

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NANO BOYUTLU DEMİR PARTİKÜLLERİ İLE SULU ORTAMLARDA
TETRASİKLİNLERİN GİDERİM MEKANİZMASININ İNCELENMESİ

Yüksek Lisans Tezi

Hande TÜRK

Anabilim Dalı: Çevre Mühendisliği

Programı: Çevre Bilimleri

HAZİRAN-2014

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NANO BOYUTLU DEMİR PARTİKÜLLERİ İLE SULU ORTAMLARDA
TETRASİKLİNLERİN GİDERİM MEKANİZMASININ İNCELENMESİ

Yüksek Lisans Tezi

Hande TÜRK

121112108

Ana bilim Dalı: Çevre Mühendisliği

Programı: Çevre Bilimleri

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Özge (KAYA) HANAY

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 11.06.2014

HAZİRAN-2014

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NANO BOYUTLU DEMİR PARTİKÜLLERİ İLE SULU ORTAMLARDA
TETRASİKLİNLERİN GİDERİM MEKANİZMASININ İNCELENMESİ

Yüksek Lisans Tezi

Hande TÜRK

121112108

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 11.06.2014
Tezin Savunulduğu Tarih : 26.06.2014

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Özge (KAYA) HANAY (F.Ü)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Arzu YADİGAR DURSUN

Yrd. Doç. Dr. Mehmet KALENDER

HAZİRAN-2014

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Bilimleri Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır. Çalışma TÜBİTAK tarafından 111Y092 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

Çalışmayı başından sonuna kadar denetleyerek her türlü katkı ve öneriyi yapan değerli hocam, Yrd. Doç. Dr. Özge (KAYA) HANAY'a teşekkür ederim.

Hande TÜRK

ELAZIĞ- 2014

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
TABLolar LİSTESİ	VIII
KISALTMALAR.....	IX
SEMBOLLER LİSTESİ	X
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Çalışmanın Amacı.....	2
2. NANO-TEKNOLOJİNİN TANIMI VE TARİHÇESİ.....	2
2.1. Sıfır Değerlikli Nano Demir (nZVI)	4
2.2. Organik Kirleticilerin Degredasyonu	7
2.3. İnorganik Kirleticilerin Islahı.....	8
2.4. Demir Nanopartiküllerin Sentezi	9
2.5. nZVI'nin Çevresel Ortamda Akıbeti ve Taşınımı.....	12
2.6. Aglomerasyon ve Zeta Potansiyeli.....	12
2.7. Partikül-Tanecik Etkileşimleri	14
2.8. Jeokimya	14
2.9. Dağıtım Metodu	14
2.10. Katalizörler.....	16
2.11. Kaplamalar	16
2.12. nZVI'nin Biyoyararlanımı Ve Biyoakümülyasyonu.....	18
2.13. Toksisite	19
3. ANTİBİYOTİKLER.....	20
3.1. Antibiyotiklerin Sınıflandırılması	20
3.2. Antibiyotiklerin Etkileri ve Çevresel Kaynakları	21
3.3. Tetrasiklin Antibiyotiklerin Özellikleri.....	24
4. ADSORPSİYON	25
4.1. Adsorpsiyon Çeşitleri.....	26
4.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon (Fizisorpsiyon).....	26
4.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)	26

4.4.3. Adsorpsiyon İzotermi	27
4.4.4. Freundlich İzotermi	27
4.4.5. Langmuir İzotermi	27
5. nZVI VE TETRASİKLİNLERİN GİDERİMİ İLE İLGİLİ LİTERATÜR	
TARAMASI	29
6. MATERYAL VE METOT	41
6.1. Sıfır Değerlikli Nano Boyuttaki Demirin Hazırlanması	41
6.2. SEM ve EDX Analizi	42
6.3. Kesikli Deney Serileri	42
6.4. Tetrasiklinlerin Analizi	44
6.4.1. Tetrasiklinlerin Ara Ürünlerinin Analizi	45
6.5. Kinetik Hesaplamaları	46
6.6. Adsorpsiyon İzotermi	47
6.6.1. Langmuir İzotermi	47
6.6.2. Freundlich İzotermi	48
7. BULGULAR VE TARTIŞMA	49
7.1. SEM ve EDX Analiz Sonuçları	49
7.2. nZVI ile Yapılan Deney Serileri	51
7.2.1. pH'ın Etkisi	51
7.2.2. nZVI Dozajının Etkisi	54
7.2.3. Sıcaklığın Etkisi	57
7.2.4. nZVI ile Kinetik Çalışma Sonuçları	59
7.2.5. nZVI ile İzoterm Çalışma Sonuçları	59
7.3. Tetrasiklinlerin Parçalanma Ürünleri	65
7.3.1. nZVI ile Belirlenen Ara Ürünler	67
7.4. Desorpsiyon Sonuçları	69
8. SONUÇ ve ÖNERİLER	71
KAYNAKLAR	73
EKLER	92
EK 1. Bazı tetrasiklinlerin ara ürünlerinin LS-MS-MS'de belirlenen kromatogramları	92
ÖZGEÇMİŞ	96

ÖZET

NANO BOYUTLU DEMİR PARTİKÜLLERİ İLE SULU ORTAMLARDA TETRASİKLİNLERİN GİDERİM MEKANİZMASININ İNCELENMESİ

Bu çalışmada nano boyutlu demir partikülleri ile sulu ortamlarda tetrasiklinlerin (TC) giderim mekanizması incelenmiştir. Bunun için laboratuvar ortamında kimyasal indirgeme metoduyla nano ölçekli sıfır değerlikli demir (nZVI) hazırlanmıştır.

Çözelti pH'sı, nZVI dozajı, temas süresi ve reaksiyon sıcaklığı sistematik olarak incelenmiştir. Bunun yanı sıra, maksimum tetrasiklin giderim yüzdelerinin sağlandığı optimum işletme şartlarında tetrasiklinlerin parçalanma ürünleri belirlenmiştir.

Adsorpsiyon davranışı pH'ya bağlıdır ve tetrasiklinlerin türüne bağlı olmadan elektrostatik etkileşimden dolayı pH:6, en iyi giderim verimlerini sağlayan pH değeri olarak belirlenmiştir. Bunun yanı sıra tetrasiklinlerin giderimi üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi önemsizdir. Tetrasiklinlerin (TC) etkili adsorpsiyonu için 0.4 ve 0.6 g/L aralığındaki nZVI dozajı yeterli olmuştur. TC adsorpsiyon kinetiklerinin 2 saat içerisinde dengeye ulaştığı ve yalancı ikinci dereceden hız modeline uyduğu belirlenmiştir.

LC-MS-MS analiz sonuçları TC için esas parçalanma ürünün 4-epi-tetrasiklin olarak belirlerken OTC'nin ara ürünleri belirlenememiştir. Diğer taraftan, nZVI sadece ana bileşenleri değil aynı zamanda bu bileşenlerin parçalanma ürünlerini de adsorpladığı hidroklorik asit ile yapılan desorpsiyon işleminden elde edilmiştir. Tetrasiklinlerin giderim mekanizmasının esas olarak nZVI ile adsorpsiyona dayalı olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Tetrasiklin, Adsorpsiyon, Nano ölçekli sıfır değerlikli demir.

SUMMARY

THE EVOLUTION OF REMOVAL MECHANISM OF TETRACYCLINES BY NANO SCALE IRON PARTICLES FROM AQUES SOLUTIONS

In this study the removal mechanism of TCs by nanoscale zero valent iron (nZVI) was evaluated. Therefore, nZVI was prepared by using chemical reduction method in the laboratory.

Experimental variables such as solution pH, nZVI dosage, contact time and reaction temprature were systematically studied. Moreover, the degradation products of TCs were determined at optimum operating conditions which were provided to maximum TCs removal percentages.

The adsorption behavior was pH-dependent and favored at pH: 6 regardless of tetracycline considered which was probably due to electrostatic attraction between nZVI and TCs. In addition to the influence of reaction temperature on TCs removal was insignificant. nZVI dosages between 0.4 and 0.6 were enough to efficient TCs adsorption. TCs adsorption kinetics were found that equilibrium was reached within 2 h following the pseudo-second order model.

The results from LC-MS-MS analysis showed that main degradation product was 4-epi-tetracycline for TC while by-products of OTC were insignificant. On the other hand, nZVI could adsorb not only parent compounds but also degradation products of these compounds which was obtained from the desorption process with hydrochloric acid. The removal mechanism was mainly due to the adsorption of TC and OTC on nZVI surface.

Key Words: Tetracycline, Adsorption, Nanoscale zero valent iron.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Farklı yapıların boyut skalasında gösterimi	3
Şekil 2.2. Demir türlerinin standart indirgenme potansiyelleri	5
Şekil 2.3. nZVI'nin çekirdek-kabuk yapısı için bir model ve metallerin alım mekanizmaları	11
Şekil 2.4. nZVI stabilizasyonunun muhtemel metodları	17
Şekil 2.5. Çeşitli zamanlardaki nZVI ve stabilize nZVI (a) ve (b) nZVI ve S-nZVI 1 dak. sonra; (c) ve (d) 10 dak. sonra; (e) ve f) 2 saat sonra; (g) nZVI 2 gün sonra; ve (h) S-nZVI 60 gün sonra	18
Şekil 3.1. Tetrasiklin antibiyotiklerin moleküler yapısı	24
Şekil 6.2. Tetrasiklinlerin ve parçalanma ürünlerinin kimyasal yapıları	44
Şekil 6.3. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) ve tetrasiklin (TC), klortetrasiklin (CTC) ve oksitetrasiklin (OTC) kromatogramları	45
Şekil 6.4. LC-MS/MS'in çalışır durumdaki görüntüsü.	46
Şekil 7.1. Nano boyutlu ZVI'nin SEM görüntüsü ve EDX grafiği.	49
Şekil 7.2. TC (a), OTC (b) ve CTC (c) giderimine pH'ın etkisi. (nZVI dozajı: 0.4 g/L, $C_{0(TC, OTC, CTC)}$: 60 mg/L, T: 30 °C).	53
Şekil 7.3. Tetrasiklinin pH'a bağlı olarak iyonik türleri.	54
Şekil 7.4. TC (a), OTC (b) ve CTC (c) giderimine nZVI dozajının etkisi ($C_{0(TC, OTC, CTC)}$: 60 mg/L, pH: 6, T: 30°C).	56
Şekil 7.5. TC, OTC ve CTC giderimine sıcaklığın etkisi ($C_{0(TC, OTC, CTC)}$: 60 mg/L, pH: 6, nZVI dozajı: 0.4 g/L (TC ve CTC), 0.6 g/L (OTC)).	58
Şekil 7.6. Farklı sıcaklıklarda yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği (a: TC, b: OTC, c: CTC)	60
Şekil 7.7. Tetrasiklinlerin Langmuir adsorpsiyon izotermi (a: TC, b: OTC, c: CTC) (qden/cden)	61
Şekil 7.8. Tetrasiklinlerin Langmuir adsorpsiyon izotermi (a: TC, b: OTC, c: CTC)	62
Şekil 7.9. Tetrasiklinlerin Freundlich adsorpsiyon izotermi (a: TC, b: OTC, c: CTC)	63
Şekil 7.10. Oksitetrasiklinin kimyasal yapısı	67
Şekil 7.11. nZVI ile TC ara ürünlerinin oluşumu	68
Şekil 7.12. nZVI ile CTC ara ürünlerinin oluşumu	68
Şekil 7.13. Ara ürünlerin desorplanan miktarları	69

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Nano-malzeme örnekleri	3
Tablo 2.2. Nano ölçekli demir partikülleri ile giderilebilen yaygın çevresel kirleticiler.....	7
Tablo 3.1. İlaç fabrikalarından çevreye yayılan kirlilik derecesi	23
Tablo 3.2. Tetrasiklin antibiyotiklerin pK _a değerleri	24
Tablo 5.1. nZVI kullanılarak giderimi sağlanan maddeler	35
Tablo 7.1. Nano boyutlu ZVI için % olarak ağırlıkça ve atomik değerleri	50
Tablo 7.2. nZVI'nin, belirlenen fizikokimyasal özellikler	50
Tablo 7.3. Reaksiyon sonundaki pH değerleri.....	54
Tablo 7.4. Sıcaklık değişimi ile 1.derece ve 2.dereceden reaksiyon hız sabitleri.....	59
Table 7.5. Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri.	64
Tablo 7.6. Üç tetrasiklin için farklı adsorbanların maksimum adsorpsiyon kapasiteleri. ..	65
Tablo 7.7. nZVI ile yapılan deney serileri ile belirlenen optimum pH, dozaj değerleri ve denge süresi.....	64

KISALTMALAR

AB	:Avrupa Birliği
AÇKYR	:Anaerobik Çok Kademeli Yatak Reaktör
BNP	:Bimetalik Nano Ölçekli Partiküller
[CMC]	:Karboksimetil Selüloz
CTC	:Klortetrasiklin
ÇO	: Çözünmüş Oksijen
EPA	:Çevre Koruma Ajansı
EZVI	:Sıfır Değerlikli Emülsifiye Demir
HBS	:Hidrolik Bekleme Süresi
HPLC	:Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
HRT	:Hidrolik Bekleme Süresi
KOİ	:Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LC-MS-MS	:Sıvı Kromatografisi
mZVI	:Mikro Ölçekli Sıfır Değerlikli
nZVI	:Sıfır Değerlikli Demir
ORP	:Oksidasyon Redüksiyon Potansiyeli
OTC	:Oksitetrasiklin
[PAP]	:Polyasarat
[PSS]	:Polisitrien Sülfonat
SBR	:Ardışık Kesikli Reaktör
SMZ	:Sülfametazin
TC	:Tetrasiklin
UASB	:Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Yataklı Reaktör
UFFBR	:Yukarı Akışlı Sabit Yataklı Reaktör
UL	:En Üst Alım Seviyesi
ZVI	:Sıfır Değerlikli Demir

SEMBOLLER LİSTESİ

K_{SA}	:Yüzey Alanı Normalize Hız Sabiti
nm	:Nanometre
m	:Metre
mg	:Miligram
mL	:Mililitre
mM	:Milimolar
mV	:Milivolt
μm	:Mikromolar
P_{KA}	:İyonlaşma Sabiti Eksi Logaritması
ζ	:Zeta Potansiyeli

1. GİRİŞ

Antibakteriyel ilaçlar doğal veya sentetik yapıda olup, mikroorganizmaların fonksiyonlarını önler veya ölümüne neden olurlar. Bakterilerin fonksiyonlarını önleyen antibakteriyel ilaçlar bakteriyostatik, ölümüne neden olanlar ise bakterisit olarak sınıflandırılır. Bazı ilaçlar, belirli koşullarda her iki etkiyi de gösterebilir. Bu grup ilaçlar, tıp ve veteriner hekimliğinde enfeksiyon hastalıklarını önlemek ve tedavi etmek veya hayvansal verimi artırmak amacıyla yaygın olarak kullanılır (Kümmerer, 2001; Walsh, 2003).

İlaç uygulanan hayvanların idrar ve dışkılarında önemli düzeyde ana bileşik veya metabolit bulunabilir. Bu nedenle, özellikle dışkının tarım arazilerinde gübre olarak kullanılması sonucu, bu alanlarda antibakteriyel ilaç kirliliği oluşur (Sorensen vd., 1998). İlaç üretimi süreci antibiyotiklerin çevreye ulaşmasından sınırlı düzeyde sorumludur. Bu aşamada meydana gelen atık ürünler, bu maddelerin imhası için kullanılan alanların yüzey ve yeraltı sularına ulaşp kirliliğe neden olabilir (Hirsch ve ark., 1999). Kullanılmayan veya kullanım süresi aşılmış ilaçların kontrolsüz olarak imha edilmesi diğer bir kirlilik nedeni olarak kabul edilebilir (Sarmah vd., 2006). Antibakteriyel ilaçlar, çevreye ulaştıklarında su veya toprakta yaşayan organizmaları olumsuz etkileyebilir. Bu nedenle Avrupa Birliği'nde, tüm medikal ürünlerin çevredeki etkilerinin, AB parlamentosunun ilgili komisyonlarının direktiflerine göre değerlendirilmesi bir zorunluluktur ve çevredeki ilaç emisyonunun azaltılması risk değerlendirme sürecinin önemli bir hedefidir (European Union, 2004; Kümmerer, 2001; Kümmerer, 2003; European Union, 2001).

Tarımsal faaliyetler, antibakteriyel ilaç kirliliğinden önemli ölçüde sorumludur. Çünkü hayvan gübresi tarım arazileri için önemli bir besin kaynağıdır (Eravmis., 2003) Tetrasiklin antibiyotiklerinin belli şartlar altında stabil olmadığı bilinmektedir. Aynı zamanda tetrasiklinlerin uzun süre bekletilmesi ile abiotik dönüşümler; izomerizasyon dehidratasyon, yer değiştirme ve oksijenle etkileşimler oluşabilmektedir (Chen ve Huang, 2010). Tetrasiklinlerin parçalanma ürünlerinin oluşumu, ortam pH'ına ve ışığa maruziyete de bağlıdır. pH: 3-6.5 aralığında tetrasiklinlerin epimerik formları ve anhidro formları oluşabilir ve nötre yakın ve zayıf alkali şartlarda (pH: 6.5-9) ise daha yavaş olarak epimerizasyon gerçekleşebilir (Sorensen vd., 2002). Bu parçalanma ürünlerini belirlemek çevresel risk değerlendirilmesi açısından önemlidir.

Sığır ve domuz gübresi, besin içeriklerinin diğerlerine göre yüksek olması nedeniyle birçok ülkede tarımda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, kanatlı ve küçükbaş hayvan gübresi de tarım arazilerine uygulanmaktadır. Hayvan gübresinin tarım arazilerinde kullanılması sonucu toprağın nemi, pH'sı ve tampon kapasitesi değişerek organik karbon miktarı artar. Ayrıca hayvansal verimi artırmak amacıyla kullanılan iz element ve ek besin maddeleri gübre aracılığıyla çevreye taşınır. Gübre ve toprağın yapısıyla birlikte mevsim koşulları, ilaçların çevredeki düzeyini etkiler. Tüm bu faktörler topraktaki mikroorganizma düzeyi ve toprağın yüzey katmanındaki mikroorganizmaların yapısını değiştirebilir (Eravmis., 2003). Tetrasiklinlerin arıtılması amacıyla yaygın olarak ileri arıtma teknolojileri uygulanmaktadır.

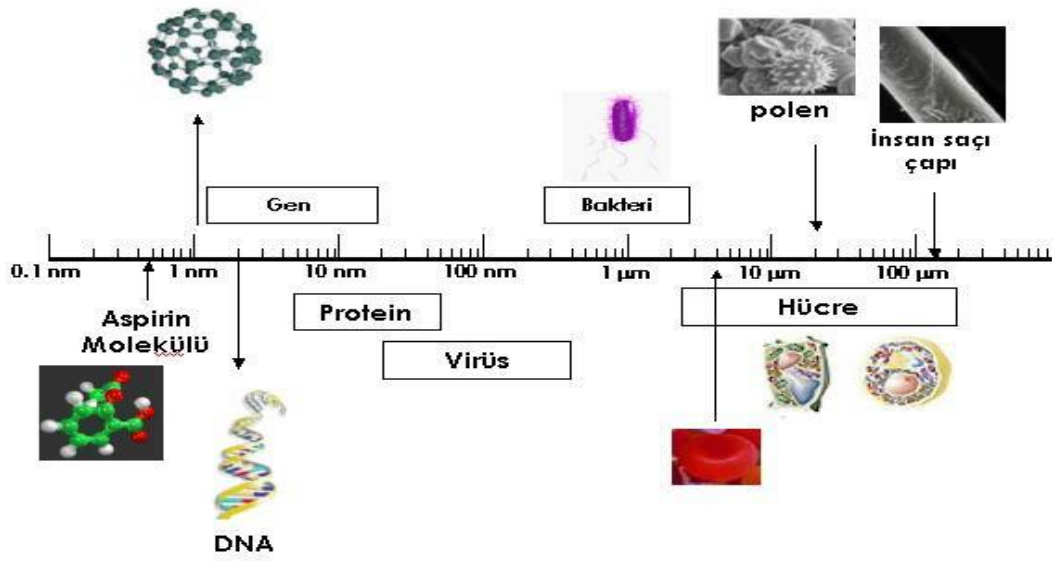
Veteriner hekimliğinde kullanılan ilaçlar, hayvan gübresinin tarım arazilerinde kullanılması sonucu çevrede ilaç kirliliğine neden olduğu için, gübre ilaç taşıyıcısı, toprak ve su ise kirliliğin yayılmasını sağlayan bir kaynaktır.

1.1. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada tetrasiklin antibiyotiklerinden olan tetrasiklin (TC), klortetrasiklin (CTC) ve oksitetrasiklinin (OTC), nano ölçekli demir partikülleri ile indirgenmesi araştırılmıştır. Bu amaçla farklı reaksiyon şartlarında nZVI ile reaksiyon kinetiği, tetrasiklinlerin parçalanma hızı ve tetrasiklinlerin izotermi ile parçalanma ürünleri ve son ürünleri incelenerek sulardan giderim potansiyeli detaylıca değerlendirilmiştir.

