under Visible Light Irradiation. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 45 (3), 447-450.
- Pang, Y.L. and Abdullah, A.Z., 2013. Effect of carbon and nitrogen co-doping on characteristics and sonocatalytic activity of TiO₂ nanotubes catalyst for degradation of Rhodamine B in water. *Chemical Engineering Journal*, 214, 129-138.
- Pant, H.R., Pandeya, D.R., Nam, K.T., Baek, W.-i., Hong, S.T. and Kim, H.Y., 2011. Photocatalytic and antibacterial properties of a TiO₂/nylon-6 electrospun nanocomposite mat containing silver nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 189 (1–2), 465-471.
- Paola, A.D., Addamo, M., Augugliaro, V., García-López, E., Loddo, V., Marci, G. and Palmisano, L., 2006. Photodegradation of lincomycin in aqueous solution. *International Journal of Photoenergy*, 2006, 6.
- Parent, Y., Blake, D., Magrini-Bair, K., Lyons, C., Turchi, C., Watt, A., Wolfrum, E. and Prairie, M., 1996. Solar photocatalytic processes for the purification of water: State of development and barriers to commercialization. *Solar Energy*, 56 (5), 429-437.
- Park, H., Park, Y., Kim, W. and Choi, W., 2013. Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 15, 1-20.
- Paul, T., Dodd, M.C. and Strathmann, T.J., 2010. Photolytic and photocatalytic decomposition of aqueous ciprofloxacin: Transformation products and residual antibacterial activity. *Water Research*, 44 (10), 3121-3132.
- Pavasupree, S., Jitputti, J., Ngamsinlapasathian, S. and Yoshikawa, S., 2008. Hydrothermal synthesis, characterization, photocatalytic activity and dye-sensitized solar cell performance of mesoporous anatase TiO₂ nanopowders. *Materials Research Bulletin*, 43 (1), 149-157.
- Pavasupree, S., Ngamsinlapasathian, S., Suzuki, Y. and Yoshikawa, S., 2007. Preparation and characterization of high surface area nanosheet titania with mesoporous structure. *Materials Letters*, 61 (14–15), 2973-2977.
- Pavasupree, S., Suzuki, Y., Yoshikawa, S. and Kawahata, R., 2005. Synthesis of titanate, TiO₂ (B), and anatase TiO₂ nanofibers from natural rutile sand. *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (10), 3110-3116.
- Pelaez, M., Nolan, N.T., Pillai, S.C., Seery, M.K., Falaras, P., Kontos, A.G., Dunlop, P.S.M., Hamilton, J.W.J., Byrne, J.A., O'Shea, K., Entezari, M.H. and Dionysiou, D.D., 2012. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 331-349.
- Petrović, M., Gonzalez, S. and Barceló, D., 2003. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 22 (10), 685-696.

- Pignatello, J.J., Oliveros, E. and MacKay, A., 2006. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36 (1), 1-84.
- Pines, D.S. and Reckhow, D.A., 2002. Effect of Dissolved Cobalt(II) on the Ozonation of Oxalic Acid. *Environmental Science & Technology*, 36 (19), 4046-4051.
- Pirhashemi, M. and Habibi-Yangjeh, A., 2014. Preparation of AgCl–ZnO nanocomposites as highly efficient visible-light photocatalysts in water by one-pot refluxing method. *Journal of Alloys and Compounds*, 601, 1-8.
- Pocostales, P., Álvarez, P. and Beltrán, F.J., 2011. Catalytic ozonation promoted by alumina-based catalysts for the removal of some pharmaceutical compounds from water. *Chemical Engineering Journal*, 168 (3), 1289-1295.
- Prakasam, H.E., Shankar, K., Paulose, M., Varghese, O.K. and Grimes, C.A., 2007. A New Benchmark for TiO₂ Nanotube Array Growth by Anodization. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (20), 7235-7241.
- Putschew, A., Wischnack, S. and Jekel, M., 2000. Occurrence of triiodinated X-ray contrast agents in the aquatic environment. *Science of The Total Environment*, 255 (1–3), 129-134.
- Qamar, M., Yoon, C.R., Oh, H.J., Kim, D.H., Jho, J.H., Lee, K.S., Lee, W.J., Lee, H.G. and Kim, S.J., 2006. Effect of post treatments on the structure and thermal stability of titanate nanotubes. *Nanotechnology*, 17 (24), 5922.
- Qiang, Z., Adams, C. and Surampalli, R., 2004. Determination of Ozonation Rate Constants for Lincomycin and Spectinomycin. *Ozone: Science & Engineering*, 26 (6), 525-537.
- Rabani, J., Yamashita, K., Ushida, K., Stark, J. and Kira, A., 1998. Fundamental Reactions in Illuminated Titanium Dioxide Nanocrystallite Layers Studied by Pulsed Laser. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102 (10), 1689-1695.
- Rajeswari, R. and Kanmani, S., 2009. A study on synergistic effect of photocatalytic ozonation for carbaryl degradation. *Desalination*, 242 (1–3), 277-285.
- Rao, D.G., Senthikumar, R., Byrne, J.A. and Feroz, S., 2012. *Wastewater Treatment: Advanced Processes and Technologies*. IWA Publishing.