2. NANO-TEKNOLOJİNİN TANIMI VE TARİHÇESİ

Latince cüce anlamına gelen “Nano” kelimesi teknik olarak herhangi bir fiziksel büyüklüğün milyarda biri demektir. Nanometre olarak tanımlanan uzunluk birimi ise metrenin milyarda biri veya milimetrenin milyonda biri olarak ifade edilmektedir. 20000-50000 nm aralığında bulunan insan saç telini, 2500 nm olan insan alyuvarlarını ve DNA boyutu gibi çıplak gözle göremediğimiz farklı yapıların Şekil 2.1'deki boyut skalası incelendiğinde nanometre ölçüsü daha net anlaşılmaktadır.



Şekil 2.1. Farklı yapıların boyut skalasında gösterimi

Nano-teknoloji terimi; yapısal özellikleri atomlar ile hacimsel malzemeler arasında kalan, en az bir boyutunun nanometre ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) skalasında olan üstün özellikli malzemelerin tasarlanması ve üretimlerini tanımlamakla birlikte, nano-yapılara yeni olağanüstü özellikler kazandırmayı ve nano-yapılı malzemelerin işlevsel olarak kullanımlarını kapsamaktadır (Rao vd., 2005; Bayındır ve Köylü, 2006). Farklı boyutlardaki tipik nano-malzemelerin listesi Tablo 2.1.'de verilmektedir.

Tablo 2.1. Nano-malzeme örnekleri

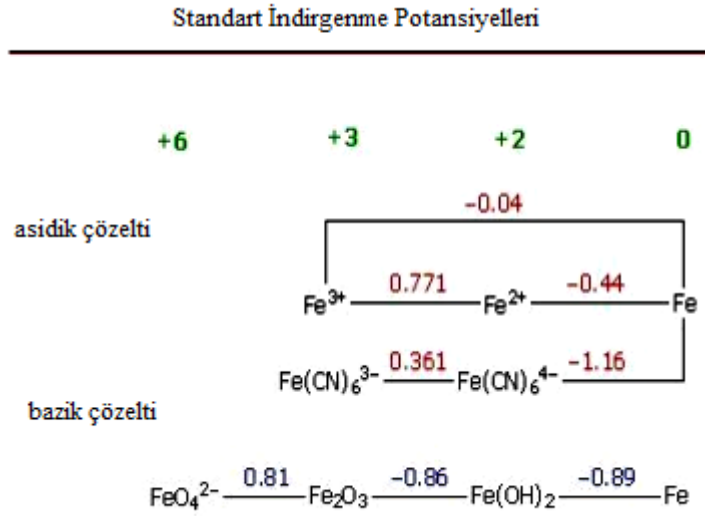
	Yaklaşık Boyut	Malzeme
Nano-kristaller ve kümeler (kuantum noktaları)	Çap, 1- 10 nm	Metaller, yarı iletkenler, manyetik Malzemeler
Nano-partiküller	Çap, 1 - 100 nm	Seramik oksitler
Nano-teller	Çap, 1 - 100 nm	Metaller, yarıiletkenler, oksitler, sülfürler, nitratlar
Nano-tüpler	Çap, 1 - 100 nm	Karbon
Nano-poroziteli katılar	Porozite çapı 0,5 – 10 nm	Zeolitler, fosfatlar
2 boyutlu sıralanışlar (nanopartiküllerin)	Birkaç nm^2 - μm^2	Metaller, yarıiletkenler, manyetik Malzemeler
İnce filmler	Kalınlık, 1 - 1000 nm	Farklı malzemeler
3 boyutlu yapılar (süperlatişler)	Her üç boyutta da birkaç nm	Metaller, yarıiletkenler, manyetik Malzemeler

Günümüzde nano-teknolojiye gittikçe artan ilginin sebebi, malzemenin büyüklüğü nanometre ölçeğine indikçe klasik mekanik teorilerin geçerliğini kaybetmesi ve kuvantum etkilerinin belirgin bir şekilde görünmesi sonucunda nano-yapılı malzemelerde hiç beklenmeyen farklı fiziksel ve kimyasal özelliklerin ortaya çıkmasıdır. Örneğin karbon hacimsel yapıda düşük mukavemete sahipken, karbon nano-tüplerin aynı boyutlu çelikten 100 kat daha mukavemetli olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca karbon atomlarından oluşan elmas iyi bir yalıtkan olduğu halde, bir boyutlu karbon atom zincirinin altın ve gümüş zincirlerinden daha iyi iletken olduğu ve istenildiğinde karbon nano-tüplere yarı iletken özelliği kazandırılabilceği görülmüştür. Malzemelerin davranışlarındaki değişimle ilgili bu tür örnekleri çoğaltmak mümkün olup, kazanılan yeni özellikleri nano-bilim açıklamaya çalışmaktadır (Rao vd., 2005; Lines, 2007).

2.1. Sıfır Değerlikli Nano Demir (nZVI)

Demir, atom numarası 6 olan bir geçiş metalidir. Periyodik tablonun 4. periyodunda ve 8. grubunda yer alır. Birçok izotopa sahiptir ancak en önemlilerinden bazıları; yarılanma ömrü $> 3.1 \times 10^{22}$ yıl (5.8 %) olan radyoaktif ^{54}Fe , kararlı ^{56}Fe (91.72 %), kararlı ^{57}Fe (2.2 %) ve kararlı ^{58}Fe (0.28 %)’ dir. Demirin yükseltgenme seviyeleri ve indirgenme potansiyelleri Şekil 2.2’ de gösterilmiştir.

Demir, dünyada en çok bulunan 6. elementtir. Çok reaktif bir elementtir ve çok hızlı bir şekilde oksitlenir ve sonuç olarak doğada magenetit (Fe_3O_4) ve hematit (Fe_2O_3) formunda bulunur. Demir, redoks reaksiyonu yoluyla oksijen bağladığı için hemoglobin ve miyoglobin proteinleri üzerinde oksijen taşınmasını kolaylaştırması nedeniyle canlı organizmalar için temel elementtir. Kanda düşük demir seviyeleri anemiye neden olabilir. Demirin fazla miktarı ise, serbest demir radikalleri üretmek için peroksitler ile serbest demir reaksiyona girdiği için toksik olabilir ki DNA’ya zarar verebilir. En üst alım seviyesi (UL) yetişkinler için 45 mg/gün, çocuklar için 14 mg/gün’ ün altındadır (Wikipedia, 2008f.)



Şekil 2.2. Demir türlerinin standart indirgenme potansiyelleri

Sıfır değerlikli demir (ZVI); demirin ucuz, toksik olmaması ve çevreye uygun olması gibi özellikleri nedeniyle cazip bir arıtım seçeneğidir. Nanopartiküller, eşsiz kimyasal özellikleri sayesinde çeşitli kirleticilerin ıslahı için caziptir (Zhang, 2003, 2005). Nanopartiküllerin reaktivitesi yüzey alanının artması ile artar (Gotpagar vd., 1997; Li vd., 2003). Son yıllarda suda bulunan klorlu bileşenler, pestisitler, ağır metaller, nitrat ve patlayıcıları içeren çeşitli yeraltı suyu kirleticilerini gidermek için mikropartiküller (mZVI), demir tozu, ZVI nanopartikülleri kullanılmaktadır. Küçük partikül boyutu (<100 nm) ve yüksek reaktivitesi nedeniyle kirlenmiş toprakların, sedimentlerin ve biyokatıların ıslahında da kullanılmaktadır.

nZVI, mikropartiküller (mZVI) ve demir tozu gibi diğer sıfır değerlikli demirlere göre daha yüksek reaktif yüzey alanı, daha hızlı ve daha tam reaksiyonlar ve akifere daha iyi enjeksiyon açısından avantajlıdır. Yeraltı suyu ıslahı için nZVI'nin etkinliği, nanopartiküllerin flokülasyona ve ağır oksidasyona uğramadan su/kirletici yüzeyine iletilmesine bağlıdır. nZVI enjeksiyonu, mZVI'dan daha kolay iken, nZVI manyetik ve Van der Waals kuvvetleri yüzünden partiküller arası çekim nedeniyle birleşirler. Agregat olan partiküller daha çok mZVI gibi davranırlar ve çökelirler. Partiküller, kum taneleri gibi akifer materyallerine de yapışırlar. nZVI'nin bu özellikleri, kirleticilerin degradesyonu için mevcut etkili yüzey alanını azaltır (Lu vd., 2007).

Sulu ortamda nZVI zamanla magnetit, maghemit, lepidokrosit ve geotit gibi demir oksitlere oksitlenir (You vd., 2005; Phenrat vd., 2009c). Araştırmalar nZVI'nin yalnız

Çözünmüş oksijen ve su ile değil çeşitli çevresel kirleticiler ile de reaksiyona girebildiğini ve daha etkili ve daha az maliyetli ıslah alternatifi olarak karşımıza çıkabileceğini göstermiştir. nZVI kirleticileri ya indirgenme ile ya da adsorpsiyon ile giderir. Örneğin, klorlu solventlerin arıtımında öncelikle indirgenme gerçekleşirken, arsenik demir oksitlere adsorpsiyon ile giderilir ve oksidasyon boyunca hidroksitler oluşur (You vd., 2005).

Uzun bir süre agregasyon olmaksızın partiküllerin stabilitesini sağlamak birincil hedef olmalıdır (Lu vd., 2007). Temel zorluk, çözünmüş oksijen ve oksijen içeren bileşenlere karşı yüksek reaktiviteleri nedeniyle saf nanopartiküllerin (ör., nZVI) kullanılması ile ortaya çıkar. Ancak oksidasyon, nZVI ile arıtımın temel mekanizmasıdır. Bu yüzden hedef kirleticiler tarafından oksidasyona izin verilirken, hedef olmayan nZVI'nin oksidasyondan korunması önemlidir. Ayrıca hedef kirleticilere karşı modifiye nZVI'nin reaksiyona girme eğilimi oluşturması istenilir (Saleh vd., 2005). nZVI'nin stabilizasyonu için olası birçok teknik vardır. nZVI'nin elektrosterik (elektrostatikden ziyade) itmeyi sağlayan bir polimer ya da sürfaktan ile kaplanmasına manyetik ve Van der Waals ekim kuvvetlerinin dengesini sağlamak için ihtiyaç duyulur (Sousa vd., 2001; Shen vd., 1999; Lu vd., 2007; Saleh vd., 2008).

şimdiye kadar nZVI, kirleticilerin bozunma, stabilizasyon ve/veya kimyasalların birçoğunun giderimi için laboratuvar koşulları altında test edilmiştir. Bu kirleticiler, çeşitli organik bileşenleri ve inorganik katyon/anyonları içerir. Klorlu hidrokarbonlar, poliklorlu bifenil, klorlu etenler, Pb^{2+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} , As^{3+} , As^{5+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} gibi ağır metaller (Li ve Zhang, 2006) ve inorganik anyonlar, nitrat, sülfat, fosfat organik bileşenler arasındadır (Thiruvengkatachari, 2007). Nano ölçekli demir partikülleri ile giderilebilen yaygın kirleticiler Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Nano ölçekli demir partikülleri ile giderilebilen yaygın çevresel kirleticiler

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

2.2. Organik Kirleticilerin Degredasyonu

Halojenli hidrokarbonların dönüşümünün altında yatan kimyasal prensipler, bu bileşenler, toprak ve yer altı suyunda yaygın olarak tespit edildiği için özellikle belirlenmiştir. Reaksiyon 1.1’de metalik demir (Fe^0) elektron verici olarak hizmet eder;



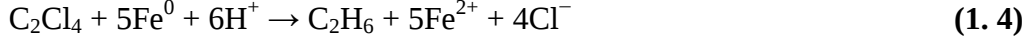
Diğer taraftan, Reaksiyon 1.2’de gösterildiği gibi klorlu hidrokarbonlar elektron alırlar ve indirgeyici deklorinasyona tabi tutulurlar (Vogel vd., 1987; Matheson vd., 1994):



Termodinamik açıdan bakıldığında bu iki reaksiyonun, Reaksiyon 1.3’deki gibi birleşmesi genellikle enerji açısından oldukça olumludur:



Örneğin, tetrakloreten (C_2Cl_4) bilinen bir çözücüdür, aşağıdaki genel reaksiyon denklemine göre, Reaksiyon 1.4'deki gibi nZVI tarafından tamamen etana indirgenir:



Klorlu hidrokarbonların indirgenmesinde elektron vericilerin öneminden dolayı çevresel ıslah çalışmalarında büyük ilgi görmüştür. Genelde deklorinasyon hızı klor atomu sayısı arttıkça artar. ZVI ile deklorinasyon için üç potansiyel dönüşüm mekanizması önerilmiştir. Bunlar; (1) metal yüzeyinde doğrudan indirgenme, (2) Fe^{+2} ile yüzeyde indirgenme ve (3) hidrojen ile indirgenme (Matheson vd., 1994). Ligandlar ile uyumlu olarak Fe^{+2} , klorlu hidrokarbonları indirgeyebilir. Ancak ligand Fe^{+2} iyonlarından nZVI oksit kabuğuna elektron transferi nispeten yavaş olduğu düşünülmektedir ve muhtemelen büyük sonuçlar doğurmaz. Çözünmüş hidrojen gazının, uygun bir katalitik yüzey (ör., Pd) yokluğunda küçük bir reaktivitesi gözlenmiştir.

Pd, Ni, Pt ya da Ag gibi soy veya katalitik bir metalin katılması tüm nZVI reaksiyon hızını oldukça artırabilir. Tetraklormetanin degradasyonu için Fe/Pd partiküllerinin yüzey alanı normalize hız sabiti (K_{SA}), mikro ölçekli demir partikülleri sabitinden iki kat daha büyük olduğu gözlenmiştir. Tetrakloretilenin (PCE) dönüşümünde Fe/Pd partiküllerinin aktivasyon enerjisi 31.1 kJ/mol iken demir nanopartikülleri için 44.9 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Lien vd., 1999). Bimetalikler tarafından hızlı reaksiyonlar oluşur ayrıca olası toksik yan ürünlerin oluşumu ve birikimi azalır.

1 veya 2 karbonlu klorlu alifatik bileşenler yoğun bir şekilde çalışılmasına rağmen klorlu alisiklik ve aromatik bileşenler çok daha az dikkat çekmiştir. Şüphesiz ki klorlu alisiklik ve aromatik bileşenler daha karmaşık kimyasal yapıdadırlar, daha az suda çözünürler, nZVI ile daha yavaş reaksiyona girerler ve genellikle daha fazla ara ve yan ürün üretirler. Mikro ve milimetre demir partikülleri ile düşük reaksiyonlar bildiren bazı araştırmacılara rağmen sınırlı çalışmalar, demir nanopartiküllerin bu bileşenlere karşı oldukça yüksek reaktivite sergileyebildiğini göstermiştir (Xu ve Zhang, 2000).

2.3. İnorganik Kirleticilerin Islahı

Son çalışmalar, perklorat ve nitrat gibi suda istenmeyen inorganik iyonların yanı sıra Cd, Ni, Zn, As, Cr, Ag, ve Pb metal iyonlarını dönüştürme ile ilişkili olarak nZVI temel özelliklerine değerli bilgiler sağlamıştır (Cao vd., 2005; Sohn vd., 2006; Cao vd., 2006; Li

ve Zhang, 2006). ZVI nanopartikülleri hızlı bir şekilde bu inorganik iyonları uzaklaştırabilir ve/veya indirgeyebilir ve konvansiyonel sorplayıcı ortam ve demir partiküllerinden nispeten daha yüksek kapasiteye sahiptirler. Örnek olarak, yüksek ölçüde konsantre +6 değerlikli krom içeren krom cevheri işleme atığı ile yapılan çalışmalar ZVI nanopartiküllerinin 1 gramının 65-110 mg Cr(VI)'yı indirgeyebildiğini ve hareketsizleştirebildiğini göstermiştir (Ponder ve ark., 2000; Cao ve Zhang, 2006). Buna karşılık mikro ZVI ile Cr(VI) giderim kapasitesi yalnızca 1-3 mg Cr(VI)/g Fe'dir. Ayrıca ZVI nanopartiküller ile reaksiyon hızı en az 25-30 kat daha hızlıdır.

Cr(VI) için baskın giderim mekanizması indirgenme iken Ni(II) giderimi için hem indirgenme hem de yüzeyde kompleks oluşumu (sorpsiyon) gözlenmiştir (Li vd., 2006).

Demir nanopartikülleri, perklorat ve nitrat gibi nispeten kararlı organik bileşenleri de indirgeyebilir. Demir nanopartikülleri ile nitrat indirgenmesi nispeten yüksek pH'da (ör., 8-10) daha hızlıdır. Örneğin, Sohn ve ark., 2006 tekarlayan deneyler düzenlemiş ve reaksiyon hızları, 6 kez yeni nitrat çözeltisine maruz kaldıktan sonra bile aynı kaldığı gözlenmiştir. Bu alkali çözeltilerde anyonik hidroksit türleri ($\text{Fe}(\text{OH})^{2-y}_y$ ya da $\text{Fe}(\text{OH})^{3-x}_x$) çözünür ve daha sonra demir oksidin çöktürülen farklı fazı büyük olasılıkla magnetittir (Fe_3O_4) (Kallen and Early, 1971).

2.4. Demir Nanopartiküllerin Sentezi

Robust metodları, büyük ölçekli ve düşük maliyetli nanopartiküllerin üretimi ve nanoteknolojinin gelişimi için önemlidir. Çevresel uygulamalar büyük miktarda arıtım reaktifi kullanımını ve/veya kirlenmiş su ve toprakların büyük bir hacminin ıslahı için değişiklikler gerektirir. Birçok endüstriyel uygulamanın aksine çevresel uygulamalar genellikle düşük piyasa değerleri sergilerler. Bu yüzden bu teknolojilerin uygulanması nanomateriyallerin maliyetlerine karşı duyarlı olabilir. Bu, bazı çevresel nanoteknolojilerin nispeten yavaş adaptasyonu için temel faktör olmuş olabilir.

Nanopartikül sentezi açısından 2 genel strateji vardır: top-down ve bottom-up yaklaşımlarıdır. İlki büyük boyutlu materyaller ile (ör., granüler ya da mikro ölçekli) nanopartiküllerin mekanik ve/veya öğütme, aşındırma ve/veya işlemeyi içeren kimyasal yollarla üretimi ile başlar. İkinci yaklaşım, atom-atom ya da molekül-molekül kimyasal sentez, kendi kendine bir araya gelme, pozisyonel olarak bir araya gelme vb. ile nano yapıların gelişimini gerektirir.

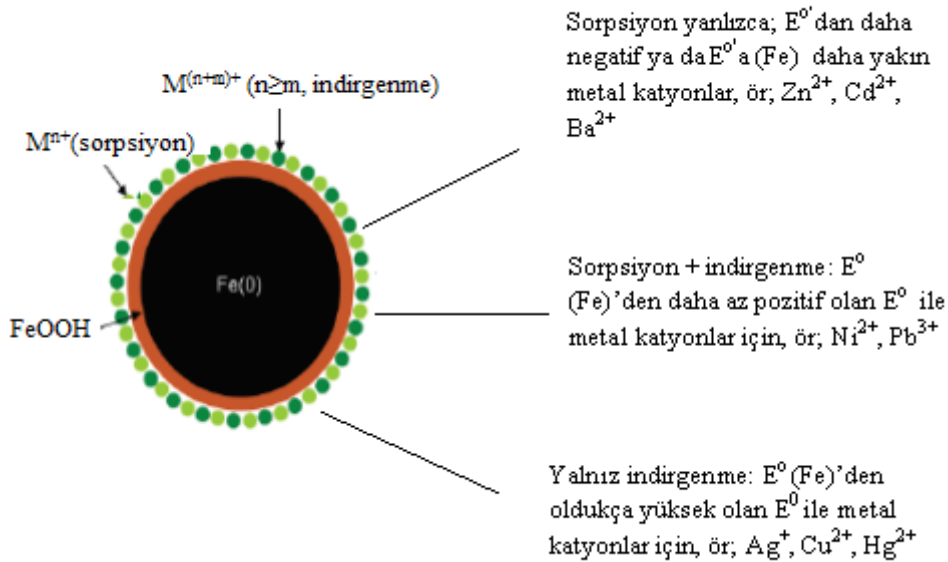
Her iki yaklaşım da nanopartiküllerin hazırlanmasında başarılı olmuştur. Örneğin, ZVI nanopartikülleri vakum püskürtme (Kuhn vd., 2002), yüksek sıcaklıklarda (ör., 200-600°C) hidrojen gazı ile geotit ve hematitin indirgenmesinden sentezlenir (Uegami vd., 2003), inorganik çözücülerde ya da argonda demirpentakarbonilin ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) bozunması ile (Karlsson vd., 2005; Elihn vd., 1999), demir tuzlarının elektrokaplama ile üretilmektedir. Bottom-up ile nZVI'nin üretimi, Fe (III) ya da Fe (II) tuzları ile sodyum borhidrür indirgenmesi bir çok araştırma grubu tarafından kullanılmaktadır (Wang ve Zhang, 1997):



Bu metodun en önemli avantajı, reaksiyon 1.5'de gösterildiği gibi iki yaygın reaktifte ihtiyaç duyması ve hiçbir özel ekipman/alet gerektirmemesi ile nispeten kolay olmasıdır. Bununla birlikte borhidrür indirgeme yaklaşımı ile ilgili önemli sağlık ve güvenlik endişeleri vardır. Kimyasal reaksiyonlarda yan ürün olarak hidrojen gazı üretildiği için sentez, bir çeker ocak içerisinde gerçekleştirilmelidir. Ayrıca kıvılcım olasılığı vb. olayları en aza indirmek için patlamaya dayanıklı karıştırıcılar kullanılmalıdır. Simsiyah nanopartikül agregaları vakum filtrasyon ile toplanabilir. Bimetalik demir nanopartikülleri, ikinci ve genellikle daha az reaktif olan Pd, Ni, Pt ve gibi metaller ile ikinci metal tuzunun içinde kolayca yıkanarak taze bir şekilde hazırlanabilir (Zhang ve Wang, 1998). Bu ikinci soy metalin demir oksidasyonunu desteklediği ve elektron transferi ve hidrojenasyon için katalist olarak görev yaptığı düşünülmektedir. Birçok çalışma göstermiştir ki bimetalik nanopartiküller (Pd-Fe, Pt-Fe, Ni-Fe, Ag-Fe) önemli derecelerde daha yüksek bozunma hızlarını gerçekleştirebilir ve toksik yan ürünlerin oluşumunu önler ya da azaltır (Zhang, 2003; Xu ve Zhang, 2000).

Sentezlenen sıfır değerlikli demir atmosferik şartlar altında kararsızdır ve Fe_2O_3 , Fe_3O_4 ve FeOOH formlarında oksitler/hidroksitler oluşturma eğilimindedir (Noubactep vd., 2005). Daha önceki çalışmalar, nZVI sentezi ve hatta birkaç türün adsorpsiyonu için, deneysel çalışmalar sıfır değerlikli formda demiri korumak için inert şartlarda gerçekleştirilmiştir. Son çalışmalarda nZVI, büyük oksidasyondan korunmak için açık havada etanol varlığında sentezlenmiştir (Liu, vd., 2005a, Liu, vd., 2005b). Oksitlenmeyi önlemek için her ne önlem alınırsa alınsın nZVI'nin sıfır değerlikli bir çekirdek ve okside bir kabuktan (çekirdek kabuk yapısı) oluştuğu gözlemlenmiştir. Demir tuzlarının sodyum borhidrür ile indirgenmesi ile üretilen demir nanopartikülleri için yalnız yüzey

karakterizasyonu hakkında sınırlı sayıda bilgi yayımlanmıştır (Li ve Zhang 2007, Sun vd., 2006). Okside kabuk yaklaşık 5 nm kalınlığındadır ve Li ve Zhang'e göre yalnız FeOOH'i oluşturur (Li ve Zhang, 2007). Diğer taraftan Wang vd., (2006a), nZVI yüzeyinin kristal olmayan demir-bor alaşımı olduğunu belirtmiştir. Diğer bir çalışmaya göre demir nanopartiküllerinin kabuğundaki mevcut bor hareketlidir ve basit bir yıkama ile giderilebilir (Nurmi vd., 2005). Bazı yazarlar magnetit/maghemitin de ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) yapıda bulunduğunu savunmuşlardır (Lien vd., 2007, Zhang, vd., 2006). Li ve Zhang (2007), tarafından önerilen nZVI'nin çekirdek-kabuk yapısı Şekil 2.3'de gösterilmiştir. Yazarlar nZVI yapısını çeşitli metallerle temasından önce ve sonra çalışmıştır ve nZVI yüzeyi üzerine metallerin alımı için üç mekanizma önerilmiştir. Bu mekanizmalar: (1) Demirinkinden daha fazla negatif ya da demirinkine yakın olan standart indirgeme potansiyeline sahip, E^0 katyonlarda meydana gelen fiziksel sorpsiyon, (2) Fe'inkinden biraz daha fazla E^0 a sahip katyonlar için hem sorpsiyon hem de kimyasal indirgeme ve (3) Fe'ninkinden çok daha yüksek E^0 ile katyonlar için yalnız kimyasal indirgeme meydana gelir.



Şekil 2.3. nZVI'nin çekirdek-kabuk yapısı için bir model ve metallerin alım mekanizmaları

Bu partiküller ıslah çalışmalarında kullanıldığında nanopartiküllerin nasıl üretildiğini bilmek önemlidir. Her bir partikül aynı kimyasal bileşim ile birlikte nanopartikülleri elde etmek için kullanılan proses ya da satıcı nedeniyle farklı reaktivite, hareketlilik ve aktif

yaşam ömrüne sahiptir (U.S. EPA., 2008c). Bulaşma da reaktivite için bir sorun olabilir. Elde edilen nano ölçekli tozda ZVI'nın daha büyük yüzdesi ile daha fazla reaktif elde edilmiş olur. Fe^{+2} ya da Fe^{+3} iyonları nZVI tozunda bulunduğunda kullanılabilen elektronların azalması nedeniyle reaktivite daha düşük olacaktır (Mace vd., 2006).

İslah çalışmalarında nano ölçekli demirin kullanılabilen üç ana formu; nZVI, bimetalik nano ölçekli partiküller (BNP) ve emülsifiye sıfır değerlikli demirdir (EZVI). EPA'ya göre test edilen ve saha uygulamalarında en yaygın kullanılan nanopartikül nZVI'dır. Bimetalik nanopartiküller, nZVI'nın hareketliliğini ve indirgeme kapasitesini artırmak için platin, altın, nikel ya da paladyum gibi bir katalist ile kaplandığı partiküllerdir (U.S. EPA., 2008c; CLU-IN., 2009). Emülsifiye sıfır değerlikli demir, partikülleri daha hidrofobik yaparak klorlu hidrokarbonların arıtımını kolaylaştırmak için biyolojik olarak parçalanabilen yağ ve sudan yapılan bir membran ile nZVI partiküllerinin kaplandığı halidir (CLU-IN., 2009).

2.5. nZVI'nın Çevresel Ortamda Akıbeti ve Taşınımı

nZVI, sistemin jeokimyasıyla oldukça etkilendiği için yeraltı suyu ve toprak, nZVI akıbeti ve taşınımı için çok özel alanlardır. nZVI'nın tüm kirli su kütesini etkilemek için etkili bir şekilde taşınıp taşınmadığı ile ilgili şüpheler vardır ve eğer hareketlilik çok fazla artarsa partiküllerin dışarı hareket etmesi ile ilgili kaygılar eklenecek ve toksikolojik bir sorun olacaktır. Kirletici konsantrasyonu, nZVI sentez prosesleri, partikül aglomerasyonu, nZVI partiküllerinin yaşlanması, uygulama sırasında yanlış kullanım, partikül yoğunluğu, katı matriksi, yer altı suyunun iyonik gücü, akiferin hidrolik özellikleri, su tablosuna derinlik, organik maddenin yokluğu ve pH, Cl_2 , oksidasyon redüksiyon potansiyeli (ORP) ve rakip oksidanlar (ör., nitrat) gibi jeokimyasal özellikleri içeren bazı sorunlar akıbeti ve taşınımı etkiler (U.S. EPA., 2008c). Hareketlilik ve reaktivite zorluklarının üstesinden gelmek için araştırmacılar nZVI'nın etkinliğini artırmak için farklı kaplama ve katalizörlerin potansiyel kullanımını araştırmaktadır.

2.6. Aglomerasyon ve Zeta Potansiyeli

Yalın nZVI partikülleri, daha büyük partiküller oluşturmak ya da katı partiküllere bağlanmak için ayrı partiküllerin bir araya gelmesi anlamına gelen aglomera olmaya yatkındırlar. nZVI yüzey alanının bu düşüşü, hareketlilik ve reaktiviteyi azaltır (He vd., 2007). nZVI partikül konsantrasyonu, partiküllerin manyetizması, partikül dağılımı ve zeta

potansiyelini (ζ) içeren bir çok durum nZVI partiküllerinin aglomera olmasına neden olur (Phenrat vd., 2007; Phenrat vd., 2009b).

Çok yüksek bir konsantrasyonda nZVI'nin uygulanması partikül aglomerasyon olasılığını artırır (Saleh vd., 2007). Boyut dağılımı ve manyetik kuvvetlere aldırmaksızın partiküller düşük konsantrasyonlarda (30 mg/L) hareketlidir (Phenrat vd., 2009b). Daha yüksek ZVI içeriği ile daha büyük partiküller daha manyetik olarak birbirlerini ya da katı taneleri çekerler, bu durum nZVI birikme kapasitesini de artırabilir. Daha düşük ZVI içeriği ile daha küçük partiküller aglomera olmaya daha az yatkın oldukları için yüksek ZVI içeriğinden daha uzaklara iletilir (Phenrat vd., 2009b). ZVI, asıl kirlilik indirgenmesi, giderim ve/veya hareketsizleştirme için gereklidir, bu yüzden bu teknolojinin etkilerini maksimize etmek için tüm bu değişkenler arasında bir denge bulunması gerekmektedir.

Aglomerasyona neden olan diğer bir neden partiküllerin ζ -potansiyelidir. nZVI üretmek için kullanılan farklı proseslerin her biri farklı ζ -potansiyeli ile partikül üretirler. ζ -potansiyeli bir partikülün diğer partikülleri nasıl çektiğini ve bu nedenle nasıl aglomera olduklarını belirler. ζ -potansiyeli, tüm katı ve sıvıların yüzeyleri boyunca mevcut olan elektirik potansiyeli ya da elektrokinetik potansiyeli anlamına gelir. Bu durumda ζ -potansiyeli, nZVI ve disperse partiküllere bağlı su ya da başka akışkanın hareketsiz tabakası arasındaki elektiriksel farktır (National Silicates, 2010).

ζ -potansiyeli sıfıra yaklaştıkça partiküller aglomera olma eğilimi gösterirler, bu onları daha az hareketli yapar ve reaktiviteyi düşürür. Maksimum karasızlık ya da aglomerasyon sıfır olmakla birlikte, ζ -potansiyeli değeri 30 mV (milivolt) değerinden daha büyük olan partiküller, 30 mV değerinden daha düşük partiküllerden daha kararlı oldukları düşünülmektedir (Zhang ve Elliott, 2006). Yüklü polimerler (polielektrolitler) ya da sürfaktanlar kullanılarak, ayrıca yüzey yükü ve aglomerasyonu azaltmak için partiküller arasındaki itme artırılarak da ζ -potansiyeli değiştirilir (Saleh vd., 2008). Çözeltinin pH'sı da ζ -potansiyelini etkiler. Çözeltinin pH'sı arttıkça, partiküller negatif yük kazanma eğilimindedir bu da negatif ζ -potansiyeline neden olur (Zhang ve Elliott 2006). Bu, bir ıslah alanında yeraltı suyunun pH'sı, zeta potansiyeli ve bundan dolayı aglomerasyon üzerindeki etkisine bağlı olarak sisteme enjekte edilen partiküllerin kullanılabilirliğini doğrudan etkilediği anlamına gelir (Saleh ve ark., 2008).

2.7. Partikül-Tanecik Etkileşimleri

Bir kısım araştırmacı, nZVI partiküllerinin taşınımının ζ -potansiyeli ya da kolloidal stabiliteden ziyade doğrudan partikül-tanecik etkileşimleri ile ilgili olduğunu savunmuşlardır. nZVI uygulaması gerçekleştiikten sonra partiküller aglomera olur veya toprak taneciklerine bağlanır ya da ilgilenilen hedef kirleticiye bağlanmak gibi çeşitli eylemler yapabilirler. Aglomerasyon ve toprak taneciklerine çekim, toprak gözeneklerinin tıkanmasına ve nZVI taşınımının azalmasına yol açar. Yüzey modifikasyonu (ör., partikül kaplama) partikül-tanecik çekimini azaltarak taşınımı artırabilir ve kolloidal stabiliteyi artırabilir (Saleh vd., 2007).

2.8. Jeokimya

Toprakta ve yaraltı suyunda nZVI taşınımı, akiferde bulunan; iyonik kuvvetler, iyonik bileşim, oksidasyon redüksiyon potansiyeli (ORP), çözünmüş oksijen ve pH ile güçlü bir şekilde değişebilir ya da bunun tam tersi (ör., nZVI'nin ilavesi de bir sistemin jeokimyasını değiştirebilir) olur. ORP, pH, klorür ve alkalinite gibi inorganik indüktörlerdeki değişiklikler, kirlenmiş su kütlesine nZVI'nin uygulanmasıyla meydana gelen değişiklikleri belirlemek için ölçülebilir (Gavaaskar vd., 2005). nZVI ve mikro ölçekli ZVI reaksiyon hızı arasındaki farkı karşılaştıran çalışmalar pH ve ORP değerlerinin nZVI kullanıldığında çok daha fazla ölçüde değiştiğini kaydetmiştir. Islah reaksiyonları boyunca hidroksitlerin oluşması yüzünden pH 4.8'den 8.5'e çıkar ve ORP 400 mV'dan -550 mV'a düşer ve nZVI ilave edildiğinde -700 mV'a düşmeye devam eder. Bu sonuçlar nZVI'nin çeşitli kirleticilerin ıslahı için elverişli ve güçlü inidirgeyici koşullar oluşturduğunu gösterir (Chang ve Kang, 2009).

nZVI enjekte edildiğinde yer altı suyunun pH'ı partiküllerin akıbetini ve taşınımını etkileyebilir. Sorpsiyon gücü, aglomerasyon ve partiküllerin hareketliliği, pH ile etkilendir. Bir çözeltinin pH'ı arttıkça partiküller, aglomerasyona neden olan negatif yük kazanma eğilimindedirler (Zhang ve Elliott, 2006).

2.9. Dağıtım Metodu

nZVI genellikle, nZVI tozu ve suyun bir araya getirilmesiyle yapılan çamurun enjeksiyonu ile bir sisteme verilir (Gavaskar vd., 2005). nZVI çamurunun uygulama süresi boyunca ya da öncesinde yanlış kullanımı da nZVI partiküllerinin reaktivitesini ve hareketliliğini etkileyebilir. Uygulama sırasında havaya maruz kalma suyun

oksijenlenmesine neden olarak oksidasyona yol açabilir ve nZVI'nin ulaşımını ve kirli su ile reaksiyonunu pasifleştirir. Genellikle enjeksiyon yöntemleri, meydana gelen pasifleşmeyi önlemek için çamurda kullanılan gazlı su miktarı azaltmalı ve enjeksiyon sırasında partiküllerin oksijen ve diğer oksidantlara maruz kalması sınırlanmalıdır (Gavaskar vd., 2005; U.S. EPA, 2008c).

2.10. Katalizörler

nZVI partikülleri, kirleticilerin indirgenmesi sırasında katalizör olarak görev alan diğer metallerin (ör., platin, altın, nikel ve palladyum) kaplanması ile yapılabilir. Metallerin kombinasyonu oksidasyon-redüksiyon (redoks) reaksiyonunun kinetiklerini artırdığı için bu bimetalik nanopartiküller (BNP_s) genellikle yalın nZVI'dan daha reaktiftir (U.S. EPA, 2008c). Bu, katalizör kullanıldığında nZVI akıbetinin yalın nZVI'nın tersine çok farklı olacağı anlamına gelir. Kirleticiler ile daha hızlı reaksiyonlar meydana gelirse daha az nZVI sistemden kaçacaktır. Genellikle katalizörler aglomerasyon olasılığını azaltmaz. Genellikle metal katalizörlere ek olarak diğer kaplamalar çekimi azaltmak, partikülleri stabilize etmek için kullanılmalıdır (He vd., 2007).

Tüm yüzey modifikasyonları reaksiyon hızını aynı oranda artırmaz. 1,1,1 trikloroetanin indirgenmesinin gözlemlendiği bir çalışma, değişik katalizörler ile yalnız değişik reaksiyon hızları değil aynı zamanda reaktivitede belirgin periyodik eğilim de vardır: Ni/Fe $\approx$ Pd/Fe > Cu/Fe > Co/Fe > Au/Fe $\approx$ Fe > Pt/Fe (Cwiertny vd., 2006). En yaygın kullanılan BNP, palladyum ve demirdir (U.S. EPA, 2008c).

2.11. Kaplamalar

nZVI partiküllerinin birbirlerini ve toprak taneciklerinin çekiminin üstesinden gelmek için ve aglomerasyon, sedimentasyon ve korozyonu azaltarak reaktiviteyi artırmak için, yüzey yükünü artırmak, elektrostatik stabilizasyon ya da sterik itmeyi sağlamak için yüzey kaplamaları partiküllere eklenebilir. Yüzey kaplamaları, nZVI partiküllerinin oldukça yüksek yüzeyleri arasındaki etkileşimi ve çevredeki ortamın jeokimyasal şartlarını (ör., çözünmüş oksijen ve su) azaltmak için de kullanıldığı kanıtlanmıştır (He vd., 2007).

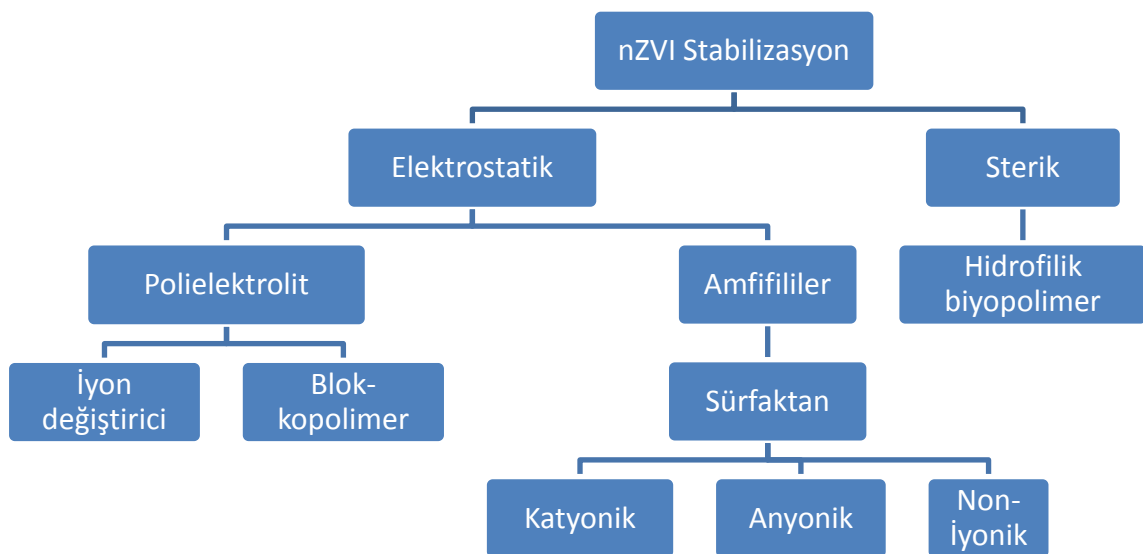
Tasarlanmış nZVI partiküllerinin çoğunluğu stabilizasyon gibi spesifik bir fonksiyonu sağlamak için bir kaplama ile üretilirler. Partiküller, çevreye bırakıldıktan sonra partikül hareketliliğini azaltmak için doğal organik madde gibi bir kaplama elde edebildiği kanıtlanmıştır (Phenrat vd., 2009a; Johnson vd., 2009). İdeal kaplama, bir alanda ek kirliliği belirterek azaltmak için biyolojik olarak parçalanabilir (He vd., 2007). Phenrat vd., (2009a), nZVI partiküllerinin reaktivitesini bu kaplamalar ile etkilemenin üç esas yolu olduğunu belirtmiştir. Bunlar;

- 1) difüzyonu inhibe ederek ve reaktif yüzey alanlarına substratların adsorpsiyonu,
- 2) yüzeyde reaksiyonu azaltarak reaktif alanlara erişimi engelleyerek ya da,
- 3) yüzeyden desorpsiyon ve difüzyon reaksiyon ürünlerini engelleyerek.

Değişik kaplamaların, partikül reaktivitesini artırdığı, azalttığı ya da hiçbir etkisi olmadığı kanıtlanmıştır. Kaplamalar üzerinde gerçekleştirilmiş araştırma örnekleri şunlardır (Kustov vd., 2009):

- Nişasta, guar sakızı, aljinat ve aspartam gibi hidrofilik polimerler (He ve Zhao, 2005; Tiraferri vd., 2008; Saleh vd., 2008; Tiraferri ve Sethi, 2009; Bezbaruah vd., 2009);
- Karboksimetil selüloz (He vd., 2007; Phenrat vd., 2008);
- Kitosan (Zhu vd., 2006; Geng vd., 2009);
- Hümik asit gibi doğal organik madde (Xie ve Shang, 2005; Zhu vd., 2008);
- Poliakrilik asit, iyon değiştirici reçineler ve blok kopolimerler gibi polielektrolitler (Kanel ve Choi, 2007; Zhao vd., 2008; Sirk vd., 2009);
- Anyonik, katyonik ve iyonik olmayan çeşitli sürfaktanları içeren amfifililer (Hydutsky vd., 2007; Kanel vd., 2007; Zhu vd., 2008) ve blok kopolimerler (Saleh vd., 2005; Saleh vd., 2007; Saleh vd., 2008);
- Çeşitli yağ bazlı mikroemülsiyonlar (Quinn vd., 2005).

Kaplamaların her biri nZVI partiküllerinin yeryüzü ortamında taşınma yeteneği üzerinde farklı etkiye sahiptir. Örneğin; yüzey modifikasyonlarının, partikül-tanecik etkileşimini 2-4 kat azalttığı, ancak kaplamalara bağlı olarak 9 kat kadar yüksek bir değerde azaltabildiği kanıtlanmıştır (Saleh vd., 2007). Şekil 2.4' de nZVI stabilizasyonunun muhtemel metodları verilmiştir.