- Real, F.J., Benitez, F.J., Acero, J.L., Sagasti, J.J.P. and Casas, F., 2009. Kinetics of the Chemical Oxidation of the Pharmaceuticals Primidone, Ketoprofen, and Diatrizoate in Ultrapure and Natural Waters. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (7), 3380-3388.
- Reddy, E.P., Davydov, L. and Smirniotis, P., 2003. TiO₂-loaded zeolites and mesoporous materials in the sonophotocatalytic decomposition of aqueous organic pollutants: the role of the support. *Applied Catalysis B: Environmental*, 42 (1), 1-11.
- Reisz, E., Schmidt, W., Schuchmann, H.-P. and von Sonntag, C., 2003. Photolysis of Ozone in Aqueous Solutions in the Presence of Tertiary Butanol. *Environmental Science & Technology*, 37 (9), 1941-1948.
- Reyes, C., Fernández, J., Freer, J., Mondaca, M.A., Zaror, C., Malato, S. and Mansilla, H.D., 2006. Degradation and inactivation of tetracycline by TiO₂ photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 184 (1–2), 141-146.
- Richardson, M.L. and Bowron, J.M., 1985. The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 37 (1), 1-12.

- Rincón, A.-G. and Pulgarin, C., 2004. Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H_2O_2 on *E. coli* K12 photocatalytic inactivation by TiO_2 : Implications in solar water disinfection. *Applied Catalysis B: Environmental*, 51 (4), 283-302.
- Rivas, F.J., Beltrán, F.J., Gimeno, O. and Carbajo, M., 2006. Fluorene Oxidation by Coupling of Ozone, Radiation, and Semiconductors: A Mathematical Approach to the Kinetics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45 (1), 166-174.
- Rivas, J., Gimeno, O., Borralho, T. and Carbajo, M., 2010. UV-C photolysis of endocrine disruptors. The influence of inorganic peroxides. *Journal of Hazardous Materials*, 174 (1-3), 393-397.
- Rivas, J., Gimeno, O., Encinas, A. and Beltrán, F., 2009. Ozonation of the pharmaceutical compound ranitidine: Reactivity and kinetic aspects. *Chemosphere*, 76 (5), 651-656.
- Rodríguez, A., Rosal, R., Perdígón-Melón, J.A., Mezcua, M., Agüera, A., Hernando, M.D., Letón, P., Fernández-Alba, A.R. and García-Calvo, E., 2008. Ozone-Based Technologies in Water and Wastewater Treatment. *The Handbook of Environmental Chemistry* ed., Ed: D. Barceló and A.G. Kostianoy. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 127-175.
- Rodríguez, E.M., Márquez, G., León, E.A., Álvarez, P.M., Amat, A.M. and Beltrán, F.J., 2013. Mechanism considerations for photocatalytic oxidation, ozonation and photocatalytic ozonation of some pharmaceutical compounds in water. *Journal of Environmental Management*, 127, 114-124.
- Rodríguez, I., Quintana, J.B., Carpinteiro, J., Carro, A.M., Lorenzo, R.A. and Cela, R., 2003. Determination of acidic drugs in sewage water by gas chromatography-mass spectrometry as tert.-butyldimethylsilyl derivatives. *Journal of Chromatography A*, 985 (1-2), 265-274.
- Rosal, R., Gonzalo, S., Santiago, J., Rodríguez, A., Perdígón-Melón, J.A. and García-Calvo, E., 2011. Kinetics and Mechanism of Catalytic Ozonation of Aqueous Pollutants on Metal Oxide Catalysts. *Ozone: Science & Engineering*, 33 (6), 434-440.
- Rosal, R., Rodríguez, A., Gonzalo, M.S. and García-Calvo, E., 2008. Catalytic ozonation of naproxen and carbamazepine on titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 84 (1-2), 48-57.
- Rothenberger, G., Moser, J., Graetzel, M., Serpone, N. and Sharma, D.K., 1985. Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles. *Journal of the American Chemical Society*, 107 (26), 8054-8059.
- Sacher, F., Lange, F.T., Brauch, H.-J. and Blankenhorn, I., 2001. Pharmaceuticals in groundwaters: Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany. *Journal of Chromatography A*, 938 (1-2), 199-210.
- Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J.R. and Cater, S.R., 1997. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. *Water Research*, 31 (4), 787-798.
- Saghaie, L., Shahlaei, M., Madadkar-Sobhani, A. and Fassihi, A., 2010. Application of partial least squares and radial basis function neural networks in multivariate imaging analysis-quantitative structure activity relationship: Study of cyclin dependent kinase 4 inhibitors. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 29 (4), 518-528.

- Sánchez, L., Peral, J. and Domènech, X., 1998. Aniline degradation by combined photocatalysis and ozonation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 19 (1), 59-65.
- Sankapal, B.R., Sartale, S.D., Lux-Steiner, M.C. and Ennaoui, A., 2006. Chemical and electrochemical synthesis of nanosized TiO₂ anatase for large-area photon conversion. *Comptes Rendus Chimie*, 9 (5-6), 702-707.