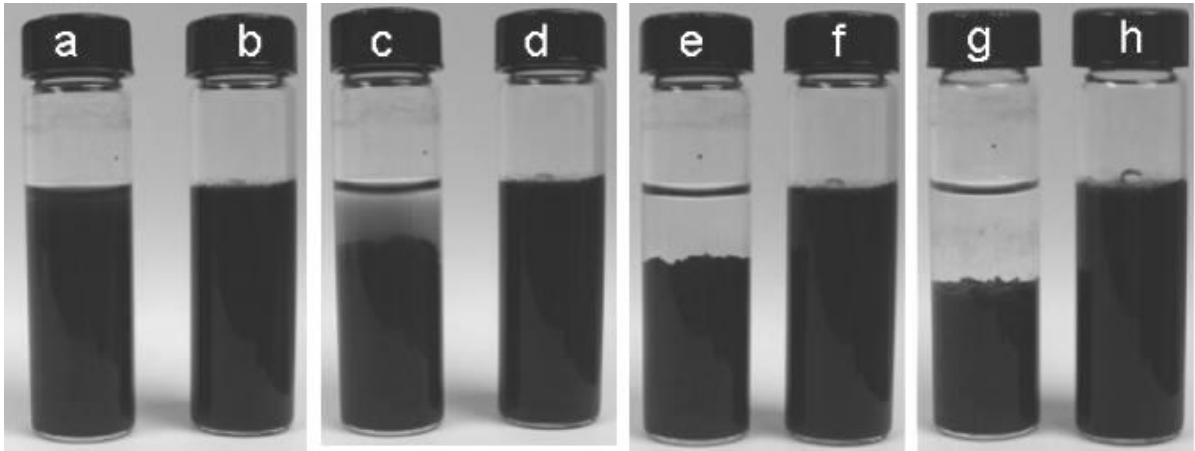


Şekil 2.4. nZVI stabilizasyonunun muhtemel metodları

Bazı kaplamaların partiküllerin çevrede hareketli kalma sürelerini de artırdığı gözlenmiştir. Bazı polielektrolitler ile geliştirilen partiküllerin yaşlı nZVI partiküllerinden bile daha hareketli olduğu kanıtlanmıştır.

nZVI belirli polielektrolitler (polyasarat [PAP], karboksimetil selüloz [CMC], polisitrien sülfonat [PSS]) ile bir alanda bulunan hidrokimya ve jeokimyaya bağlı olarak orijinal enjeksiyondan sonra en az sekiz ay hareketli kalabilir (Kim vd., 2009).

Çalışmaların çoğu, yüzey modifikasyonlarının bir kombinasyonunu (ör., hem bir katalist hem de bir kaplama) kullanır. Örneğin, Zhu vd., (2008), palladyum ile geliştirilen nZVI kullanarak triklorobenzenin deklorasyonu üzerine amfifililerin (kaplama) etkilerini incelemişlerdir. Tüm katalistler ve kaplamaların kirleticiler için birlikte çalıştığı ya da bazı yüzey modifikasyonlarının yalnız belirli kirleticiler için kullanıldığı mevcut çalışmalar şu anda net değildir. Bununla birlikte yüzey modifikasyonları seçiminde alanın jeokimyasının dikkate alınması gerekir. Şekil 2.5’de yalın ve kaplanmış nZVI’nin sedimentasyonundaki değişiklikleri gösteriyor.



Şekil 2.5. Çeşitli zamanlardaki nZVI ve stabilize nZVI (a) ve (b) nZVI ve S-nZVI 1 dak. sonra; (c) ve (d) 10 dak. sonra; (e) ve (f) 2 saat sonra; (g) nZVI 2 gün sonra; ve (h) S-nZVI 60 gün sonra

2.12. nZVI’nin Biyoyararlanımı Ve Biyoakümüülasyonu

Bakteri ve canlı hücreler nanopartikülleri emme yeteneğine sahiptirler (ör., nZVI partikülleri biyolojik olarak yararlanılabilir). Bu, besin ağında biyoakümüülasyon için bir potansiyel anlamına gelmekle birlikte nZVI partiküllerinin gerçek biyoakümüülasyonu hakkında çok az bilinmektedir. Demirin biyoyararlanımı, sudaki bağımsız iyonların konsantrasyonuna bağlıdır (U.S. EPA, 2007b). Su ve/veya havaya maruz kaldığında

nZVI'n hızlı oksidasyonu nedeniyle az sayıda iyon dışarı taşınır ve yer altında bulunan mikroorganizmalardan başka hayvanlar nZVI'a maruz kalır. Mikroorganizmaların, yer altı suyunda ve ıslah alanındaki toprakta nZVI'a maruz kalmaları çok muhtemeldir. Son araştırmalar mikroorganizmalarda toksik etkiye neden olabilen nZVI biyolarlanımı üzerine yoğunlaşmıştır (Lee vd., 2008).

2.13. Toksisite

Potansiyel risk ve tehlike değerlendirmesinde bir bileşenin akıbeti ve taşınımını anlamak önemlidir. Artan yüzey alanı ve bundan dolayı daha fazla reaktif yüzey alan sayısı birim kütle başına daha fazla biyolojik aktiviteye karşılık geldiği için nZVI'n toksisitesi doğrudan makro ölçekli demir ile karşılaştırılmaz.

Genellikle nZVI toksisitesi hakkındaki endişeler çok azdır. Bu endişe, daha önce toprakta pas olarak bulunan büyük ölçüde ıslah boyunca oluşan demiroksitler ile ilgilidir (Watlington, 2005). Demir vücutta oksijen taşınımı, elektron transferi ve kataliz için gerekli bir nütrient olmasına rağmen, DNA hasarı, oksidatif stres, lipid peroksidasyonu ve hemokromatoz ve karsinogenezis gibi ciddi hastalıklara neden olacak seviyede birikebilir. Demirin potansiyel toksisitesi, süperoksit (O_2^-) ve hidrojen peroksitten (H_2O_2) hidroksil radikalleri (OH) oluşumunu kataliz etme yeteneğine dayanır (Wardman ve Candeias, 1996). Serbest radikaller, onları daha fazla reaktif yapan bir veya daha fazla eşleşmemiş atom içeren bileşenlerdir, kararsız moleküller stabilizasyon için ilave bir elektrona ihtiyaç duyarlar (Halliwell ve Gutteridge, 1999). Bu nedenle serbest radikallerin antioksidant enzimatik aktiviteleri, membran yağlarının peroksidasyonu, protein ve DNA oksidasyonlarını artırdığı ve redoks durumunu bozduğu gözlenmiştir (Di Giulio ve Meyer, 2008). Demir toksisitesi çalışmaları öncelikle Fe^{+2} ve oksitleri üzerine odaklanmıştır ve nZVI ve makro ZVI'a özgü toksisite çok az bilinmektedir. Bununla birlikte ZVI oksidasyon ile Fe^{+2} ve demir oksitleri üretir ve ZVI ve nZVI serbest radikalleri bu dönüşüm prosesi ile üretebilir.

Yayımlanan birkaç çalışma olmasına rağmen şimdilerde bir çok araştırmacı gruplar özellikle nZVI toksisitesine ilişkin verileri analiz sürecindedirler. Mikrobiyal topluluklar besin zincirinin alt kısmını temsil ettiği için mevcut çalışmalar mikrobiyal toplulukların toksisitesi üzerine yoğunlaşmıştır (Kirschling vd., 2009; Tilston vd., 2009).

3. ANTİBİYOTİKLER

Antibiyotikler günümüz ilaç sektöründe önemli bir grup olarak yer almaktadırlar. İnsanların tedavi edilmesinin yanı sıra hayvan sağlığının korunması ve üretim veriminin artırılması amacıyla da yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Organizmaya uygulanan antibiyotikler %90'a varan oranlarda metabolize edilmeden vücuttan atılırlar (Kemper, 2008). Bu nedenle insan ve hayvan dışkıları yüksek miktarda antibiyotik içerebilir.

Yapılan çalışmalarla, antibiyotiklerin çevrenin çeşitli birimlerinin yanı sıra hayvan dışkısı ve evsel atıksu arıtma çamurunda bulunduğu tespit edilmiştir. İnsan ve hayvan antibiyotikleri üretim proseslerinden kaynaklanan atıkların, evsel atıksuyun ve hayvan yetiştiriciliğinden kaynaklanan atıkların arıtımında uygulanan konvansiyonel yöntemlerinin antibiyotik gideriminde yetersiz olması çevrede antibiyotik kirliliğine neden olmaktadır (Heberer, 2002; Balcıoğlu Akmehtmet, 2007). Bu maddeler fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak su kaynaklarına ve sedimentlere ulaşabilmektedirler. Antibakteriyel maddelerin yüksek derişimlerinin çevrede bulunması, mikroorganizmalar üzerinde toksik etkiye neden olarak ekolojik dengenin bozulmasına, düşük derişimlerinin çevrede bulunması ise patojen ve patojen olmayan bakterilerin antibiyotik direnci kazanmasına neden olabilmektedir.

Literatürde yeralan bazı araştırmalarla antibiyotiklerin atıksu arıtma sistemlerinde ve çevrede biyolojik olarak giderilemediği saptanmıştır (Ternes, 1998; Kümmerer, vd., 2000; Heberer, 2002). Bu nedenle çevrede önemli problemlere yol açan antibiyotik kirliliğinin giderimi için alternatif arıtım yöntemlerinin geliştirilmesi son yıllarda önem kazanmıştır. Bu anlamda ileri oksidasyon proseslerinin antibiyotiklerin arıtımında etkili olduğu bulunmuştur (Dantas, vd., 2008; Ötker ve Akmehtmet-Balcıoğlu, 2005, Alaton, vd., 2004, Balcıoğlu Akmehtmet ve Ötker, 2003; Balcıoğlu Akmehtmet ve Ötker, 2002, Andreozzi, vd., 2003; Zwiener ve Frimmel, 2000).

3.1. Antibiyotiklerin Sınıflandırılması

Antibiyotikler mikroorganizmaların büyümesini durduran ya da öldüren biyolojik kaynaklı ya da sentetik olarak elde edilen biyoaktif maddelerdir. Mikroorganizmanın hücre duvarını bozmak, protein sentezini bozmak veya mikroorganizmanın ihtiyaç duyduğu maddeleri yok etmek antibiyotiklerin etki etme şekilleri arasındadır. Antibiyotikler genel olarak 9 ana başlık altında sınıflandırılmaktadır (Demirden, 2005).

- β -Laktamlar: penisilin (amoksisilin), sefalofosporin, monobaktam.
- Tetrasiklinler: oksitetrasiklin ve tetrasiklinler.
- Makrolid antibiyotikler: eritromisin
- Aminoglikozidler: gentamisin, tobramisin, amikasin
- Kinolonlar: siprofsaksin
- Linkosamidler: klindamisin
- Oksazolidler: linezolid
- Sülfa antibiyotikler: sülfisozazol
- Salisilik peptidler: vankomisin, polimiksinler

β -Laktam antibiyotikler geniş spektrumlu olup, gram pozitif ve negatif organizmalardan kaynaklanan enfeksiyonların tedavisinde yoğun bir şekilde kullanılmaktadır (Baere vd., 2005; Cass vd., 2003). Makrolid antibiyotikler önemli bir sınıfı temsil etmektedirler ve genellikle tarımsal faaliyetlerde Tilosin ve Eritromisin uygulanmaktadır (Donlon vd, 1995). Eritromisin, fermentasyon sırasında *S. Erythreas* tarafından üretilen kompleks bir antibiyotiktir (Kim vd., 2007). Tetrasiklinler insan ve veterinerlikte tedavi amaçlı kullanılmakta olup özellikle çiftlik hayvanlarının gelişimi ile sağlıkları için yoğun bir şekilde kullanılmaktadır (Sanderson vd., 2005).

Antibiyotikler, doğada, bakteriler ya da mantarlar tarafından üretilir. Bu canlıların antibiyotik üretip bulundukları ortama salma nedenleri, diğer türlerle besin yarışı içinde olmalarıdır. Bu yüzden, bulundukları ortamda, kendilerinden başka organizmaların yok olmalarını ya da daha fazla büyümelerini engelleyen antibiyotik maddeleri üretirler. Antibiyotikler etki mekanizmalarına ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmaktadır. Etki mekanizmalarına göre: Hücre duvarı sentezini engelleyenler, protein sentezini engelleyenler ve nükleik asitlere etki edenler şeklinde sıralanmaktadır.

3.2. Antibiyotiklerin Etkileri ve Çevresel Kaynakları

Son yıllarda ilaç sektörüne ait ürünler ve özellikle antibiyotik kullanımı, çevre açısından kaygı verici duruma gelmiştir. Bu sektöre ait ürünler genel olarak insanların mikrobiyal enfeksiyonlardan korunması ve iyileştirilmesi amacı ile kullanılmaktadır. Bu ürünler, kullanımı ardından bu bileşikler metabolizma tarafından dışarı atılmakta ve evsel atıksulara karışmaktadır. Dolayısıyla evsel atıksu arıtma tesislerinde, özellikle bilinçsiz kullanım sonucu giderek artan miktarlarda gözlenmektedir. Söz konusu arıtma tesisleri bu tür maddeleri gidermek için tasarlanmadığından çeşitli sorunları beraberinde getirmektedir.

Atıksuyun içerisinde antibiyotiğin bulunması, suyun yeniden kullanılması ve su kaynak planlanması için mücadele edilmesi gereken bir problemdir (Gulkowska vd., 2008).

Evsel atıksularda ve yüzey sularında antibiyotiklerin yüksek orandaki konsantrasyonlarda bulunduğu görülmektedir. Böyle bir bilgi olmasına rağmen antibiyotiklerin doğada dağılımları, su sistemlerindeki hareketleri hakkında çok fazla şey bilinmemektedir. Sucul ortamda antibiyotiğin varlığı problem yaratabilir. Bu maddeler mikrobiyal ekolojiyi etkileyebilir ki antibiyotiklere dayanıklı patojenlerin üremesini artırması insan sağlığı üzerinde olumsuz etki yaratır. Dezenfektanlar ve antibiyotiklerin hem atıksu arıtma işlemini hem de yüzeysel sulardaki mikrobiyal ekolojiyi olumsuz etkilediği düşünülmektedir (Gautam vd., 2007).

Antibiyotiklerin tüketimlerinin artmasının yanı sıra hassas analitik ölçüm metodlarının da gelişimi, şehir şebekelerinde, atıksu arıtma tesislerinde ve arıtma çamurlarında bulunan antibiyotiklerin tanınmasını arttırmıştır. Antibiyotikler ve diğer ilaçlar doğaya sadece arıtma sonrası çıkış sularıyla değil, deponi sahalarından sızıntı suyu vasıtasıyla da toprağa ve yeraltısularına ve yüzeysel sulara ulaşmaktadır. Tablo 3.1’de ilaç fabrikalarından yayılan antibiyotik kirlilik dereceleri verilmiştir. Çoğu antibiyotik etken maddesi tamamiyle bozunmadığından ve insan vücudu tarafından emilmeyen kısmı atıldığından, evsel nitelikli atıksu arıtma tesislerinin hemen hepsinde bu tip bileşiklere rastlanmaktadır (Heberer, 2002). Dolayısıyla evsel nitelikli atıksu arıtma tesisleri ortama antibiyotik etken maddesi veren ciddi birer işletme haline gelmektedir (Brun vd., 2006). Bugüne kadar yapılan çalışmalarda 100 kadar ilaç ve bunların etken maddesi arıtma tesisi çıkış sularında ve yüzeysel sularda rastlanmıştır (Blaise vd., 2006; Brun vd., 2006; Fent vd., 2006;). Bu tip alıcı ortamdaki canlılara toksik etki yapabilecek bileşiklerin potansiyel toksik etkileri üzerine pek fazla çalışma yapılmamış olması da dikkat çekicidir (Quinn vd., 2008).

Antibiyotikler indirgenmediklerinden dolayı eninde sonunda sucul ortama girerler. Antibiyotikler ortamdaki bakterileri etkileyebilir ve bunun neticesinde doğal döngüyü bozarlar. Bu nedenle bu maddelerin çevreye olan etkilerine dikkat edilmesi gerekir. Bugüne kadar yapılan çalışmalara bakıldığında antibiyotiklerin çevreye etkisi konusunda çok az bilgi mevcuttur. Antibiyotiklerin mikroorganizmalar üstünde ters etkiye sahip olması yönünde tasarlanmasından ötürü bu maddelerin bakteri nüfusu üstündeki etkisinin test edilmesi zorunludur (Alexy vd., 2004).

Tablo 3.1. İlaç fabrikalarından çevreye yayılan kirlilik derecesi

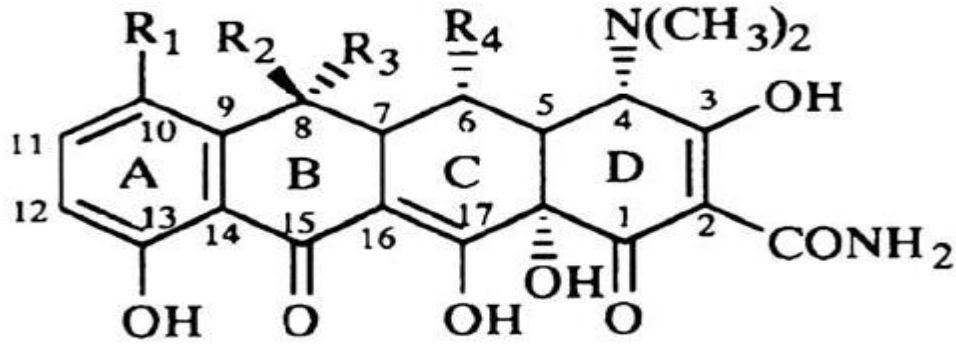
Aktif Madde	İlaç Cinsi	Saptanan Aralık
Ciprofloksazin	Antibiyotik	28.000-31.000
Losartan	Anjiyotensin II Reseptör Antagonisti	2.400-2.500
Cetirizine	H-1 Reseptör Antagonisti	1.300-1.400
Metoprolol	B-1 Adrenoreseptör Antagonisti	800-950
Enrofloksazin	Antibiyotik (Veterinerlik)	780-900
Citalopram	Serotonin Reuptake İnhibitörü	770-840
Norfloksazin	Antibiyotik	390-420
Lornefloksazin	“ “	150-300
Enoksazin	“ “	150-300
Ofloksazin	“ “	150-160
Ranitidin	H-2 Reseptör Antagonisti	90-160

Arslan-Alaton ve ark., (2004) daha önce yapmış olduğu çalışmaya göre antibiyotik içerikli atıksuların biyolojik proseslere toksik etki yaptığı ve bu tür atıksuların biyolojik arıtma tesislerine verilmeden önce ön işlemden geçirilmesi gerektiğini belirtmişlerdir.

Antibiyotiklerin insan vücudu tarafından az miktarda emilmesi ve bunun sonucunda hiç değişmeden ya da dönüşerek idrar ve dışkı olarak vücuttan atıldığı bilinmektedir. Birçok çalışma, eczacılık ürünlerinin yerel satışı ile evsel atıksu arıtma tesislerine akışlarını ve bunların konsantrasyonu arasındaki bağlantıyı göstermektedir. Bu da su ile ilgili çevrede evsel atıksu arıtma sistemlerine gelen atıksuyun ciddi olarak insan antibiyotiklerinin kaynağı olabileceği anlamına gelmektedir. Antibiyotiklerin özellikle biyolojik olarak aktif olmak için dizayn edilmelerinden ötürü istenmeyen kronik maruziyet sonucu diğer kimyasallardan daha düşük konsantrasyonlarda dahi olumsuz etki oluşturabildiği bilinmektedir. Buna ek olarak tek bir kimyasala nazaran, farklı etken maddeli antibiyotikler daha düşük konsantrasyonlarda dahi ciddi biçimde olumsuz etkiye sahiptirler (Gulkowska vd., 2008).

3.3. Tetrasiklin Antibiyotiklerin Özellikleri

Tetrasiklinler (TC_s), veteriner hekimlikte yaygın olarak kullanılan geniş spektrumlu antibakteriyel maddelerdir. Bunlar, gram pozitif ve gram negatif bakterilerin birçoğunun yanı sıra mikoplazma ve *Chlamydia* gibi organizmaların bir kısmına karşı aktiftir. Tetrasiklin (TC), oksitetrasiklin (OTC) ve klortetrasiklin (CTC) birçok ülkede hayvan sağlığını korumak ve büyüme verimliliğini artırmak için hayvan beslemede kullanılır. Bu kimyasallar, karboksamid fonksiyonel grubu ile kısmen konjuge dört halka yapısı ile karakterize edilirler (Mitscher, 1978). Tetrasiklin molekülü çeşitli iyonlaşabilen fonksiyonel gruplara sahiptir ve bu molekülün yükü çözelti pH'sına bağlıdır (Sarmah ve ark., 2006) (Şekil 3.1). Tetrasiklinlerin pK_a değerleri Tablo 3.2'de gösterilmiştir.