- Santiago, D.E., Araña, J., González-Díaz, O., Alemán-Dominguez, M.E., Acosta-Dacal, A.C., Fernandez-Rodríguez, C., Pérez-Peña, J. and Doña-Rodríguez, J.M., 2014. Effect of inorganic ions on the photocatalytic treatment of agro-industrial wastewaters containing imazalil. *Applied Catalysis B: Environmental*, 156-157, 284-292.
- Santiago, J., Agüera, A., del Mar Gómez-Ramos, M., Fernández Alba, A.R., García-Calvo, E. and Rosal, R., 2011. Oxidation by-products and ecotoxicity assessment during the photodegradation of fenofibric acid in aqueous solution with UV and UV/H₂O₂. *Journal of Hazardous Materials*, 194, 30-41.
- Sauleda, R. and Brillas, E., 2001. Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe²⁺ and UVA light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 29 (2), 135-145.
- Savall, A., 1995. Electrochemical Treatment of Industrial Organic Effluents. *CHIMIA International Journal for Chemistry*, 49 (1-2), 23-27.
- Seitz, W., Jiang, J.-Q., Schulz, W., Weber, W.H., Maier, D. and Maier, M., 2008. Formation of oxidation by-products of the iodinated X-ray contrast medium iomeprol during ozonation. *Chemosphere*, 70 (7), 1238-1246.
- Shahmoradi, B., Ibrahim, I.A., Sakamoto, N., Ananda, S., Guru Row, T.N., Soga, K., Byrappa, K., Parsons, S. and Shimizu, Y., 2010. In situ surface modification of molybdenum-doped organic-inorganic hybrid TiO₂ nanoparticles under hydrothermal conditions and treatment of pharmaceutical effluent. *Environmental Technology*, 31 (11), 1213-1220.
- Shemer, H., Kunukcu, Y.K. and Linden, K.G., 2006. Degradation of the pharmaceutical Metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. *Chemosphere*, 63 (2), 269-276.
- Shi, Z.-L., Du, C. and Yao, S.-H., 2011. Preparation and photocatalytic activity of cerium doped anatase titanium dioxide coated magnetite composite. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42 (4), 652-657.
- Silverman, R.B., 2012. *The Organic Chemistry of Drug Design and Drug Action*. Elsevier Science.
- Sirés, I., Arias, C., Cabot, P.L., Centellas, F., Garrido, J.A., Rodríguez, R.M. and Brillas, E., 2007. Degradation of clofibric acid in acidic aqueous medium by electro-Fenton and photoelectro-Fenton. *Chemosphere*, 66 (9), 1660-1669.
- Sirés, I., Garrido, J.A., Rodríguez, R.M., Cabot, P.L., Centellas, F., Arias, C. and Brillas, E., 2006. Electrochemical Degradation of Paracetamol from Water by Catalytic Action of Fe²⁺, Cu²⁺, and UVA Light on Electrogenated Hydrogen Peroxide. *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (1), D1-D9.
- Sirés, I., Oturan, N. and Oturan, M.A., 2010. Electrochemical degradation of β -blockers. Studies on single and multicomponent synthetic aqueous solutions. *Water Research*, 44 (10), 3109-3120.

- Sirimanne, P.M., Yasaki, Y., Sonoyama, N. and Sakata, T., 2003. A comparative study of semiconductor sensitization by micro-crystals of indium sulfide on various porous wide band gap semiconductor substrates. *Materials Chemistry and Physics*, 78 (1), 234-238.
- Sirtori, C., Agüera, A., Gernjak, W. and Malato, S., 2010. Effect of water-matrix composition on Trimethoprim solar photodegradation kinetics and pathways. *Water Research*, 44 (9), 2735-2744.
- Sivalingam, G. and Madras, G., 2004. Photocatalytic degradation of poly(bisphenol-A-carbonate) in solution over combustion-synthesized TiO₂: mechanism and kinetics. *Applied Catalysis A: General*, 269 (1-2), 81-90.
- Sivalingam, G., Priya, M.H. and Madras, G., 2004. Kinetics of the photodegradation of substituted phenols by solution combustion synthesized TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 51 (1), 67-76.
- Skoumal, M., Cabot, P.-L., Centellas, F., Arias, C., Rodríguez, R.M., Garrido, J.A. and Brillas, E., 2006. Mineralization of paracetamol by ozonation catalyzed with Fe²⁺, Cu²⁺ and UVA light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 66 (3-4), 228-240.
- Snyder, S.A., Westerhoff, P., Yoon, Y. and Sedlak, D.L., 2003. Pharmaceuticals, Personal Care Products, and Endocrine Disruptors in Water: Implications for the Water Industry. *Environmental Engineering Science*, 20 (5), 449-469.
- Sökmen, M. and Özkan, A., 2002. Decolourising textile wastewater with modified titania: the effects of inorganic anions on the photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 147 (1), 77-81.
- Song, W., Chen, W., Cooper, W.J., Greaves, J. and Miller, G.E., 2008. Free-Radical Destruction of β -Lactam Antibiotics in Aqueous Solution. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112 (32), 7411-7417.
- Song, Z., Xu, H., Li, K., Wang, H. and Yan, H., 2005. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of titanium acid H₂Ti₂O₅·H₂O nanosheets. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 239 (1-2), 87-91.
- Soulet, B., Tauxe, A. and Tarradellas, J., 2002. Analysis of Acidic Drugs in Swiss Wastewaters. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 82 (10), 659-667.
- Stackelberg, P.E., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D., Henderson, A.K. and Reissman, D.B., 2004. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. *Science of The Total Environment*, 329 (1-3), 99-113.
- Stipe, C.B., Hensley, B.D., Boersema, J.L. and Buckley, S.G., 2010. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Steel: A Comparison of Univariate and Multivariate Calibration Methods. *Applied Spectroscopy*, 64 (2), 154-160.
- Su, C.-C., Bellotindos, L.M., Chang, A.-T. and Lu, M.-C., 2013a. Degradation of acetaminophen in an aerated Fenton reactor. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44 (2), 310-316.
- Su, C.-C., Cada Jr, C.A., Dalida, M.L.P. and Lu, M.-C., 2013b. Effect of UV light on acetaminophen degradation in the electro-Fenton process. *Separation and Purification Technology*, 120, 43-51.

- Subramanian, V., Wolf, E.E. and Kamat, P.V., 2004. Catalysis with TiO₂/Gold Nanocomposites. Effect of Metal Particle Size on the Fermi Level Equilibration. *Journal of the American Chemical Society*, 126 (15), 4943-4950.
- Sui, M., Xing, S., Sheng, L., Huang, S. and Guo, H., 2012. Heterogeneous catalytic ozonation of ciprofloxacin in water with carbon nanotube supported manganese oxides as catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 227–228, 227-236.
- Sui, X., Chu, Y., Xing, S., Yu, M. and Liu, C., 2004. Self-organization of spherical PANI/TiO₂ nanocomposites in reverse micelles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 251 (1–3), 103-107.
- Sumpter, J.P., 1998. Xenoendocrine disrupters — environmental impacts. *Toxicology Letters*, 102–103, 337-342.
- Sun, D., Meng, T.T., Loong, T.H. and Hwa, T.J., 2004. Removal of natural organic matter from water using a nano-structured photocatalyst coupled with filtration membrane. *Water Science and Technology*, 49 (1), 103-110.
- Sun, J.-h., Wang, Y.-k., Sun, R.-x. and Dong, S.-y., 2009. Photodegradation of azo dye Congo Red from aqueous solution by the WO₃–TiO₂/activated carbon (AC) photocatalyst under the UV irradiation. *Materials Chemistry and Physics*, 115 (1), 303-308.
- Sun, J., Yan, X., Lv, K., Sun, S., Deng, K. and Du, D., 2013. Photocatalytic degradation pathway for azo dye in TiO₂/UV/O₃ system: Hydroxyl radical versus hole. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 367, 31-37.
- Sun, W., Zhang, S., Liu, Z., Wang, C. and Mao, Z., 2008. Studies on the enhanced photocatalytic hydrogen evolution over Pt/PEG-modified TiO₂ photocatalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (4), 1112-1117.
- Sun, Z., Chen, Y., Ke, Q., Yang, Y. and Yuan, J., 2002. Photocatalytic degradation of a cationic azo dye by TiO₂/bentonite nanocomposite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 149 (1–3), 169-174.
- Suslick, K.S., 1988. *Ultrasound: Its Chemical, Physical, and Biological Effects*. VCH Publishers.
- Suslick, K.S., Hammerton, D.A. and Cline, R.E., 1986. Sonochemical hot spot. *Journal of the American Chemical Society*, 108 (18), 5641-5642.
- Suzuki, Y., Pavasupree, S., Yoshikawa, S. and Kawahata, R., 2005. Natural rutile-derived titanate nanofibers prepared by direct hydrothermal processing. *Journal of Materials Research*, 20 (04), 1063-1070.
- Suzuki, Y. and Yoshikawa, S., 2004. Synthesis and Thermal Analyses of TiO₂-Derived Nanotubes Prepared by the Hydrothermal Method. *Journal of Materials Research*, 19 (04), 982-985.
- Tahir, M. and Amin, N.S., 2013. Photocatalytic reduction of carbon dioxide with water vapors over montmorillonite modified TiO₂ nanocomposites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 142–143, 512-522.
- Takai, A. and Kamat, P.V., 2011. Capture, Store, and Discharge. Shuttling Photogenerated Electrons across TiO₂–Silver Interface. *ACS Nano*, 5 (9), 7369-7376.
- Tauc, J., 1968. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials Research Bulletin*, 3 (1), 37-46.

- Tauler, R., Smilde, A. and Kowalski, B., 1995. Selectivity, local rank, three-way data analysis and ambiguity in multivariate curve resolution. *Journal of Chemometrics*, 9 (1), 31-58.
- Teh, C.M. and Mohamed, A.R., 2011. Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review. *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (5), 1648-1660.
- Ternes, T.A., 1998. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research*, 32 (11), 3245-3260.
- Ternes, T.A., 2001. Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 20 (8), 419-434.