	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
Tetrasiklin (TC)	H	CH ₃	OH	H
Klortetrasiklin (CTC)	Cl	CH ₃	OH	H
Oksitetrasiklin (OTC)	H	CH ₃	OH	OH

Şekil 3.1. Tetrasiklin antibiyotiklerin moleküler yapısı

Tablo 3.2. Tetrasiklin antibiyotiklerin pK_a değerleri

Bileşik	pK _{a1}	pK _{a2}	pK _{a3}	Kaynak
Tetrasiklin (TC)	3.57	7.49	9.88	(Figueroa vd., 2004)
Klortetrasiklin (CTC)	3.3	7.7	9.7	(Figueroa vd., 2004)
Oksitetrasiklin (OTC)	3.6	7.52	9.88	(Tavares ve McGuffin, 1994)

Tetrasiklinler asidik ortamda nispeten karardır ancak bazı şartlar altında kararlı değildir ve her iki ortamda tuz oluştururlar (Sorensen vd., 2002). Serbest baz ve çeşitli tuzlar

kuru formda çok stabildirler. Nötral pH değerlerinde sulu çözelti kararlıdır. OTC'nin %1'i pH 2.5'de 25°C'de 30 gün potansiyelini koruyabilir ancak 37°C için 5 gündür. pH 9'da OTC potansiyelinin % 2'sini 2 saatte ve % 8'ini 24 saatte kaybeder. Stabilité suda hem pH hem de sıcaklığın fonksiyonudur. Hidroklorürlerin sulu çözeltileri pH 1-2.5 arasında 25 °C'de 30 gün kararlıdır; pH 3-9 arasında depolanan çözeltiler en az 30 gün boyunca 5°C'de depolandığında tespit edilebilir bir potansiyel kaybı gözlenmez. Tetrasiklinlerin güneş ışığı ve yakınında UV dalga boylarına maruz kaldığında bozunduğu ve peroksit, hidroperoksit ve sulu bileşenler ve β -deoksitetrasiklin epimeri gibi inaktif bileşenler oluşturduğu belirtilmiştir. Ayrışma derecesi ve oranlar kanıtlanmamıştır (http://www.fda.gov/cvm/FOI/038-439_EA.pdf).

4. ADSORPSİYON

Bir katı veya bir sıvının sınır yüzeyinde meydana gelen derişim değışmesi olayına adsorpsiyon denir (Berkem vd., 1994). Bir başka deyişle adsorpsiyon, taneciklerin bir yüzeye tutunmasıdır. Tutunan maddeye adsorbat, ona destek olan alttaki yüzeye ise adsorban adı verilir. Bu olayın tersine ise desorpsiyon denir (Atkins, 2001; Sarıkaya, 1993).

Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşir. Aynı adsorban tarafından bazı maddeler az, bazıları çok adsorplanır, bazıları ise hiç adsorplanmaz. Bu da, adsorpsiyonun “seçimsel” bir olay olduğunu gösterir.

Adsorpsiyonu etkileyen faktörler, adsorbanın kimyasal ve fiziksel yapısı, adsorbatın kimyasal yapısı, molekül büyüklüğü, çözünürlüğü, polaritesi, derişim ya da basıncı, derişim ya da basıncı ve pH' sıdır. Adsorbanların sahip oldukları gözeneklerin çapları küçüldükçe, sahip oldukları yüzey alanları ve buna bağılı olarak da adsorplama kapasiteleri artmaktadır. Adsorbatın molekül büyüklüğü arttıkça, adsorban içine difüzyon hızı azalmaktadır. Küçük moleküllerin gözenekler içine difüzyonu, dolayısıyla adsorpsiyonu daha hızlı olmaktadır.

Adsorbat maddenin çözünürlüğü fazla ise, adsorban yerine çözücüye ilgi göstereceğı için adsorpsiyon kapasitesi azalır. İyonlaşma eğilimi fazla olan bileşiklerin, çözünürlükleri fazla olacağından adsorpsiyon eğilimleri azdır. Bileşik daha karmaşık yapıya yaklaştıkça, iyonlaşma kabiliyeti azaldığından, adsorpsiyon eğilimi artar. Apolar molekülün apolar ortama eğilimi, polar molekülün polar ortama eğilimi özelliğinden adsorpsiyonda faydalanılmaktadır (Berkem vd., 1994).

Adsorpsiyonun günümüzde önemli uygulama alanları vardır. Katıların gazları adsorplamasından gaz maskeleri yapımında, kötü kokuların ortamlardan ve yiyeceklerden giderilmesinde, gaz tepkimelerinin katalizinde yararlanılmaktadır. Ayrıca araştırma laboratuvarlarında yüksek vakumun korunması gibi işlemlerde de adsorpsiyondan yararlanılır.

Katı-sıvı adsorpsiyon prensipleri, çözelti rengini giderme, ıslanma ve deterjanla temizlemede kullanılır. Katı-sıvı adsorpsiyonun en önemli uygulanmasından biri adsorpsiyon kromatografisidir. Bir çözeltide veya gaz ortamındaki bazı maddelerin seçimli adsorpsiyonu ile birbirinden ayrılması, saflaştırılması, nitel ve nicel analizi mümkün olmaktadır. Kum filtreleri, kumun suda bulunan bakteri ve yabancı cisimleri adsorplamasına dayanır (Şenvar ve Alpaut, 1980; Gürsoy, 2004).

4.1. Adsorpsiyon Çeşitleri

4.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon (Fizisorpsiyon)

Fiziksel adsorpsiyon, moleküller arası zayıf çekim kuvvetlerinden veya van der Waals kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyine bağlanmamış olup, yüzey üzerinde hareketli bir konumdadır. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinirdir ve bu tür adsorpsiyon için ΔH 'ın değeri 60 kJ/mol'den küçüktür. Fiziksel adsorpsiyona, asal gazların, metanın adsorpsiyonu örnek olarak verilebilir. Fiziksel olarak adsorplanmış sistemlerdeki bağlanma zayıf olduğu için gazın basıncını ya da çözünenin konsantrasyonunu düşürmekle olay kolaylıkla tersine çevrilebilir (Attard ve Barnes, 1998; Doğan, 2001).

4.4.2. Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)

Kimyasal adsorpsiyon ise kimyasal bağların oluşumunu içerdiğinden adsorbat-adsorbant arasında daha kuvvetli çekim kuvvetleri söz konusudur. Genellikle adsorbat, adsorbent yüzeyinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturduğundan dolayı adsorbat molekülleri yüzey üzerinde hareket etmezler. Çoğu zaman kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyondan adsorpsiyon entalpisinin büyüklüğüne bakılarak ayırt edilir. Çoğu zaman kimyasal adsorpsiyon için adsorpsiyon entalpisi 60 kJ/mol'den daha büyüktür. Kimyasal adsorpsiyonda adsorbatla adsorbent arasındaki bağlanma çok kuvvetli olduğundan olay tersinmezdir. Kimyasal adsorpsiyon, adsorbat ve adsorbent arasındaki elektron değişimi ile

karakterize edildiği için spektroskopik metodlar, yüzey bağlarının yapısını aydınlatmak için kullanılabilir (Attard ve Barnes, 1998; Doğan, 2001).

4.4.3. Adsorpsiyon İzotermi

Ortamdaki serbest ve adsorplanmış moleküller dinamik denge halindedir. Adsorpsiyon miktarını, sabit sıcaklıkta basınç veya derişime bağlayan bağıntı veya grafiğe adsorpsiyon izotermi denir (Weber vd., 1963).

Adsorpsiyon eğrilerinin tipinden yararlanılarak, adsorbanın adsorbat moleküllerine olan ilgisi, adsorbat moleküllerinin yüzeyde yönlenme biçimi ve adsorbanın kapasitesi hakkında bilgi edinilmektedir (Gürses vd., 1992).

4.4.4. Freundlich İzotermi

Homojen olmayan katı yüzey adsorpsiyonları için Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich tarafından, deneysel çalışmalara bağlı olarak türetilmiştir (Biçer, 2004). Birim miktar adsorban tarafından adsorplanan sıvı miktarı derişimle, gaz miktarı ise basınçla, denge derişimine ya da denge basıncına ulaşınca kadar artmaktadır (Berkem vd., 1994). Freundlich izotermi, derişim ile birim miktar adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı arasındaki ilişkiyi inceleyerek, adsorpsiyon kapasitesindeki değişimi gösterir. Gazlar için derişim yerine basınç kullanılır.

Freundlich izotermi,

$$x/m = kC^n \quad \text{bağıntısıyla verilmektedir.} \quad (1.1)$$

Doğrusal hale getirilirse,

$$\ln(x/m) = \ln k + \ln C \quad \text{bağıntısı elde edilir.} \quad (1.2)$$

Denklem 1.1 ve 1.2’de, k ve n Freundlich sabitlerini, C (mg/L) denge derişimini, x/m (mg/g) birim miktar adsorban tarafından adsorplanan madde miktarını gösterir. Adsorban kapasitesi hakkında bilgi veren Freundlich izoterm sabitleri k ve n değerleri arttıkça, adsorban kapasitesi artmaktadır (Berkem vd., 1994).

4.4.5. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermine uygunluk, adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu ifade eder. Bunun dışında, Langmuir izotermine göre, adsorpsiyon dengesi bir dinamik dengedir, bir dt zamanı içinde adsorplanan madde, katı yüzeyden ayrılan madde miktarına eşittir; adsorpsiyon hızı katının örtülmemiş yüzeyi ile, desorpsiyon hızı da daha önce bir

monomoleküler tabaka ile örtülmüş yüzey ile orantılıdır; adsorplanmış moleküller dissosiyeye değildir; dissosiyeye halinde teori genelleştirilebilir.

Langmuir izotermi,

$$q = Q_0 b C / 1 + b C \quad (1.3)$$

bağıntısıyla verilmektedir.

Doğrusal (lineer) hale getirilirse,

$$C/q = C/Q_0 + 1/Q_0 b \quad (1.4)$$

Denklem 1.3 ve 1.4'de, C denge derişimi (mg/L), q birim miktar adsorban tarafından adsorbe edilen madde miktarı (mg/g), Q_0 (mg/g) ve b (L/mg) ise Langmuir izotermi sabitlerini göstermektedir. y eksenine C/ q , x eksenine C değerleri konularak çizilen doğrunun eğimi $1/ Q_0$ 'ı, ordinatı kestiği nokta $1/ Q_0 b$ ' yi verir. Q_0 ve b adsorbanın adsorplama kapasitesi hakkında bilgi verir (Berkem vd., 1994).

5. nZVI VE TETRASİKLİNLERİN GİDERİMİ İLE İLGİLİ LİTERATÜR TARAMASI

Efecan, (2008) çalışmasında, nano boyutlu sıfır yüklü demiri sudaki Cd^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının adsorblanmasında kullanılmıştır. Bu iyonların tutunması, zaman, konsantrasyon, pH, tekrarlanabilirlik ve sıvı/katı oranı gibi farklı deneysel koşullar altında araştırılmıştır. Buna ek olarak, indirgenme potansiyelinin tutunmadaki etkisini değerlendirmek için Cu^{2+} , Zn^{2+} , ve Sr^{2+} iyonlarının tutunması Cd^{2+} ve Ni^{2+} tutunmalarıyla karşılaştırılmıştır. Sonuçlara göre, sıfır yüklü demir nano parçacıklar hem kinetik açıdan hem de adsorpsiyon kapasitesi açısından iyonların uzaklaştırılmasında oldukça etkili olmaktadır. Deneysel koşullar altında, iyonların tutunmaları bir saatten az bir süre içerisinde dengeye ulaşmaktadır.

Mıdık, (2011) çalışmasında nZVI sentezlenmiş, azo boyar maddelerden Reaktif Sarı 145 (RY145) ve herbisitlerden 2,4-diklorofenoksiasetik asit (2,4-D) nZVI ile parçalanmasını araştırmıştır. Reaksiyon sürecinde nZVI partikülleri ile çok yüksek etkinlikte renk giderimi elde edilmiştir.

Sun vd., (2007) nano ölçekli sıfır değerlikli demirin sentezinde, toksik olmayan ve biyolojik olarak çözünebilen polivinil alkol-ko-vinil asetat-ko-itakonik asit (PV3A) kullanmıştır. PV3A'nın ilavesi yüzey kimyası, partikül kararlılığı ve yüzey hareketlilik potansiyelinde önemli gelişmelere yol açmıştır. Kesikli deneyler PV3A ile kararlı hale getirilen demir nanopartiküllerinin trikloreten indirgenmesinde nZVI materyali ile gözlemlendiği gibi etkili olduğu gözlenmiştir.

Joo vd., (2004) karbonatlı herbisit, molinatın giderimi nanoboyutta yüksüz demir parçacıkları içeren çözeltide gerçekleştirilmiştir. Bu oksidatif yöntemle etkili bir giderim elde edilmiştir. Yüklü demir ve süperoksit (veya $pH < 4.8$ hidrojenperoksit) radikalleri yüksüz demir partiküllerinin korozyonunda eser miktardaki kirleticilerin güçlü oksitleme kapasitesindeki elemanlarının üretim sonuçları ile yenilenmiş gibi görünür.

Shu vd., (2007) laboratuvarında sentezlenmiş güçlü renk ve yüksek toplam organik karbon içeriğine sahip C.I Asid black 24 (AB24) azo boya çözeltisi değişik nZVI konsantrasyonlarında önemli miktarda indirgenmiştir. Sentezlenen nZVI partikülleri belli koşullar altında AB24 boya çözeltisinin toplam organik karbon (TOK) ve rengi etkili biçimde giderebilmiştir. Renk ve TOK için en iyi giderim etkinliği, sırasıyla, %98,9 ve %53,8 olarak 100 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu ve 0,3348 g/L nZVI miktarı ile

elde edilmiştir. Eklenen 0,0335- 0,3348 g L⁻¹ nZVI için gözlemlenen deneysel reaksiyon hız sabitleri (k) 0,046-0,603 dk⁻¹ ile nZVI eklenmesi giderim etkinliğini üssel olarak artmıştır. Dahası, en geniş giderim kapasitesi, nZVI 'in her bir gramı için 609,4 mg AB24'dır. (Örn; 609,4mg AB24/g nZVI). Çalışmanın sonucunda, 0,1674-0,3348 g/L nZVI miktarı, 15-30 dk. Reaksiyon süresi ve pH:4-9, 25-100 mg/L başlangıç boya konsantrasyon değerlerinin ideal çalışma koşulları olduğu belirlenmiştir.

Bremner vd., (2008) Yüksüz nano demir ve hidrojen peroksit (ileri fenton prosesi-AFP) varlığında, sese ve hidrodinamik kavitasyona maruz bırakıldığında 2,4-diklorofenoksiasetik asit (2,4-D)'nin mineralizasyonunu rapor etmişlerdir. Reaksiyon sadece karıştırma sonrasında TOK giderimi %57 iken, ikinci reaksiyon daha hızlı olmasına rağmen ısıma sonrasında bu değer %64'tür. 60 dk. uygulama süresinde sadece ses dalgası kullanılarak elde edilen, TOK giderimi sadece %11'dir. Demir tozu eklenmesiyle, parçalanma miktarı çok az artmış, fakat kayda değer bir artış, ses dalgaları aracılığıyla parçalanma kadar, fenton kimyası ile hidroksil radikal kaynağı olarak rol oynayan hidrojen peroksit varlığında gözlenmiştir. Hidrodinamik kavitasyonun kullanımı ile ileri fenton prosesinin birleşimi, 2,4-D ile kirlenmiş atık suların sürekli yenilenmesi için kullanışlı bir yöntem olduğu bulunmuştur. 20 dk. uygulama sonrasında arta kalan TOK %30 azaltmıştır ve bu muhtemelen geriye kalan fazla miktardaki dirençli küçük organik moleküllerden kaynaklanmaktadır.

Fan vd., (2009) kimyasal olarak sentezlenen nano boyutlu yüksüz demir partikülleri aracılığıyla suda çözünebilen metil oranj azo boyasının renk giderim uygulaması üzerine odaklanmıştır. Başlangıç boya konsantrasyonu, demir miktarı, çözelti pH'ı ve sıcaklığı gibi deneysel değişkenler sistematik olarak çalışılmıştır. Deney dizilerinde giderim etkinliği artan nZVI miktarı ve reaksiyon sıcaklığı ile artmıştır, fakat artan başlangıç boya konsantrasyonu ve başlangıç çözelti pH 'ı ile azalmıştır. Bundan başka çalışmalar, inorganik tuz (Na₂SO₄) varlığının metil oranjın renk giderimine engel olabileceğini göstermiştir. Deneysel veriler baz alınan kinetik analizler, birinci dereceden parçalanma kinetik modelini takip eden renk giderim prosesi belirlenmiştir. Aktivasyon enerjisi 35,9 kJ/mol olarak belirlenmiştir.

Kim vd., (2010) bu çalışmada bir destek üzerine nZVI'nin immobilize edilmesi araştırmıştır ve sonrasında trikloroetilenin (TCE) parçalanmasında uygulanmıştır. nZVI ve paladyum yüklü nZVI (Fe(0) ve Fe/Pd alaşımı), çapraz bağlı katyonlar olarak baryum iyonları ve Fe (III)'ün kullanıldığı alaşım yatağı içerisine immobilize edilmiştir. TEM

(taramalı elektron mikroskobu) sonuçlarına göre, immobilize ZVI'nin boyutu birkaç nanometre kadar küçüktür. Fe/Pd alaşımının yüzey analizinden, immobilize nZVI'nin çekirdek kabuk yapısına sahip olduğu bulunmuştur. Yüzey üzerinde, demirlerin çoğu Fe^{+3} 'e yükseltgenirken; çekirdek, tekli Fe^0 kristallerinden oluşmuştur. Fe/Pd alaşımı (3,7 Fe g/L) nin 50 g/L si ile çözelti hazırlandığında, TCE nin % 99,8 den fazlası giderilmiştir ve demir yüklünün, destekten metal salınımı % 3'ten fazladır. TCE nin giderimi, Fe/Pd alaşımı aracılığıyla birinci dereceden kinetiği takip etmektedir. Fe/Pd alaşımının gözlemlenen birinci dereceden kinetik reaksiyon sabiti (k_{obs}) 6,11/sa ve normalize kütle sabit oranı (k_m) 1,6 sL'dir. Sonuç olarak Fe/Pd alaşımı klorlu bileşiklerin giderilmesinde etkili olabileceği düşünülmüştür.

Fang vd., (2011) sulu çözeltide metronidazol (MNZ) antibiyotığının nZVI partikülleri ile giderimini incelemişlerdir. Deney sonuçları MNZ'nin nZVI ile tamamen giderildiğini göstermiştir. 80 mg/L MNZ çözeltisi, başlangıç çözelti pH'sı 5.60 ve nZVI dozu 0.1 g/L ile 5 dakika içinde nZVI ile hızlı bir şekilde giderilmiştir. Giderim verimliliği, başlangıç MNZ konsantrasyonu ve başlangıç çözelti pH'sı arttıkça azalırken, artan nZVI dozu ile artmıştır. Bu çalışma nZVI teknolojisinin antibiyotik atıksularının arıtımı için ümit verici olduğunu göstermiştir.

Chen vd., (2012) sulu çözeltiden metranidazolün (MNZ) nZVI ile giderim mekanizmasını belirlemişlerdir. Hem demir iyonları (Fe^{+2} ve Fe^{+3}) hem de demir oksidasyon ürünlerinin MNZ giderimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Demir iyonları ve oksidasyon ürünlerinin varlığında giderim verimliliğinin % 5'ten daha az olduğu bulunmuştur, bu da çökelme ya da birlikte çökelmenin MNZ giderimi için esas proses olmadığını göstermiştir. Sonuç olarak, nZVI teknolojisinin pratik uygulamaları için indirgeme prosesinin temel giderim mekanizması olduğu belirtilmiştir.

Satapanajaru vd., (2011) reaktif siyah 5 (RB5) ve reaktif kırmızı 198 (RR 198) her iki boya karışımını ve tekstil boyama sanayi atıksularını arıtmak için nZVI'nin verimliliğini belirlemişlerdir. nZVI dozajı, başlangıç boya konsantrasyonu, çözelti pH'sı, katalizör ve Na tuzu gibi deneysel veriler araştırılmıştır. nZVI dozajının artışı ile parçalanma kinetiği hız katsayısı her iki boya için de artmıştır, ancak başlangıç konsantrasyonları daha yüksek olduğunda azalmıştır. pH'nın 9'dan 3'e düşürülmesi nZVI ile RB5 ve RR198 parçalanma kinetik hızlarını artırmıştır. nZVI yüzeyine Pd ve TiO_2 /UV eklenmesi RB5 ve RR198 gideriminin kinetik hızlarını artırmıştır. NaCl tuz konsantrasyonunun 0.1% (w/v) den 1%

(w/v) e çıkarılması kinetik giderim hızlarını artırmıştır. UV spektrumları, nZVI ile gerçek atıksuyun 3 saatte bozunmasının tamamlandığını ortaya koymuştur.

Chen vd., (2011) polivinilpirolidon (PVP-K30) ile modifiye edilen nanoölçekli sıfır değerlikli demir (nZVI) ile tetrasiklinin (TC) etkileşimleri, reaktan konsantrasyonu, pH, sıcaklık ve rekabetçi anyonların bir fonksiyonu olarak kesikli deneyler kullanılarak araştırılmıştır. TC'nin bozunması güçlü bir şekilde pH ve sıcaklığa bağlıdır. Asetat ve sülfat yalnız çok hafif bir şekilde inhibisyona neden olurken silikat ve fosfatın varlığı TC giderimini çok güçlü bir şekilde engeller. Arıtılan çözeltinin LC-MS analizleri, TC parçalanma ürünlerinin, TC halka yapısından fonksiyonel grupların giderilmesinden kaynaklandığını göstermiştir. Parçalanma ürünleri hem arıtılan çözeltide (başlangıç pH 3-6.5) hem de etkileşimden 4 saat sonra PVP-nZVI yüzeyinde tespit edilmiştir, bu durum PVP-nZVI'nin hem TC hem de parçalanma ürünlerini adsorplayabildiğini göstermektedir.