- Ternes, T.A. and Hirsch, R., 2000. Occurrence and Behavior of X-ray Contrast Media in Sewage Facilities and the Aquatic Environment. *Environmental Science & Technology*, 34 (13), 2741-2748.
- Ternes, T.A., Meisenheimer, M., McDowell, D., Sacher, F., Brauch, H.-J., Haist-Gulde, B., Preuss, G., Wilme, U. and Zulei-Seibert, N., 2002. Removal of Pharmaceuticals during Drinking Water Treatment. *Environmental Science & Technology*, 36 (17), 3855-3863.
- Ternes, T.A., Stüber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, M. and Teiser, B., 2003. Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Water Research*, 37 (8), 1976-1982.
- Ternes, T.A., Stumpf, M., Mueller, J., Haberer, K., Wilken, R.D. and Servos, M., 1999. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants — I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. *Science of The Total Environment*, 225 (1-2), 81-90.
- Thomas, E.V. and Haaland, D.M., 1990. Comparison of multivariate calibration methods for quantitative spectral analysis. *Analytical Chemistry*, 62 (10), 1091-1099.
- Thompson, T.L. and Yates, J.T., 2006. Surface Science Studies of the Photoactivation of TiO₂ New Photochemical Processes. *Chemical Reviews*, 106 (10), 4428-4453.
- Tian, C., Zhang, Z., Hou, J. and Luo, N., 2008. Surfactant/co-polymer template hydrothermal synthesis of thermally stable, mesoporous TiO₂ from TiOSO₄. *Materials Letters*, 62 (1), 77-80.
- Trovó, A.G., Pupo Nogueira, R.F., Agüera, A., Fernandez-Alba, A.R. and Malato, S., 2011. Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process – Chemical and toxicological assessment. *Water Research*, 45 (3), 1394-1402.
- Tsunekawa, S., Sahara, R., Kawazoe, Y. and Kasuya, A., 2000. Origin of the blue shift in ultraviolet absorption spectra of nanocrystalline CeO_{2-x} particles. *Materials Transactions*, 41 (8), 1104-1107.
- Utracki, L.A. and Limited, R.T., 2004. Clay-containing Polymeric Nanocomposites. Rapra Technology Limited.
- Van Gerven, T., Mul, G., Moulijn, J. and Stankiewicz, A., 2007. A review of intensification of photocatalytic processes. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 46 (9), 781-789.

- Varadwaj, G.B.B., Rana, S. and Parida, K.M., 2013. Amine functionalized K10 montmorillonite: a solid acid-base catalyst for the Knoevenagel condensation reaction. *Dalton Transactions*, 42 (14), 5122-5129.
- Vasconcelos, T.G., Henriques, D.M., König, A., Martins, A.F. and Kümmerer, K., 2009. Photo-degradation of the antimicrobial ciprofloxacin at high pH: Identification and biodegradability assessment of the primary by-products. *Chemosphere*, 76 (4), 487-493.
- Velde, B., 1992. Introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses, and environmental significance. Chapman & Hall.
- Vera Candioti, L., De Zan, M.M., Cámara, M.S. and Goicoechea, H.C., 2014. Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. *Talanta*, 124, 123-138.
- Verma, H.R., 2007. X-ray Fluorescence (XRF) and Particle-Induced X-ray Emission (PIXE). *Atomic and Nuclear Analytical Methods: XRF, Mössbauer, XPS, NAA and B63Ion-Beam Spectroscopic Techniques* ed., Ed: H.R. Verma. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1-90.
- Vilhunen, S. and Sillanpää, M., 2010. Recent developments in photochemical and chemical AOPs in water treatment: a mini-review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 9 (4), 323-330.
- Villaroel, E., Silva-Agredo, J., Petrier, C., Taborda, G. and Torres-Palma, R.A., 2014. Ultrasonic degradation of acetaminophen in water: Effect of sonochemical parameters and water matrix. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21 (5), 1763-1769.
- Vishnuganth, M.A., Remya, N., Kumar, M. and Selvaraju, N., 2016. Photocatalytic degradation of carbofuran by TiO₂-coated activated carbon: Model for kinetic, electrical energy per order and economic analysis. *Journal of Environmental Management*, 181, 201-207.
- Vitanov, P., Harizanova, A., Ivanova, T. and Dimitrova, T., 2009. Chemical deposition of Al₂O₃ thin films on Si substrates. *Thin Solid Films*, 517 (23), 6327-6330.
- Vogna, D., Marotta, R., Andreozzi, R., Napolitano, A. and d'Ischia, M., 2004a. Kinetic and chemical assessment of the UV/H₂O₂ treatment of antiepileptic drug carbamazepine. *Chemosphere*, 54 (4), 497-505.
- Vogna, D., Marotta, R., Napolitano, A., Andreozzi, R. and d'Ischia, M., 2004b. Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone. *Water Research*, 38 (2), 414-422.
- Vogna, D., Marotta, R., Napolitano, A. and d'Ischia, M., 2002. Advanced Oxidation Chemistry of Paracetamol. UV/H₂O₂-Induced Hydroxylation/Degradation Pathways and 15N-Aided Inventory of Nitrogenous Breakdown Products. *The Journal of Organic Chemistry*, 67 (17), 6143-6151.
- von Gunten, U., 2003. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research*, 37 (7), 1443-1467.
- Wahi, R.K., Liu, Y., Falkner, J.C. and Colvin, V.L., 2006. Solvothermal synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanocrystals with ultrahigh surface area. *Journal of Colloid and Interface Science*, 302 (2), 530-536.
- Walling, C. and Weil, T., 1974. The ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide in perchloric acid solution. *International Journal of Chemical Kinetics*, 6 (4), 507-516.

- Wang, G., 2007. Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ powders in ethanol–water mixed solutions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 274 (1–2), 185–191.
- Wang, J., Li, J., Xie, Y., Li, C., Han, G., Zhang, L., Xu, R. and Zhang, X., 2010. Investigation on solar photocatalytic degradation of various dyes in the presence of Er³⁺:YAlO₃/ZnO–TiO₂ composite. *Journal of Environmental Management*, 91 (3), 677–684.
- Wang, K., Zhang, J., Lou, L., Yang, S. and Chen, Y., 2004. UV or visible light induced photodegradation of AO7 on TiO₂ particles: the influence of inorganic anions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 165 (1–3), 201–207.
- Wang, S., 2008. A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. *Dyes and Pigments*, 76 (3), 714–720.
- Wang, S., Shiraishi, F. and Nakano, K., 2002. A synergistic effect of photocatalysis and ozonation on decomposition of formic acid in an aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 87 (2), 261–271.
- Wang, Y., Zhang, H., Zhang, J., Lu, C., Huang, Q., Wu, J. and Liu, F., 2011. Degradation of tetracycline in aqueous media by ozonation in an internal loop-lift reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 192 (1), 35–43.
- Weaver, C.E. and Pollard, L.D., 1973. *The Chemistry of Clay Minerals*. Elsevier Scientific Publishing Company.
- Wieringa, F.P., 2006. Five Frequently Asked Questions About UV Safety. *IUVA News*, 8 (2), 27–31.
- Wood, R.W. and Loomis, A.L., 1927. The physical and biological effects of high-frequency sound-waves of great intensity. *Philosophical Magazine*, 4 (22), 417–436.
- Wu, Y., Xing, M. and Zhang, J., 2011. Gel-hydrothermal synthesis of carbon and boron co-doped TiO₂ and evaluating its photocatalytic activity. *Journal of Hazardous Materials*, 192 (1), 368–373.
- Wu, Z., Sheng, Z., Liu, Y., Wang, H., Tang, N. and Wang, J., 2009. Characterization and activity of Pd-modified TiO₂ catalysts for photocatalytic oxidation of NO in gas phase. *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2–3), 542–548.
- Xekoukoulotakis, N.P., Drosou, C., Brebou, C., Chatzisyneon, E., Hapeshi, E., Fattakassinou, D. and Mantzavinos, D., 2011. Kinetics of UV-A/TiO₂ photocatalytic degradation and mineralization of the antibiotic sulfamethoxazole in aqueous matrices. *Catalysis Today*, 161 (1), 163–168.
- Xiao, J., Xie, Y., Nawaz, F., Jin, S., Duan, F., Li, M. and Cao, H., 2016. Super synergy between photocatalysis and ozonation using bulk g-C₃N₄ as catalyst: A potential sunlight/O₃/g-C₃N₄ method for efficient water decontamination. *Applied Catalysis B: Environmental*, 181, 420–428.
- Xu, J.-j., Chen, M.-d. and Fu, D.-g., 2011. Preparation of bismuth oxide/titania composite particles and their photocatalytic activity to degradation of 4-chlorophenol. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 21 (2), 340–345.
- Xu, J., Ao, Y., Chen, M. and Fu, D., 2009. Low-temperature preparation of Boron-doped titania by hydrothermal method and its photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds*, 484 (1–2), 73–79.

- Xu, L., Zang, H., Zhang, Q., Chen, Y., Wei, Y., Yan, J. and Zhao, Y., 2013. Photocatalytic degradation of atrazine by $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Ag-TiO}_2$: Kinetics, mechanism and degradation pathways. *Chemical Engineering Journal*, 232, 174-182.
- Xu, M., Gu, X., Lu, S., Qiu, Z. and Sui, Q., 2014. Role of Reactive Oxygen Species for 1,1,1-Trichloroethane Degradation in a Thermally Activated Persulfate System. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (3), 1056-1063.
- Xu, Y. and Zhang, W.-D., 2015. $\text{CdS/g-C}_3\text{N}_4$ Hybrids with Improved Photostability and Visible Light Photocatalytic Activity. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2015 (10), 1744-1751.
- Xu, Y., Zhou, T., Huang, S., Xie, M., Li, H., Xu, H., Xia, J. and Li, H., 2015. Preparation of magnetic $\text{Ag/AgCl/CoFe}_2\text{O}_4$ composites with high photocatalytic and antibacterial ability. *RSC Advances*, 5 (52), 41475-41483.