Fu vd., (2013) reçine destekli nano ölçekli sıfır değerlikli demir (R-nZVI) borhidrür indirgeme yöntemiyle sentezlenmiştir. Krom giderimini etkileyen faktörleri değerlendirmek için kesikli deneyler yürütülmüştür. nZVI yükü, reçine dozu, pH değeri ve başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun tümünün önemli faktörler olduğu bulunmuştur. Taramalı elektron mikroskobu R-nZVI ile Cr(VI) reaksiyona girdikten sonra nZVI partiküllerinin küre haline geldiğini göstermiştir. Bu durum Cr(VI) ve Fe(III)'ün reçine yüzeyine birlikte çökmesine neden olmuştur. Optimum koşullarda, başlangıç konsantrasyonu 20 mg/L iken Cr(VI)'nın giderim verimliliği 84.4 %'dür. R-nZVI Cr(III)' de verimli bir şekilde giderebilir. Ancak giderim mekanizması Cr(VI) (anyon) ve Cr(III) (katyon) için farklıdır. Cr(III) için pH 6.3'ün altında iyon değiştirme ve pH 6.3'ün üzerinde çöktürme iken birincisi kimyasal indirgenmedir.

Shih vd., (2011) heksaklorobenzenin (HCB) indirgenme kinetiklerini ve bozunma mekanizmalarını ve çevresel etkileri araştırmak için sentezlenen nZVI kullanılmıştır. nZVI partiküllerinin artan dozajı ile HCB'nin bozunma hızı artmıştır. Sıcaklıktaki artış ile bozunma hızı artmıştır. HCB'nin deklorinasyon bozunma katsayısı sulu pH değerinin 9.2'den 3.2' ye düşmesi ile doğrusal olarak 0.052'den 0.12 st^{-1} 'e artmıştır. HCB'nin nZVI ile dehalojenasyonu asidik şartlar altında etkilidir. Hidrojen iyonunun reaksiyonun itici güçlerinden biri de olduğunu belirten, çözeltide su içeriğinin artması ile bozunma kinetikleri ve verimliliği artmıştır. Bu bulgular, yüksek sıcaklık ve asidik şartların poliklorlu benzenlerin nZVI ile katalitik deklorinasyonu için yararlı olduğunu göstermiştir.

Su vd., (2013) çamur stabilizasyonu hakkında nano ölçekli sıfır değerlikli demir partiküllerinin kokunun azaltılması ve biyogaz üretiminin geliştirilmesini araştırmışlardır. İki ticari düzeyli mikro ölçekli demir tuzları da karşılaştırma için kullanılmıştır. Anaerobik inkübasyon boyunca % 0.10(ağırlık) nZVI eklenmesi % 98.0 (% 96.2–98.9) biyogazda H₂S konsantrasyonunu azaltır, bu durumun muhtemelen sülfürler arasındaki reaksiyona katkıda bulunmasından ve ZVI nanopartiküllerinin yüzeyinde sulu Fe(II)/Fe(III) okside tabakasından kaynaklanmaktadır. Öte yandan muhtemel vivianit [Fe₃(PO₄)₂] oluşumu yüzünden biyolojik fraksiyonlarda fosfor yüzdesi % 76.8'den % 52.5'e düşmüştür. Dahası anaerobik bozunmada % 0.10 (ağırlık) nZVI sırasıyla biyogazdaki metan konsantrasyonunu % 5.1'den % 13.2'ye artırmış ve biyogazdaki metan konsantrasyonunu % 30.4'den % 40.4'e artırmıştır.

Bautitz vd., (2012) farmasötik diazepamın (DZP) sıfır değerlikli demir ile bozunmasını etkileyen faktörleri; demir konsantrasyonu, ön arıtım, EDTA ile kompleksleşme ve anoksik şartlar altında oksik etkiyi değerlendirmişlerdir. Demir partiküllerinin asit ile ön arıtımının bozunma verimliliği için önemli olduğu gözlenmiştir ve DZP'nin daha fazla bozunmasını sağlayan H₂SO₄, HCl'den daha iyi bir seçenektir. Oksik şartlar altında EDTA varlığında H₂SO₄ ile ön arıtımı gerçekleştiren (25 g/L) Fe⁰ kullanılarak DZP'nin % 96'sının bozunması 60 dakikada elde edilmiş iken aynı zamanda % 60 civarında minerilizasyon elde edilmiştir. Anoksik şartlar altında da bozunma gerçekleşmiştir, ancak daha düşük ölçüde 120 dakikada % 67 verim elde edilmiştir. 120 dakikalık DZP bozunmasının ardından EDTA ilave edilmesi arıtım verimliliğini % 20'den % 99'a çıkarmıştır. DZP bozunması sırasında oluşan ara ürünler LC/MS analizleri ile belirlenmiş, Fe⁰/EDTA/O₂ bozunması süresince DZP'den mono- ve di- hidroksile ürünlerin oluşumunu ortaya koymuştur bu durum, bu süreçte ana oksitleyici türlerin OH olduğunu ortaya koymuştur.

Ghauch vd., (2008), sıfır değerlikli demir tozları (ZVI ya da Fe⁰) ve nanopartikül ZVI'ı (nZVI ya da nFe⁰) sulu antibiyotiklerin giderimi için düşük maliyetli materyaller olarak önermişlerdir. Sonuçlar, Amoksisilin (AMX) ve Ampsilinin Fe⁰ ve nFe⁰ ile temasının tam giderimi sağladığını göstermiştir. Antibiyotik giderimi 3 farklı mekanizmaya bağlanmıştır: (i) β -laktam halkasının hızlı bir şekilde kopması, (ii) demir korozyon ürünleri üzerine AMX ve AMP'nin adsorpsiyonu ve (iii) demir hidroksitlerin çökeltme matriksinde AMX ve AMP'nin tutulması. Kinetik çalışmalar AMX ve AMP'nin (20 mg/L) oksijenli şartlar altında ZVI ile temastan sonra sırasıyla yaklaşık 60.3 ± 3.1 ve 43.5 ± 2.1 dak. yarılanma ömrü ile bozunmaya maruz kaldığını göstermiştir. Buna karşılık anoksik şartlar altında

reaksiyonlar AMX ve AMP için 11.5 ± 0.6 and 11.2 ± 0.6 dak. yarılanma ömrü ile daha iyidir. NaCl eklenmesi Fe^0 tüketimini artırarak Fe^0 arıtma sistemlerinin ömrünü azaltmıştır.

Yukarıda anlatılan çalışmalara göre hazırlanan Tablo 5.1, nZVI kullanılarak giderimi sağlanan maddeleri göstermektedir.

Tablo 5.1. nZVI kullanılarak giderimi sağlanan maddeler

Giderimi istenen madde	Giderimi sağlayan madde	Kaynak
Cd^{2+} ve Ni^{2+}	nZVI	Efecan, 2008
Reaktif Sarı 145 (RY145) ve herbisitlerden 2,4-diklorofenoksiasetik asit (2,4-D)	nZVI	Mıdık, 2011
Trikloreten	Fe/PV3A	Sun vd., (2007)
Karbonatlı herbisit, molinat	nZVI	Joe vd., (2004)
C.I Asid black 24 (AB24) azo boya çözeltisi	nZVI	Shu vd., (2007)
2,4- diklorofenoksiasetik asit	Yüksüz nano demir ve hidrojen peroksit (ileri fenton prosesi-AFP)	Bremner vd., (2008)
Metil oranj azo boya	nZVI	Fan vd., (2009)
TCE	Fe/Pd	Kim vd., (2010)
Metronidazol (MNZ) antibiyotiği	nZVI	Fang vd., (2011)
Metronidazol (MNZ) antibiyotiği	nZVI	Chen vd., (2012)
Reaktif siyah 5 (RB5) ve reaktif kırmızı 198 (RR 198) her iki boya karışımını ve tekstil boyama sanayi atıksuları	nZVI	Satapanajaru vd., (2011)
Tetrasiklin	nZVI/PVP-K30)	Chen vd., (2011)
Cr(IV)	R-nZVI	Fu vd., (2013)
Hekzaklorobenzen (HCB)	nZVI	Shih vd., (2011)
Biyogaz içerisindeki H_2S	nZVI	Su vd., (2013)
Diazepam (DZP)	nZVI	Bautitz vd., (2012)
AMX ve AMP	nZVI	Ghauch vd., (2009)

Yalap ve Balcıoğlu, (2008) çalışmalarında sulu çözeltide bulunan bir tetrasiklin (TC) grubu antibiyotiğin fotokatalitik ve ozon oksidasyon prosesleri ile arıtımı incelemiştir. 0.1 mM antibiyotik, ozon oksidasyonu ile birkaç dakikada tamamen giderilirken, aynı sonucun fotokatalitik oksidasyon prosesi ile elde edilmesi için 60 dakikalık bir süre gerekmiştir. Her iki oksidasyon prosesinde pH:7 değerinde daha yüksek antibiyotik oksidasyonu elde edilmiştir. Su bileşenlerinin antibiyotik arıtım verimi etkilerini incelemek amacıyla fotokatalitik ve ozon oksidasyon prosesleri Ca^{2+} , HCO^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- iyonları, ve humik asidin varlığında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada seçilen katyon ve anyonların, fotokatalitik ve ozon oksidasyon verimlerini düşürdükleri saptanmıştır. Antibiyotiğin fotokatalitik oksidasyon hızı, su bileşeni olarak çözeltiye eklenen anyonların hidroksil

radikali tutma reaksiyon hız sabitlerine bağı olarak azalmış, ancak ozon oksidasyon prosesinde bu ilişki gözlenmemiştir.

Çelebi ve Sponza, (2008) çalışmalarında 50 mg/L Amoksisilin, Oksitetrasiklin, Tilosin ve Eritromisinin ayrı olarak Anaerobik Çok Kademeli Yatak Reaktör (AÇKYR) sistemde anaerobik arıtılabilirlikleri 30 günlük bir periyot içinde aklımasyon yapılmadan incelemiştir. 4000 mg/L KOİ' yi verecek melas karbon kaynağı olarak kullanılmıştır. 1.12 günlük hidrolik bekleme süresi (HBS) ve 3.55 kgKOİ/m³gün'lük organik yüklemde AÇKYR reaktörün verim özellikleri incelenmiştir. 30 günlük işletme periyodu sonunda Oksitetrasiklin, Tilosin, Eritromisin ve Amoksisilin içeren reaktörlerde Amoksisilin için giderim verimi % 76 olmuştur. 30. günün sonunda maksimum KOİ giderim verimleri sırasıyla % 87, % 83, % 86 ve % 83 olarak saptanmıştır. Amoksisilin, Oksitetrasiklin, Tilosin ve Eritromisinin antibiyotiklerini ayrı içeren AÇKYR reaktörlerde toplam gazdaki metan yüzdeleri 30. günün sonunda % 55, % 60, % 60, % 70 olarak ölçülmüştür. (Toplam Uçucu Yağ Asitleri)/ Bikarbonat Alkalinitesi oranları 4'ün altında olup sistemin dengede olduğunu göstermektedir. TUYA konsantrasyonları 1.haznede yüksek olup (Amoksisilin için 876 mg/L, Oksitetrasiklin için ise 625 mg/L), son haznede metanlaşma nedeniyle TUYA konsantrasyonları 3.haznede düşmüştür (Amoksisilin için 145 mg/L, Oksitetrasiklin için 163 mg/L).

Porubcan vd., (1978) tetrasiklinin montmorillonit yüzeyine adsorpsiyonunu incelemiştir. Sonuçlar göstermiştir ki, tetrasiklin düşük pH değerlerinde pozitif yüklü türün baskın olduğu yerde katyon değiştirme mekanizması ile adsorbe olmuştur ve iki değerlikli ara katman katyonları ile kompleksleşmesi daha yüksek pH değerlerinde negatif yüklü türlerin var olduğu yerde adsorpsiyona önemli katkıda bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar X-ray ve FTIR analizleri ile onaylanmıştır.

Sithole ve Guy, (1987) tarafından tetrasiklinin hümkik asitlere sorpsiyonu tespit edilmiştir. Hümkik asit pH'ya bağı olarak tetrasiklinin adsorpsiyonuna önemli katkıda bulunur. OTC'nin sorpsiyonuna, organik maddenin etkileşimi ile üç değişik mekanizmanın neden olduğu öne sürülmüştür. Bunlar; iki değerlikli katyonların bağlanması, iyon değiştirme reaksiyonları ve hümkik asit ve tetrasiklinin polar gruplarında asidik gruplar arasında hidrojen bağlanmasıdır.

Pouliquen ve Le-Bris, (1996) OTC'nin varlığını sedimentlerde araştırmıştır. OTC'nin organik madde ve mineral katyonlar ile kompleks oluşturduğu gözlenmiştir. Sedimentin

daha yüksek organik madde içeriği OTC'nin daha yüksek sorpsiyonu ile sonuçlanmıştır. Ayrıca sediment partikülünün boyutunun tetrasiklin sorpsiyon hızını etkilediği bulunmuştur.

Rabolle ve Spliid, (2000) OTC'nin toprağa sorpsiyonunu ve hareketini incelemişlerdir. Araştırmacılar OTC'nin güçlü bir şekilde toprağa sorplandığını ve yüksek dağılım katsayısı sergilediğini bulmuşlardır.

Loke vd., (2002) OTC'nin gübreye sorpsiyonunu incelemişlerdir. Martiksteki diğer bileşenlerin yanı sıra Mg^{+2} ve Ca^{+2} gibi iki değerlikli metal iyonları tarafından OTC'nin gübreye sorpsiyonunu etkilendiğini tespit etmişlerdir.

Jones vd., (2005) OTC'nin toprağa sorpsiyonunu etkileyen faktörleri belirtmişlerdir. % 0 ile % 4 aralığındaki organik karbon içeriği ile toprak yapısı ve demir oksit içeriğinin OTC'nin sorpsiyon kapasitesini etkilediğine karar vermişlerdir.

Figueroa ve Mackay, (2005) tarafından OTC'nin demir oksitlere ve demir oksit bakımından zengin topraklara sorpsiyonu yürütülmüştür. Çalışma sonucunda pH'nın artması ile OTC sorpsiyonunun arttığını bulmuşlardır. Ayrıca yüzey kompleksleşme mekanizması OTC sorpsiyonu için önemlidir. Gu ve Karthikeyan (2005) alüminyum ve demir sulu oksitlerin yüzeyine tetrasiklin sorpsiyonu için benzer sonuçlar elde etmişlerdir.

Şalcıoğlu, (2007) çalışmasında antibiyotik kirliliği kontrolünün önemini dikkate alarak, yaygın bir şekilde kullanılan tetrasiklin grubu antibiyotiği oksitetrasiklinin (OTC) doğal mineraller olan perlit, sepiyolit ve bentonite adsorpsiyonunu incelemiştir. Antibiyotik adsorpsiyonunda başlangıç antibiyotik konsantrasyonu, temas süresi ve pH etkileri kesikli adsorpsiyon deneyleri ile incelenmiştir ve adsorpsiyon veriminin büyük ölçüde ortam pH'ına bağlı olduğu saptanmıştır. Perlit, sepiyolit ve bentonitin pH 6.5'da OTC için adsorpsiyon kapasiteleri, sırasıyla 5.87, 5.57 ve 10.93 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon prosesini tanımlamak için yalancı-birinci derece, yalancı-ikinci derece, Elovich ve partiküllerarası difüzyon kinetik modelleri uygulanmış ve her bir adsorbent için OTC adsorpsiyonu yalancı-ikinci derece kinetik model ile tanımlanmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasının açıklanması için standart adsorpsiyon izotermi kullanılmış ve her bir adsorbent için Freundlich ve Temkin modelleri uygunluk göstermiştir. Adsorbentler arasında en yüksek verimi bentonit sağlamış ve kullanılan bentonitin rejenerasyonu da adsorplanan OTC'nin ozon ve hidrojen peroksit ile giderimi sağlanarak gerçekleştirilmiştir.

OTC'nin bentonitten ekstraksiyonu ozon prosesi için bir avantaj sağlasa da Fenton prosesinin performansını etkilememiştir. Bu çalışmada hayvancılıkta yaygın bir şekilde kullanılan oksitetrasiklin (OTC) antibiyotiğinin sodyum ve hekzadesiltrimetilammonyum (HDTMA) ile modifiye edilmiş zeolitte adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları farklı OTC konsantrasyonları, çözelti pH'ı ve adsorbent dozu ile yapılmıştır. Adsorpsiyon izoterm verileri Freundlich modeline uygulanmıştır. HDTMA-zeolit pH'a kuvvetli bir bağıllık göstermiştir ve pH 8'de % 90'lık maksimum antibiyotik giderimi 30 mg/L OTC ile elde edilmiştir. Na-zeolitin adsorpsiyon kapasitesi pH 2 ve 10 arasında çok fazla değişmemiştir ve pH 6.5'da % 88'lik maksimum OTC adsorbsiyonu elde edilmiştir. Yalancı-birinci ve - ikinci derece kinetik modeller ve partiküllerarası difüzyon denklemleri adsorpsiyon modelini tanımlamak için seçilmiştir. Çeşitli iyonların OTC adsorpsiyonuna etkisi de araştırılmıştır. Kalsiyum, magnezyum, fosfat, klorür, ve sülfat iyonları OTC'nin Na ve HDTMA-zeolitte adsorpsiyonunu düşürmüştür, bikarbonat iyonları ise OTC'nin HDTMA-zeolitte adsorpsiyonunu arttırmıştır. Amonyum iyonları ve OTC birlikte Na zeolit tarafından sudan giderilmiştir. Elde edilen sonuçlar, iki tip zeolitin OTC antibiyotiği için potansiyel adsorbent olduğunu göstermektedir.

Uslu, (2009) çalışmasında, ozon, Fenton reaktifi ve persülfat oksidan maddeleri OTC ve sülfametazin (SMZ) ile kirletilmiş hayvan gübresine doğrudan veya magnezyum tuzu ile ön arıtımından sonra uygulamıştır. Sülfametazinin gübreden desorpsiyonu sadece deiyonize su ile sağlanırken, oksitetrasiklinin desorpsiyonu için magnezyum tuzunun gerekliliği saptanmıştır. Magnezyum tuzu ile ön arıtımından sonra uygulanan bütün oksidasyon prosesleri hayvan gübresindeki antibiyotiklerin neredeyse tamamının giderimini sağlamıştır. Uygulanan deneysel şartlar altında, sadece ısı ile aktive edilmiş persülfat oksidasyonu antibiyotiklerin gübreden tamamen giderilmesini sağlamıştır. Gübreye ön arıtım uygulanması ozonlama prosesinin verimliliğini önemli ölçüde artırırken, Fenton ve persülfat prosesleri ile antibiyotik gideriminde çok önemli bir rol oynamadığı görülmüştür. Ozonlama prosesi gübrenin hümitik asit karbonu miktarını artırarak, toprak iyileştirici olarak kullanım kalitesini yükseltmiştir. Buna ek olarak, bitkiler tarafından besin kaynağı olarak yararlanılan mineral azot miktarı da ozonlama prosesi ile artırılmıştır. Ozon ve persülfat oksidasyon proseslerinin hayvan yetiştiriciliğinden kaynaklanan atıksudan antibiyotik gideriminde de etkili olduğu ve biyolojik parçalanabilirliği yüksek ve hemen hemen toksik olmayan yan ürünlerin oluştuğu saptanmıştır.

Mohan vd., (2001) OTC içeren atıksuların yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktöründe (UASB) arıtım performansını incelemiştir. UASB reaktörünün performansı 1 günlük HRT’de elde edilmiştir. Alışma periyodu boyunca KOİ’nin % 90’ı ve OTC’nin % 80’i giderilmiştir. 1 günlük HRT’de maksimum KOİ ve OTC giderimi sırasıyla % 95 ve % 89’dur.

Nandy vd., (1998) yukarı akışlı sabit yataklı reaktörde (UFFBR) karbon kaynağı olarak melas kullanıldığında antibiyotik karışımları içeren bitkisel farmasotiklerin arıtılabilirliğini incelemiştir. Proses süresi (86 gün) boyunca UFFBR reaktöründe organik yükleme hızı $1.0 \text{ kgKOİ/m}^3\text{gün}$ ve giriş KOİ konsantrasyonu 5000 mg/L ’den % 96 giderim verimliliği ile sonuçlanmıştır.

Wu vd., (2011) anaerobik kompost sisteminde OTC’nin arıtılabilirliğini araştırmışlardır. 9.01 C/N oranında başlangıç OTC konsantrasyonu 0’dan 85 mg/L ’ye arttığında OTC giderim verimi % 70’den % 62’ye düşmüştür. Maksimum KOİ giderim verimliliği 85 mg/L OTC konsantrasyonunda % 87 olarak elde edilmiştir.

Kim vd., (2005) anaerobik degradasyon sistemi kullanarak OTC’nin arıtımını gerçekleştirmişlerdir. Sistem, çeşitli HRT’lerde (7.4-24 saat), SRT’de (3-10 gün) ve 200 mg/L OTC giriş konsantrasyonunda işletilmiştir. OTC gideri etkinliği % 85-75 arasında değişmiştir.

Heidari vd., (2011) anaerobik şartlar altında OTC’nin arıtımını araştırmışlardır. Ardışık kesikli reaktörde (SBR) 1 gün HRT ile 105 mg/L OTC tamamen bozunmuştur. Maksimum KOİ giderim verimliliği 105 mg/L OTC konsantrasyonunda % 90 olarak elde edilmiştir.