- Yahya, M.S., Oturan, N., El Kacemi, K., El Karbane, M., Aravindakumar, C.T. and Oturan, M.A., 2014. Oxidative degradation study on antimicrobial agent ciprofloxacin by electro-fenton process: Kinetics and oxidation products. *Chemosphere*, 117, 447-454.
- Yamazaki, S., Tanaka, S. and Tsukamoto, H., 1999. Kinetic studies of oxidation of ethylene over a TiO_2 photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 121 (1), 55-61.
- Yang, L., Hu, C., Nie, Y. and Qu, J., 2009. Catalytic Ozonation of Selected Pharmaceuticals over Mesoporous Alumina-Supported Manganese Oxide. *Environmental Science & Technology*, 43 (7), 2525-2529.
- Yang, L., Yu, L.E. and Ray, M.B., 2008. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO_2 photocatalysis. *Water Research*, 42 (13), 3480-3488.
- Yang, X. and Tamai, N., 2001. How fast is interfacial hole transfer? In situ monitoring of carrier dynamics in anatase TiO_2 nanoparticles by femtosecond laser spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3 (16), 3393-3398.
- Yap, P.-S. and Lim, T.-T., 2011. Effect of aqueous matrix species on synergistic removal of bisphenol-A under solar irradiation using nitrogen-doped TiO_2/AC composite. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101 (3-4), 709-717.
- Yariv, S. and Cross, H., 2001. *Organo-Clay Complexes and Interactions*. Taylor & Francis.
- Yesodharan, S., 2002. Supercritical water oxidation: An environmentally safe method for the disposal of organic wastes. *Current Science*, 82 (9), 1112-1122.
- Yıldırım, A.Ö., Gül, Ş., Eren, O. and Kuşvuran, E., 2011. A Comparative Study of Ozonation, Homogeneous Catalytic Ozonation, and Photocatalytic Ozonation for C.I. Reactive Red 194 Azo Dye Degradation. *CLEAN – Soil, Air, Water*, 39 (8), 795-805.
- Yoshida, R., Suzuki, Y. and Yoshikawa, S., 2005a. Effects of synthetic conditions and heat-treatment on the structure of partially ion-exchanged titanate nanotubes. *Materials Chemistry and Physics*, 91 (2-3), 409-416.
- Yoshida, R., Suzuki, Y. and Yoshikawa, S., 2005b. Syntheses of $\text{TiO}_2(\text{B})$ nanowires and TiO_2 anatase nanowires by hydrothermal and post-heat treatments. *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (7), 2179-2185.

- Yoshitake, H., Sugihara, T. and Tatsumi, T., 2002. Preparation of Wormhole-like Mesoporous TiO₂ with an Extremely Large Surface Area and Stabilization of Its Surface by Chemical Vapor Deposition. *Chemistry of Materials*, 14 (3), 1023-1029.
- Yu, J., Wang, G., Cheng, B. and Zhou, M., 2007. Effects of hydrothermal temperature and time on the photocatalytic activity and microstructures of bimodal mesoporous TiO₂ powders. *Applied Catalysis B: Environmental*, 69 (3–4), 171-180.
- Yu, J. and Yu, H., 2006. Facile synthesis and characterization of novel nanocomposites of titanate nanotubes and rutile nanocrystals. *Materials Chemistry and Physics*, 100 (2–3), 507-512.
- Yu, J., Yu, H., Cheng, B., Zhao, X. and Zhang, Q., 2006. Preparation and photocatalytic activity of mesoporous anatase TiO₂ nanofibers by a hydrothermal method. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 182 (2), 121-127.
- Yu, S., Lee, B., Lee, M., Cho, I.-H. and Chang, S.-W., 2008. Decomposition and mineralization of cefaclor by ionizing radiation: Kinetics and effects of the radical scavengers. *Chemosphere*, 71 (11), 2106-2112.
- Yu, Y., Yu, J.C., Yu, J.-G., Kwok, Y.-C., Che, Y.-K., Zhao, J.-C., Ding, L., Ge, W.-K. and Wong, P.-K., 2005. Enhancement of photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ by using carbon nanotubes. *Applied Catalysis A: General*, 289 (2), 186-196.
- Yuan, J., Hu, H., Chen, M., Shi, J. and Shangguan, W., 2008. Promotion effect of Al₂O₃–SiO₂ interlayer and Pt loading on TiO₂/nickel-foam photocatalyst for degrading gaseous acetaldehyde. *Catalysis Today*, 139 (1–2), 140-145.
- Yuan, L., Huang, D., Guo, W., Yang, Q. and Yu, J., 2011. TiO₂/montmorillonite nanocomposite for removal of organic pollutant. *Applied Clay Science*, 53 (2), 272-278.
- Zarei, M., Khataee, A.R., Ordikhani-Seyedlar, R. and Fathinia, M., 2010. Photoelectro-Fenton combined with photocatalytic process for degradation of an azo dye using supported TiO₂ nanoparticles and carbon nanotube cathode: Neural network modeling. *Electrochimica Acta*, 55 (24), 7259-7265.
- Zhang, F.-B. and Li, H.-L., 2007. Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanofibres. *Materials Science and Engineering: C*, 27 (1), 80-82.
- Zhang, H. and Banfield, J.F., 2000. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104 (15), 3481-3487.
- Zhang, L.-S., Wong, K.-H., Yip, H.-Y., Hu, C., Yu, J.C., Chan, C.-Y. and Wong, P.-K., 2010. Effective Photocatalytic Disinfection of E. coli K-12 Using AgBr–Ag–Bi₂WO₆ Nanojunction System Irradiated by Visible Light: The Role of Diffusing Hydroxyl Radicals. *Environmental Science & Technology*, 44 (4), 1392-1398.
- Zhang, L., Li, X., Chang, Z. and Li, D., 2011a. Preparation, characterization and photoactivity of hollow N, Co co-doped TiO₂/SiO₂ microspheres. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 14 (1), 52-57.

- Zhang, X., Sun, D.D., Li, G. and Wang, Y., 2008. Investigation of the roles of active oxygen species in photodegradation of azo dye AO7 in TiO₂ photocatalysis illuminated by microwave electrodeless lamp. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 199 (2–3), 311-315.
- Zhang, X., Zhou, M. and Lei, L., 2005. Preparation of anatase TiO₂ supported on alumina by different metal organic chemical vapor deposition methods. *Applied Catalysis A: General*, 282 (1–2), 285-293.
- Zhang, Y., Wang, D. and Zhang, G., 2011b. Photocatalytic degradation of organic contaminants by TiO₂/sepiolite composites prepared at low temperature. *Chemical Engineering Journal*, 173 (1), 1-10.
- Zhang, Z., Liu, B., Lv, K., Sun, J. and Deng, K., 2014. Aerobic oxidation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural into 5-hydroxymethyl-2-furancarboxylic acid catalyzed by a montmorillonite K-10 clay immobilized molybdenum acetylacetonate complex. *Green Chemistry*, 16 (5), 2762-2770.
- Zhao, B., Wang, X., Shang, H., Li, X., Li, W., Li, J., Xia, W., Zhou, L. and Zhao, C., 2016. Degradation of trichloroacetic acid with an efficient Fenton assisted TiO₂ photocatalytic hybrid process: Reaction kinetics, byproducts and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 289, 319-329.
- Zhou, H. and Smith, D.W., 2001. Advanced technologies in water and wastewater treatment. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 28 (S1), 49-66.
- Zhou, M., Yu, J., Liu, S., Zhai, P. and Jiang, L., 2008. Effects of calcination temperatures on photocatalytic activity of SnO₂/TiO₂ composite films prepared by an EPD method. *Journal of Hazardous Materials*, 154 (1–3), 1141-1148.
- Zhu, S.-N., Hui, K.N., Hong, X. and Hui, K.S., 2014. Catalytic ozonation of basic yellow 87 with a reusable catalyst chip. *Chemical Engineering Journal*, 242, 180-186.
- Zwiener, C. and Frimmel, F.H., 2000. Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. *Water Research*, 34 (6), 1881-1885.
- Zyoud, A., Zaatar, N., Saadeddin, I., Helal, M.H., Campet, G., Hakim, M., Park, D. and Hilal, H.S., 2011. Alternative natural dyes in water purification: Anthocyanin as TiO₂-sensitizer in methyl orange photo-degradation. *Solid State Sciences*, 13 (6), 1268-1275.

ÖZGEÇMİŞ

Aydin HASSANI 24 Temmuz, 1982 yılında İran'ın Shahindezh ilçesinde doğdu. Şubat 2005 yılında Urmia Üniversitesi'nde (İran) Kimya alanında lisans derecesini aldı. Tabriz IAU'de (İran) Uygulamalı Kimya alanında, yüksek lisans çalışmalarını tamamladıktan sonra Atatürk Üniversitesi (Türkiye) Fen Fakültesi, Kimya Bölümünde Sayın Prof. Dr. Semra KARACA danışmanlığında ve Tabriz Üniversitesi (İran) öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Alireza KHATAEE ortak danışmanlığında 2011'de başladığı “TiO₂/Montmorillonit nanokompozitinin sentezi ve sulu çözeltilerden ilaç türü kirleticilerin fotokatalitik oksidasyon ve fotokatalitik ozonlama prosesleriyle bozundurulmasına yönelik uygulamalar: proseslerin modellenmesi ve optimizasyonu” konulu doktora çalışmasını Eylül 2016'da tamamladı. 2014 yılının Nisan–Temmuz ayları arasında, Erasmus programı çerçevesinde Bologna (İtalya) Üniversitesinde Sayın Prof. Dr. Margherita VENTURI'nin araştırma laboratuvarında misafir doktora öğrencisi olarak çalıştı. 2015 yılında Erzurum'daki (Türkiye) İran İslam Cumhuriyeti Genel Konsoloslugu tarafından “En iyi doktora öğrencisi” olarak ödüllendirildi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitü tarafından iki kez “yüksek onur belgesiyle” ödüllendirildi. Bugüne kadar; 21 SCI (Science Citation Index) indeksli makalesi ve yazdığı kitabın bir bölümü yayınlandı. Ayrıca, ulusal ve uluslararası konferanslara katıldı. “h-index”i 8'dir ve halen uluslararası 19 dergide hakemlik yapmaktadır.