Ji vd., (2010), çalışmalarında tetrasiklinin karbon nanotüplere adsorpsiyonuna, sulu çözelti kimyasının etkisini araştırmışlardır. Özellikle iyonik gücün (NaCl ve CaCl_2) ve Cu^{+2} (7.5 mg/L) iyonunun ya da çözünmüş toprak ya da kömür humik asitlerin (50 mg/L) varlığı tetrasiklinin tek duvarlı karbon nanotüplere (SWNT), çok duvarlı karbon nanotüplere (MWNT) adsorpsiyonunu etkilediğini ve grafit yüzeyi bir model olarak gözenekli olmayan saf grafit sistematik olarak tahmin edilmiştir. Humik asitlerin varlığı, tetrasiklinin grafit ve MWNT’ye olan adsorpsiyonunu gözle görülür bir şekilde baskılamıştır ancak SWNT’ye olan adsorpsiyonunu çok düşük bir şekilde etkilemiştir. Cu^{+2} ’nin varlığı tetrasiklinin hem SWNT hem de MWNT’ye adsorpsiyonunu katyon köprüsü mekanizması ile artırır, MWNT üzerine daha büyük etkiler gözlenmiştir. İyonik gücü 10 mM ’den 100 mM ’e çıkarmak hem SWNT hem de MWNT’ye olan tetrasiklin adsorpsiyonunu düşürmüştür bu negatif yüklü yüzey alanlarının elektronik kaplamasına

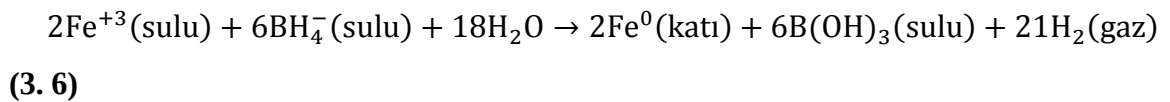
bağlanmıştır. Bu sonuçlar sulu çözelti kimyasının tetrasiklinlerin karbon nanotüplere adsorpsiyonunda önemli olduğunu göstermiştir.

6. MATERYAL VE METOT

6.1. Sıfır Değerlikli Nano Boyuttaki Demirin Hazırlanması

nZVI sentezi önemli bir olaydır. nZVI karakteristiklerine sentez şartlarının etkisi yaygın olarak çalışılmıştır (Alowitz ve Scherer, 2001; Liou vd., 2006). Öncelikle çözeltilerin hazırlanmasında kullanılacak distile su yaklaşık 20 dak. süreyle azot gazından geçirilmiş ve bu gaza doyurulmuştur. Çalışmada, proje önerisinde sunulan metodun prensibinden çok farklı olmayarak yapılan işlem Hwang vd., (2011) çalışmasına göre modifiye edilmiştir. Hwang vd., (2010); nano boyutlu ZVI için indirgen maddenin konsantrasyonu ve bunu reaksiyon ortamına verme hızı (bu işlemde NaBH_4) ve prekürsör konsantrasyonunun (yine bu işlemde FeCl_3) elde edilecek nZVI'nın yüzey reaktivitesini, yüzey alanını ve de partikül boyut büyüklüğünü oldukça etkilediğini belirtmişlerdir. Daha yüksek nZVI reaktivitesi daha yüksek prekürsör konsantrasyonunda ve daha hızlı reduktant çözeltisinin ortama verilmesiyle elde edilmiştir. Farklı reaktivite demir hidroksitlerin daha az çökmesinden veya demirin daha az yüzey aşınmasıyla alakalıdır.

Bu işlemde prekürsör madde olarak 500 mL'lik 71.7 mM Fe^{+3} , FeCl_3 kimyasalından (Merck) hazırlanmıştır. İndirgen madde olarak 500 mL'lik 358,5 mM BH_4^- ise NaBH_4 'den (Merck) hazırlanmıştır. Böylelikle her iki maddenin konsantrasyonları oranı (1:5) olarak ayarlanmıştır. Reaksiyon ise dört boyunlu altı düz tabanlı cam kapta gerçekleştirilmiştir. Dört boyunlu cam kabın bir boynundan manyetik karıştırıcının pervanesi geçirilmiş, diğerinden NaBH_4 çözeltisi verilmiş, kalan ikisinden de azot gazının giriş ve çıkışı sağlanmıştır. Bu sentez işleminde indirgen maddenin ortama verilme hızı yukarıda açıklandığı gibi partikülün birçok özelliğini önemli ölçüde değiştirdiğinden dolayı çalışmada 20 mL/dak olacak şekilde uygulanmıştır. Eşit hacimdeki (500 mL) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisine 250 rpm'de çalıştırılan manyetik karıştırıcı altında eşit hacimdeki NaBH_4 verilmiştir. Fe^{+3} iyonları aşağıdaki reaksiyona (3.6) göre elementel demire indirgenecektir.



Şekil 6.1 laboratuarda gerçekleştirilen nZVI sentez çalışmasını göstermektedir. Elde edilen siyah çökelek 0 değerlikli demirin oluştuğunu göstermektedir. Daha sonra nZVI vakum filtrasyonu ile 30 dakika süre sonunda çözeltiden ayrılmış ve toplanan nZVI üç kez

etanol ile yıkanarak analizde kullanılıncaya kadar etanol içerisinde buzdolabında bekletilmiştir. Daha sonra anaerobik poşet içerisinde sürekli azot gazı altında kurutmaya tabi tutulmuştur. nZVI'nin etanol içerisinde bekletilmesi önemli bir durumdur. Reaksiyon ortamına etanol ilave ederek partikül boyut kontrolünü sağlamışlardır (Zhang ve Manthiram, 1997). Kristallenme ve partikül boyutunun reaksiyon ortamındaki etanolun artmasıyla azaldığını belirtmişlerdir.



Şekil 6.1. nZVI sentez çalışmasından görüntüler

6.2. SEM ve EDX Analizi

Hazırlanan nano boyutlu 0 değerlikli demir partiküllerin yüzey morfolojilerinin belirlenmesi projenin araştırma ve geliştirme ödeneği ile Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Elektron Mikroskobu (FÜEM) Laboratuvarı'nda yapılmıştır. SEM ve EDX analizleri Jeol-JSM-7001F (Japonya) marka elektron mikroskobunda gerçekleştirilmiştir. Numune analizden önce altın kaplama ile bir ön işleme tabi tutulmuştur. Buna ilaveten partiküllerin pH'a bağlı zeta potansiyeli ve yüzey alanı hizmet alımı ile gerçekleştirilmiştir.

6.3. Kesikli Deney Serileri

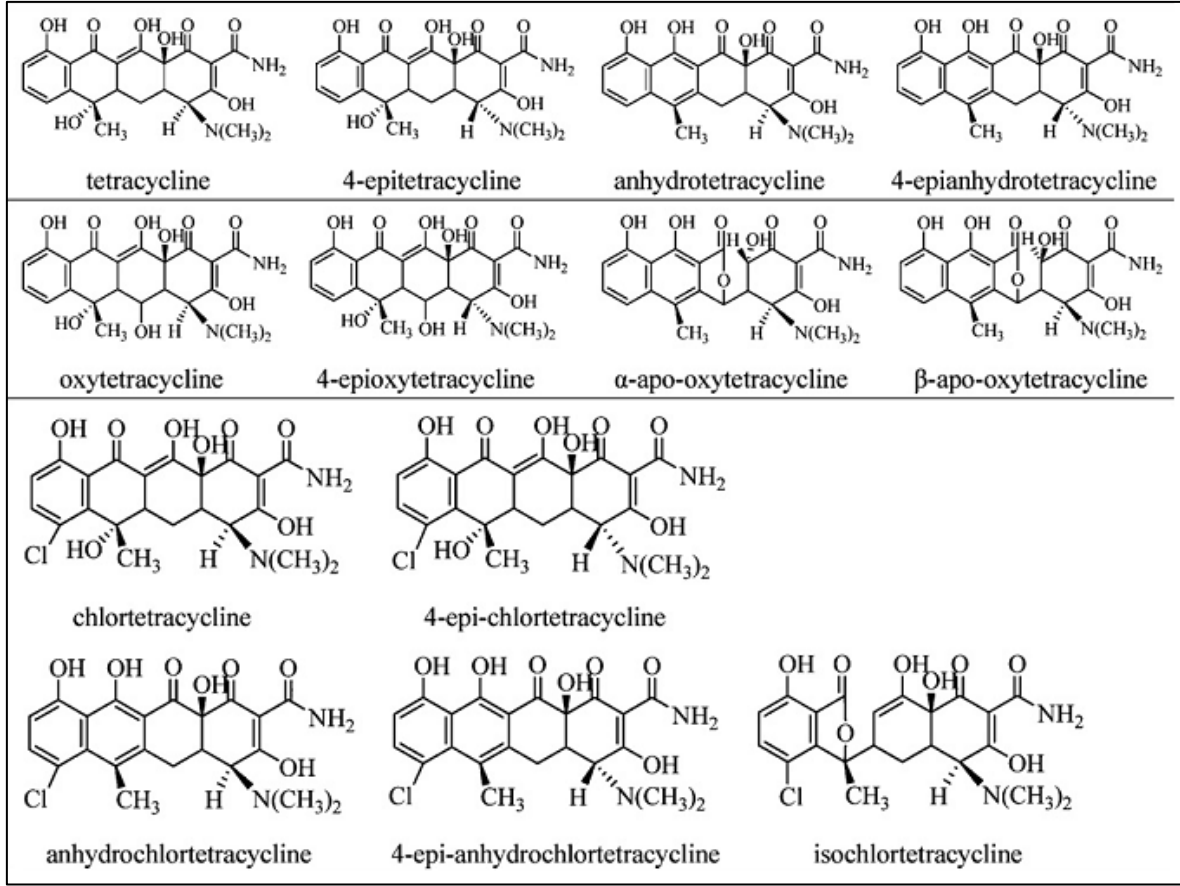
Tetrasiklin (TC), oksitetrasiklin (OTC) ve klortetrasiklinin (CTC) indirgenmesi çalışmaları; sentetik olarak hazırlanan çözeltilerde yapılmıştır. Applichem and Sigma firmalarından temin edilen bu bileşiklerin hidrokloritlerinden çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltileri hazırlarken azot gazı geçirilmiş distile su kullanılmıştır. Farklı

konsantrasyonlarda hazırlanan bu çözeltilere 0 değerlikli nano ölçekli demir eklenmesiyle deney serileri başlatılmıştır. Tetrasiklin bileşiklerinin abiyotik koşullardan oldukça etkilendiği belirtilmiştir (Seifrtova vd., 2009). Bu nedenle ışığın etkisiyle oluşabilecek parçalanmaları engellemek amacıyla süspansiyonların bulunduğu cam şişeler alüminyum folyo ile kapatılmıştır. Ayrıca stok çözeltiler, deneylerde kullanılıncaya kadar +4⁰ C'de buzdolabında saklanmıştır. Farklı reaksiyon süreleri sonunda alınan örnekler 0.22 µm membran filtrelerden geçirilerek bekletilmeden HPLC'de analizlenmiştir. Çalışmadaki deney serilerinde izlenen aşamalar şu şekildedir;

1. Farklı başlangıç pH değerleri: 2-9 arasında değişen farklı başlangıç pH değerlerinde giderim verimleri araştırılmıştır.
2. Farklı miktarlardaki nano Fe⁰; her tetrasiklin grubu için sabit bir konsantrasyondaki çözeltilere 0.1-1 g/L aralığında değişen farklı miktarlarda ilave edilerek reaksiyonlar başlatılmıştır.
3. Tetrasiklinlerin farklı başlangıç konsantrasyonları; 20-100 mg/L arasında değişen farklı başlangıç konsantrasyonlarında izoterm çalışmaları yürütülmüştür.
4. Farklı reaksiyon sıcaklıkları; 30, 45 ve 60 ⁰C aralığında değişen farklı sıcaklıklardaki giderim verimleri araştırılmıştır.
5. Farklı reaksiyon süreleri; partiküllerin maksimum adsorbsiyon kapasitesini, reaksiyon kinetiğini ve izotermelerini belirlemek amacıyla 5 dak. ile 480 dak. gibi farklı zaman aralıklarında örneklemeler yapılmıştır.

Tetrasiklin için 4-epitetrasiklin (4-Epi-TC), anhidrotetrasiklin, 4-epianhidrotetrasiklin ara ürünleri, oksitetrasiklin için 4-epioksitektriklin (EOTC), α-apo-oksitektriklin, β-apo-oksitektriklin ara ürünleri ve klortetrasiklin için 4-epi-klortetrasiklin (ECTC), anhidroklortetrasiklin, 4-epi-anhidroklortetrasiklin, isoklortetrasiklin ara ürünleri araştırılmıştır. Tetrasiklinlerin ve parçalanma ürünlerinin kimyasal yapıları Şekil 6.2'de gösterilmiştir.

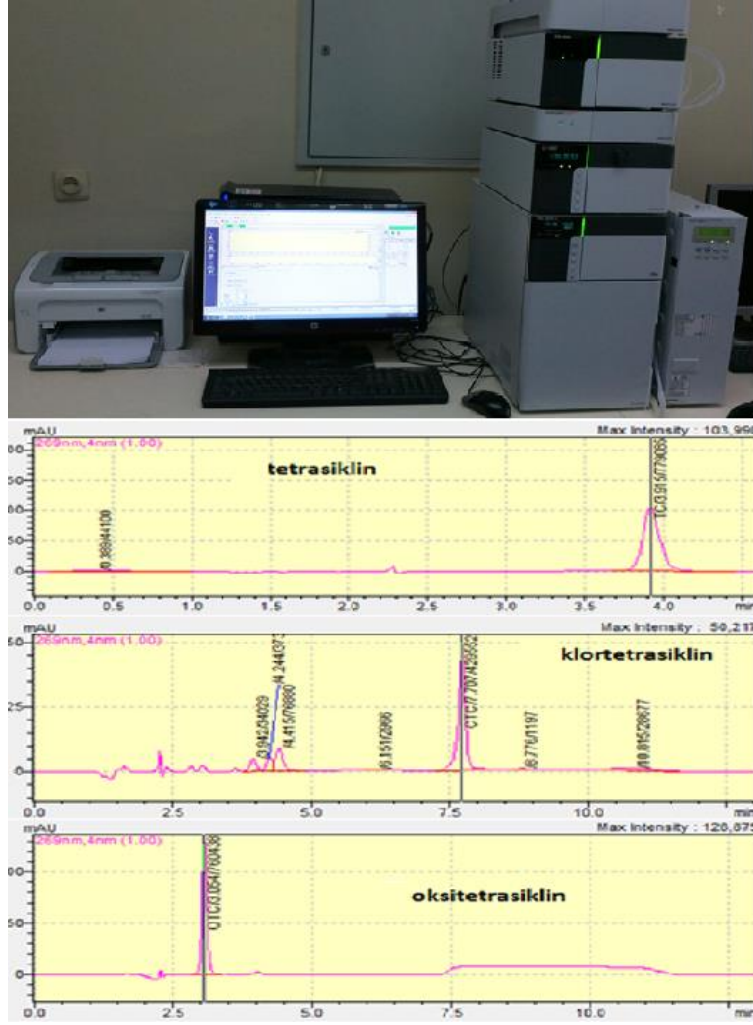
Bu deney serilerinin her birinde kontrol çalışmaları yapılmıştır. nZVI iavesi olmayan, farklı pH çalışmasının yapıldığı deney serilerinde başlangıç TC_s konsantrasyonları analizlenmiştir. Aynı zamanda ara ürünler için de nZVI ilavesi olmayan deney serileri kontrol edilmiştir.



Şekil 6.2. Tetrasiklinlerin ve parçalanma ürünlerinin kimyasal yapıları

6.4. Tetrasiklinlerin Analizi

Tetrasiklinlerin analizi Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) (Shimadzu) ile gerçekleştirilmiştir. HPLC'deki metot geliştirme denemeleri neticesinde alıkonma süresi olası en küçük değere indirilmiştir. Metotta mobil faz olarak amonyum dihidrojen fosfat/asetonitril (20/80, v/v) karışımı kullanılmıştır. Mobil fazın pH değeri 2.45-2.55 aralığında tutulmuştur. Akış hızı 1,2 mL/dak. dedektör dalga boyu: 269 nm ve örnekleme hacmi ise 100 µL olarak ayarlanmıştır. Kolonun tipi ise AllureBiPh 5µm, 150x4.6 mm idi. Bu metoda göre alıkonma süreleri, tetrasiklin için 3,90 dak. klortetrasiklin için 7,07 dak. ve oksitetrasiklin için ise 3,05 dk. olarak belirlenmiştir. Tetrasiklinlerin kromatogramları Şekil 6.3'de gösterilmiştir.



Şekil 6.3. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) ve tetrasiklin (TC), klortetrasiklin (CTC) ve oksitetrasiklin (OTC) kromotogramları

6.4.1. Tetrasiklinlerin Ara Ürünlerinin Analizi

Tetrasiklinlerin ara ürünlerinin belirlenmesi amacıyla bölümümüz laboratuvarında mevcut olan LC-MS-MS (Shimadzu) (Şekil 6.4) ile metot geliştirme çalışmaları sonucunda gerçekleştirilmiştir. EK-I'de analizi yapılacak olan tetrasiklinlerin ara ürünlerinden birkaçının alıkonma zamanlarını gösteren kromatogramlar verilmiştir. Geliştirilen metotda şartlar aşağıdaki gibidir;

Mobil faz A: Su+ % 0,1 formik asit

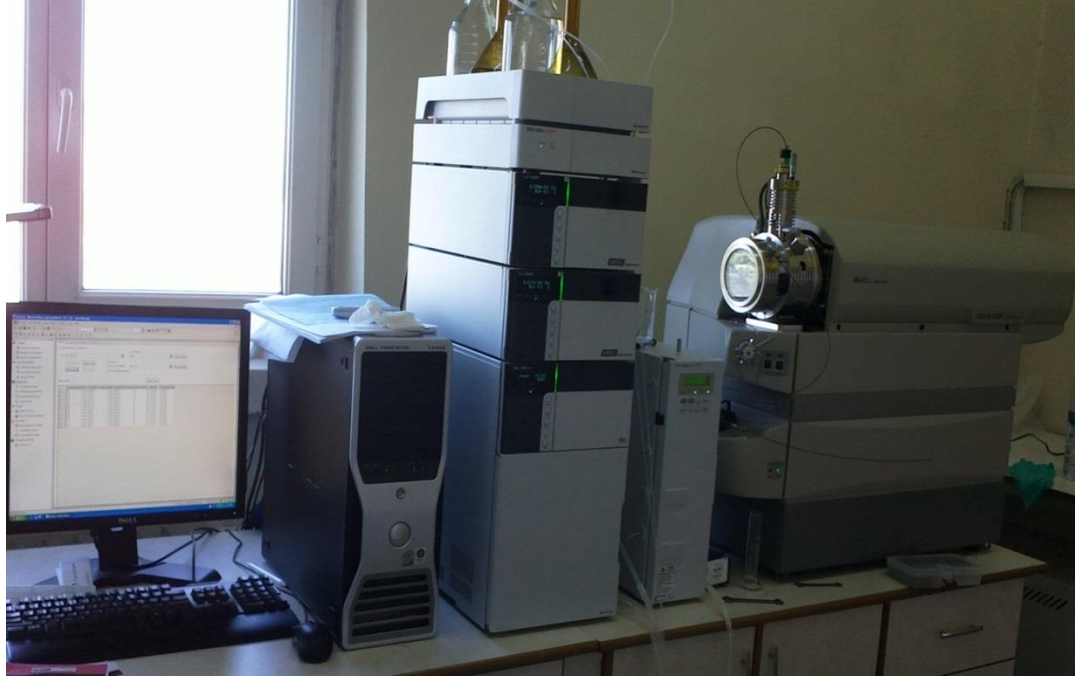
Mobil faz B: Metanol+ % 0,1 formik asit

Akış hızı: 0,2 mL/dak

Enjeksiyon süresi: 15 dak

Enjeksiyon hacmi: 1000 µL

Kolon sıcaklığı: 40°C, Kolon Tipi: Venusil XBP C18, (3µm, 100Å, 2,1x50mm)



Şekil 6.4. LC-MS/MS'in çalışır durumdaki görüntüsü.

6.5. Kinetik Hesaplamaları

Yalancı birinci dereceden reaksiyon hızı Lagergren kinetik eşitliği olarak bilinir ve uygulaması oldukça yaygındır. Bu eşitlik ile adsorbsiyon hız sabiti k_1 bulunmaktadır. Eşitlik, Denklem 3.5'de verilmiştir.

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_{den} - q) \quad (3.5)$$

q_{den} ve q : dengede ve herhangi bir t anındaki birim adsorban (nZVI) tarafından adsorbe edilen madde miktarı (mg/g), t zaman, k_1 ise adsorbsiyon hız sabitidir (1/dak). Denklem (3.5) yeniden düzenlenirse aşağıdaki Denklem 3.6 haline dönüşmektedir.

$$\log(q_{den} - q) = \log(q_{den}) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3.6)$$

$\log(q_{den} - q)$ ile t arasında grafik çizildiğinde bir doğru elde edilmektedir. Doğrunun eğiminden adsorpsiyon hız sabiti, k_1 değeri bulunmaktadır.

Yalancı 2. dereceden hız denklemi; kimyasal adsorpsiyonun yereldiği adsorpsiyon proseslerinin tahmininde kullanılan kinetik bir modeldir. Buna göre;

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_{den} - q)^2 \quad (3.7)$$

Denklem 3.7'de q_{den} ve q : sırasıyla denge ve herhangi bir t anındaki bir adsorban tarafından adsorbe edilen madde miktarıdır. k_2 adsorpsiyon hız sabitidir. t/q ile t arasında grafik çizildiğinde bir doğru elde edilir. Doğrunun eğim ve kesmesinden k_2 değeri hesaplanır. Denklem 3.7' nin integrasyon alınmış hali Denklem 3.8'de verilmiştir.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_{den}^2} + \frac{1}{q_{den}} t \quad (3.8)$$

6.6. Adsorpsiyon İzotermi

Genel olarak deneysel adsorpsiyon ölçümlerinin sonuçlarını denge adsorpsiyon izotermi şeklinde ifade etmek mümkündür. Bilinen bir sıcaklıkta dengedeki adsorbat molekülleri tarafından işgal edilen yüzey noktalarının sayısı çözeltinin konsantrasyonuna veya gazın basıncına bağlı olacaktır. Belli bir sıcaklıkta basınçla ya da konsantrasyonla yüzey örtülmesinin değişimi adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır ve adsorpsiyon izotermi, bir adsorbent yüzeyinde adsorplanan bir adsorbat için denge şartını tanımlar. Düşük konsantrasyonlarda ya da düşük basınçlarda tüm adsorpsiyon izotermi doğrusaldır. Adsorpsiyon prosesi, adsorban yüzeyinde adsorplanan madde miktarı ve adsorplanmadan çözeltide kalan madde miktarı arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Adsorpsiyon proseslerini açıklamak için en yaygın kullanılan izoterm; Henry, Freundlich, Langmuir ve BET izotermidir. Bu çalışmada Langmuir ve Freundlich izotermi ile bağıntılar kurularak sonuçlar yorumlanmıştır.

6.6.1. Langmuir İzotermi

Bu izoterm türünde çok sayıda sistemin denge adsorpsiyon davranışını yorumlamak ve katı yüzeylerinin toplam yüzey alanını belirlemek mümkündür. Bu izoterm göre;

1. Katı yüzeyinde bir adsorbatın adsorpsiyonu tek tabaka adsorpsiyonu ile sınırlıdır,
2. Katı yüzeyi homojendir yani adsorbat molekülü için her bağ noktasına ilgisi aynıdır,

3. Adsorplanmış moleküller arası etkileşim söz konusu değildir,
4. Adsorplanmış moleküller lokalize olmuştur yani bu moleküller katı yüzeyi etrafında hareket edemezler.

Langmuir modeli, Denklem 3.9'da gösterilen bağıntıyla verilmektedir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_b q_m} \quad (3.9)$$

q_m adsorbentin tek tabaka kapasitesi (mg/g), C_e ; tetrasiklinlerin dengedeki konsantrasyonu (mg/L) ve q_e dengedeki konsantrasyonda birim nZVI için adsorplanan tetrasiklinlerin miktarı (mg/g), K_b bağ alanlarının ilgisine ilişkin Langmuir sabitidir (L/mg).

6.6.2. Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi, derişim ve birim miktar adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı arasındaki ilişkiyi inceleyerek, adsorpsiyon kapasitesindeki değişimi gösterir. Freundlich izotermi; Denklem 3.10'da gösterilen bağıntıyla verilmektedir.

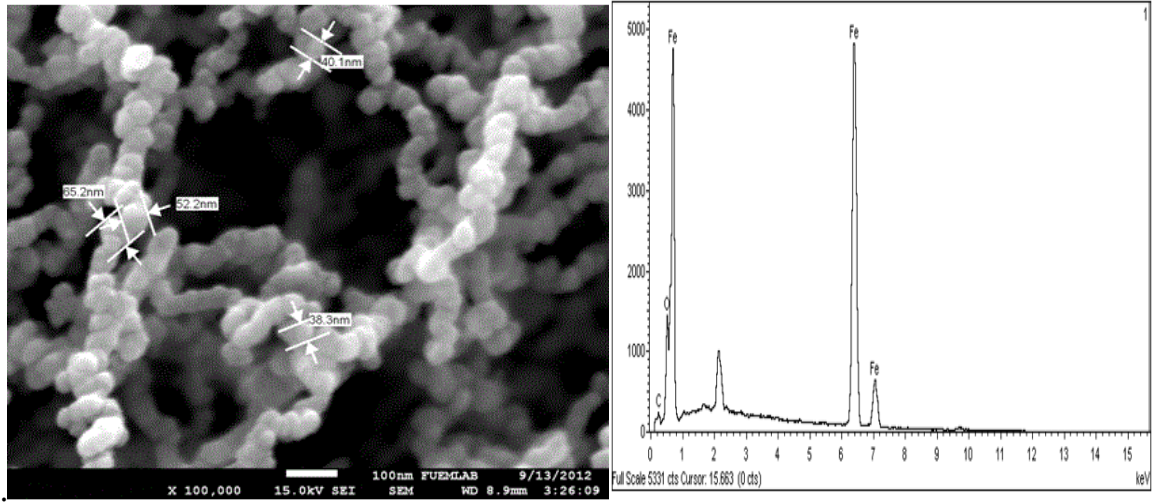
$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.10)$$

Burada K_F adsorpsiyon kapasitesinin bir indikatörü, n ; adsorpsiyon şiddetinin bir indikatörüdür.

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

7.1. SEM ve EDX Analiz Sonuçları

Nano ölçekli hazırlanan 0 değerlikli demirin morfolojisi ve partikül boyutu SEM ile belirlenmiştir. Aynı zamanda EDX analizi yapılarak elementel yapıları belirlenmiştir. Bu veriler, nZVI için Şekil 7.1’de sunulmuştur.



Şekil 7.1. Nano boyutlu ZVI'nin SEM görüntüsü ve EDX grafiği.

Şekil 7.1'de görüldüğü gibi, sentezlenen nZVI partikülleri üniform bir yapıda olup, bağlı bir zincir görünümüne sahiptir. Zincir benzeri yapılar hem statik manyetizm hem de yüzey geriliminin etkisinden kaynaklanmaktadır. Bazı büyük boyutlu nanopartiküller ise manyetik özelliklerinden dolayı nanopartiküllerin aglomerasyonundan kaynaklanmaktadır. Çünkü bu tip agregasyon demir partiküller arasındaki manyetik etkileşimlerle alakalıdır. Wang ve Zhang (1997), Shih ve Tai (2010) ve Phenrat vd., (2007) sentezledikleri nZVI için aynı durumu belirlemişlerdir.

Çalışmamızda nano boyutta sentezlenen ZVI için partikül boyutunun 38-65 nm aralığında olduğu belirlenmiştir. Belirlenen partikül boyutları diğer araştırmacıların belirttikleri boyutlarla kıyaslandığında uyumlu olduğu görülmektedir. Örneğin aynı yöntemle (NaBH_4 ile) sentezledikleri nZVI boyutlarını Lien ve Zhang (2001), Nurmi ve ark., (2005) 10-100 nm, Shih vd., (2011) 50-100 nm ve Fang vd., (2011) 20-60 nm aralıklarında belirlemişlerdir.

Tablo 7.1'de nano boyutta sentezlenen ZVI için EDX grafiği ve % olarak ağırlıkça ve atomik değerleri verilmiştir. Buna göre elementel analiz sonucunda % 1,75 oranında C, % 6,39 oranında O ve % 91,87 oranında ise Fe elementi tespit edilmiştir. nZVI sentezi azot gazı altında gerçekleştirilmesine rağmen örneklerin SEM ve EDX analizi esnasında havayla temasından dolayı ağırlıkça yaklaşık % 6 oranında oksijen tespit edilmesi deneysel şartlardan kaynaklandığını düşündürmektedir. Aynı durum heksaklorbenzenin deklorlanması için nZVI partiküllerini sentezleyen Shih ve arkadaşlarının (2011) çalışmasında da gözlenmiştir.

Tablo 7.1. Nano boyutlu ZVI için % olarak ağırlıkça ve atomik değerleri

Element	%, Ağırlıkça	%, Atomikçe
C	1.75	6.64
O	6.39	18.23
Fe	91.87	75.12
Toplam	100.00	100.00

Bunun yanı sıra yüzey alanı ve numunenin pH'ına bağlı zeta potansiyeli analizleri gerçekleştirilmiştir. Tablo 7.2'de SEM ile belirlenen partiküllerin ortalama boyutu yüzey alanı ve pH_{zpc} değerleri verilmiştir.

Tablo 7.2. nZVI'nin, belirlenen fizikokimyasal özellikler

Materyal	Ortalama boyut	Yüzey alanı (m ² /g)	pH _{zpc}
Nzvi	38-65 nm	25	5,38

7.2. nZVI ile Yapılan Deney Serileri

Kimyasal indirgeme metodu ile elde edilen nano boyuttaki ZVI'nın hazırlanması, elde edilmesi, saklanması ve özellikleri daha önceki bölümlerde detaylı olarak verilmiştir. nZVI'nın partikül boyutu 38 ve 65 nm arasındadır. Spesifik yüzey alanı BET ölçümü ile 25 m²/g olarak belirlenmiştir. pH_{zpc} değeri ise 5.38 olarak ölçülmüştür. Uygulamada nZVI'nın sulu ortamdaki kirlenmelerin gideriminde ZVI'nın performansını etkileyen bazı parametreler vardır. Bunlar; partikül boyutu, mobilitesi, reaktivitesi, uzun ömürlülüğü ve enjeksiyon stratejisidir. Partikül boyutu ne kadar küçük olursa o kadar performansı yüksek olur. Fakat 20 nm'den daha düşük olması özellikle reaktivitesinin çabuk tükenmesine neden olmaktadır. Yine 10 nm'den daha düşük olması partikülün yüzeyinin % hacimsel olarak daha fazla oksit tabaka ile kaplanmasına neden olmaktadır. Mikro boyuttaki Fe⁰ ile kıyaslanırsa partikül boyutu küçüldükçe yüzey alanının arttığı gözlenmiştir. Daha düşük partikül boyutu nZVI partiküllerinin reaktif alanlarının daha fazla sayıda bulunmasına ve nZVI'nın reaktivitesinin artmasına neden olmaktadır. Daha geniş yüzey alanı, indirgenme ve adsorpsiyon olayları için daha fazla reaktif alanları sağlar (O'carroll vd., 2013).

Nano boyuttaki ZVI manyetik ve Van der Waals kuvvetlerinden dolayı daha fazla agrega olma eğilimine sahip olduğu için, nZVI reaktivitesinin yüzey alanı/birim kütle oranındaki azalışdan dolayı değişeceği veya her bir nanopartikülün orijinal reaktivitesinin değişmeden kaldığı net değildir.

7.2.1. pH'ın Etkisi

Başlangıç tetrasiklinlerin konsantrasyonu 60 mg/L, sıcaklık: 30 °C ve nZVI dozajı: 0.4 g/L olacak şekilde pH: 2-9 aralığında deney serileri yürütülmüştür. Tablo 7.3'de de gösterildiği gibi reaksiyon sonunda pH değerleri belirlenmiştir.

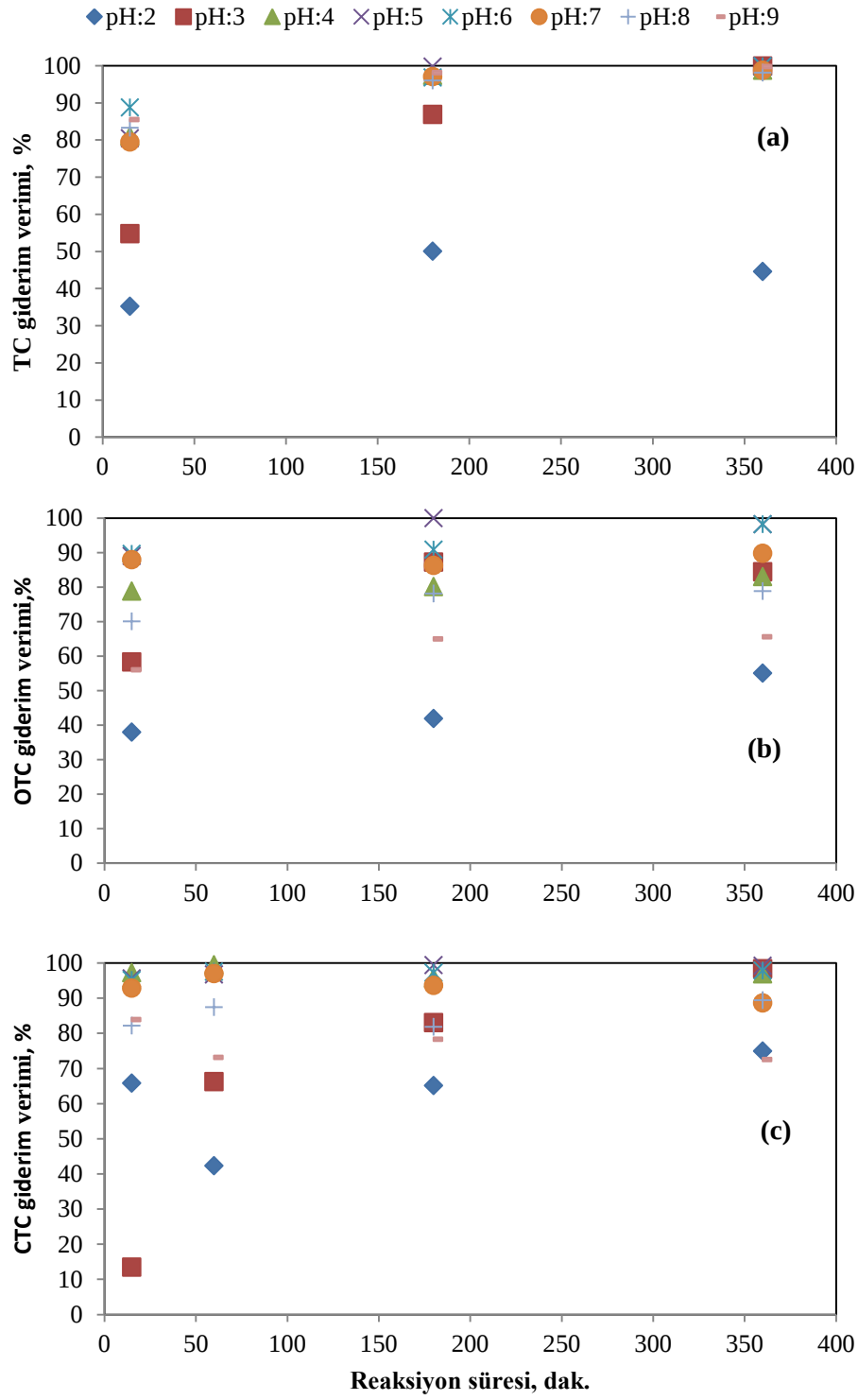
Tetrasiklin bileşiğinin pH: 2-3 aralığındaki giderim verimliliğine bakıldığında pH: 2 ve pH: 3'de başlangıçta çok düşük verimler elde edilirken reaksiyon süresi arttıkça pH: 3'deki verimin çok fazla arttığı gözlenmiştir. Ancak TC giderim verimliliği için yaklaşık 350. dakikada % 100 verime ulaşılabilen pH: 3 yerine 0-50. dakikalar arasında % 90 verimlere ulaşılabilen pH: 6 seçilmiştir. Yaklaşık % 10 verim daha elde edebilmek için reaksiyon süresinin 7-8 katına çıkarılması zaman kaybı olarak görülmüştür.

Şekil 7.2 (a,b,c)'den de görülebileceği gibi başlangıç pH'ını 4'den 9'a yükseltmek üç tetrasiklin bileşiğinin gideriminde önemli değişiklikler oluşturmamıştır. En yüksek giderim

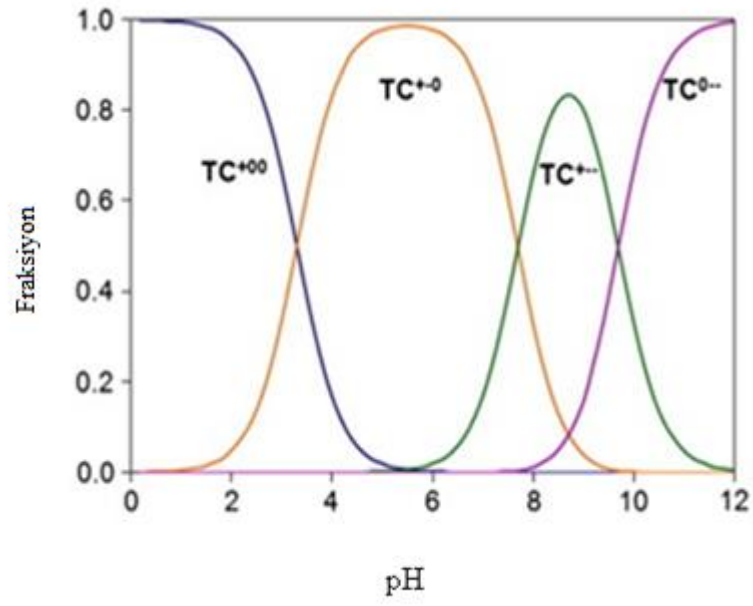
verimleri pH:6 'da elde edilmiştir. Örneğin, ilk 15 dakikada TC, OTC ve CTC giderim verimleri sırasıyla; % 89, % 90 ve % 95 olarak belirlenmiştir. nZVI'nin pHzpc'si 5.38 bulunmuştur.

Analiz edilen bütün tetrasiklin bileşiklerinin pH: 6'da giderim verimlerinin yüksek olması tetrasiklinler ile nZVI arasında güçlü bir elektrostatik çekimin olduğunu göstermektedir. pH: 6'da nZVI yüzeyi pHzpc'si 5.38 olduğundan dolayı bu pH değerlerinde katyonik yüklere sahip olacaktır ve diğer taraftan tetrasiklinler ise anyonik türlerde mevcut olacaktır. Şekil 7.3'de tetrasiklin için ortam pH'ına bağlı olarak iyonik türleri ve kesirleri de gösterilmiştir. Bir diğer yönden pH: $(pK_{a1} + pK_{a2})/2$ arasında nZVI yüzeyi ile tetrasiklinler arasındaki elektrostatik itmenin ihtimali düşüktür. Aynı durum Zhang vd., (2011a)'nın yaptığı magnetit nanopartikülleri ile klortetrasiklinin adsorbsiyon çalışmasında, pH: 5-7 aralığında elektrostatik itmenin zayıf olacağı belirtilmiştir. Diğer taraftan Şekil 7.2 (a) ve (b)'de görülebileceği gibi OTC ve CTC'nin giderimleri reaksiyonun ilk dakikalarında pH değişimlerine karşı daha hassas iken TC deney serilerinde pH:2 hariç tüm pH değerlerinde ilk 15 dak.da yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Aynı durum reaksiyon süresince gözlenmiştir. Örneğin giderim yüzdeleri TC için % 97 ve % 99, OTC için % 65 ve % 99, ve CTC için ise % 78 ile % 99 arasında değişim göstermiştir. Daha geniş pH aralığında elde edilen bu sonuçlar aynı zamanda nZVI reaktivitesinin pH değişiminden etkilenmediğini ortaya koymuştur.

Çalışmada reaksiyon sonundaki son pH değerlerine de bakılmıştır. Özellikle son pH değerleri başlangıç pH değerlerinin düşük olduğu pH değerlerinde daha fazla artış gözlenmiştir (Tablo 7.3). Örneğin başlangıç pH'ı 3 ve 4 olan şartlarda son pH değerleri yaklaşık iki birim artarak daha yüksek son pH değerleri gözlenmiştir. Bu durum düşük pH değerlerinde demir korozyonunun daha hızlı gerçekleşmesiyle açığan çıkan OH⁻ iyonlarından kaynaklanabilir. Sonuç olarak nZVI ile yapılan optimum pH sonuçlarına bakılarak giderim mekanizmasının daha çok elektrostatik çekime dayalı bir adsorpsiyon olayına bağlı olduğu düşünülmektedir. Bununla beraber nZVI'nin bir çok organik ve inorganik bileşikleri indirgeme özelliğine de sahip olduğu yapılan birçok çalışmada belirtilmiştir.



Şekil 7.2. TC (a), OTC (b) ve CTC (c) giderimine pH'ın etkisi. (nZVI dozajı: 0.4 g/L, C_0 (TC, OTC, CTC): 60 mg/L, T: 30 °C).



Şekil 7.3. Tetrasiklinin pH'a bağlı olarak iyonik türleri.

Tablo 7.3. Reaksiyon sonundaki pH değerleri.

Başlangıç pH	Son pH		
	TC	OTC	CTC
2	2,34	2,05	2,19
3	5,48	5,29	5,05
4	6,65	5,89	5,70
5	7,03	6,51	6,78
6	7,43	7,09	6,97
7	7,70	7,55	7,38
8	8,06	8,38	7,97
9	8,33	8,75	8,15

7.2.2. nZVI Dozajının Etkisi

Çalışmanın bu aşamasında farklı nZVI dozajlarında tetrasiklinlerin giderim verimleri araştırılmıştır. Buna göre 0.05, 0.1, 0.2, 0.4 ve 0.6 g/L nZVI için optimum pH değerlerinde (pH: 6) ve 60 mg/L başlangıç konsantrasyonunda deneyler yürütülmüştür. Şekil 7.4

(a,b,c)'den de görülebileceği gibi bütün tetrasiklinler için daha yüksek giderim verimleri nZVI dozajlarının arttırılmasıyla gözlenmiştir. 0.05 g/L gibi düşük dozajlarda 2 st sonunda giderim verimi TC, OTC ve CTC için sırasıyla % 71, % 36 ve % 63 iken bu değerler 0.4 g/L için % 97, % 80 ve % 95 olarak belirlenmiştir.

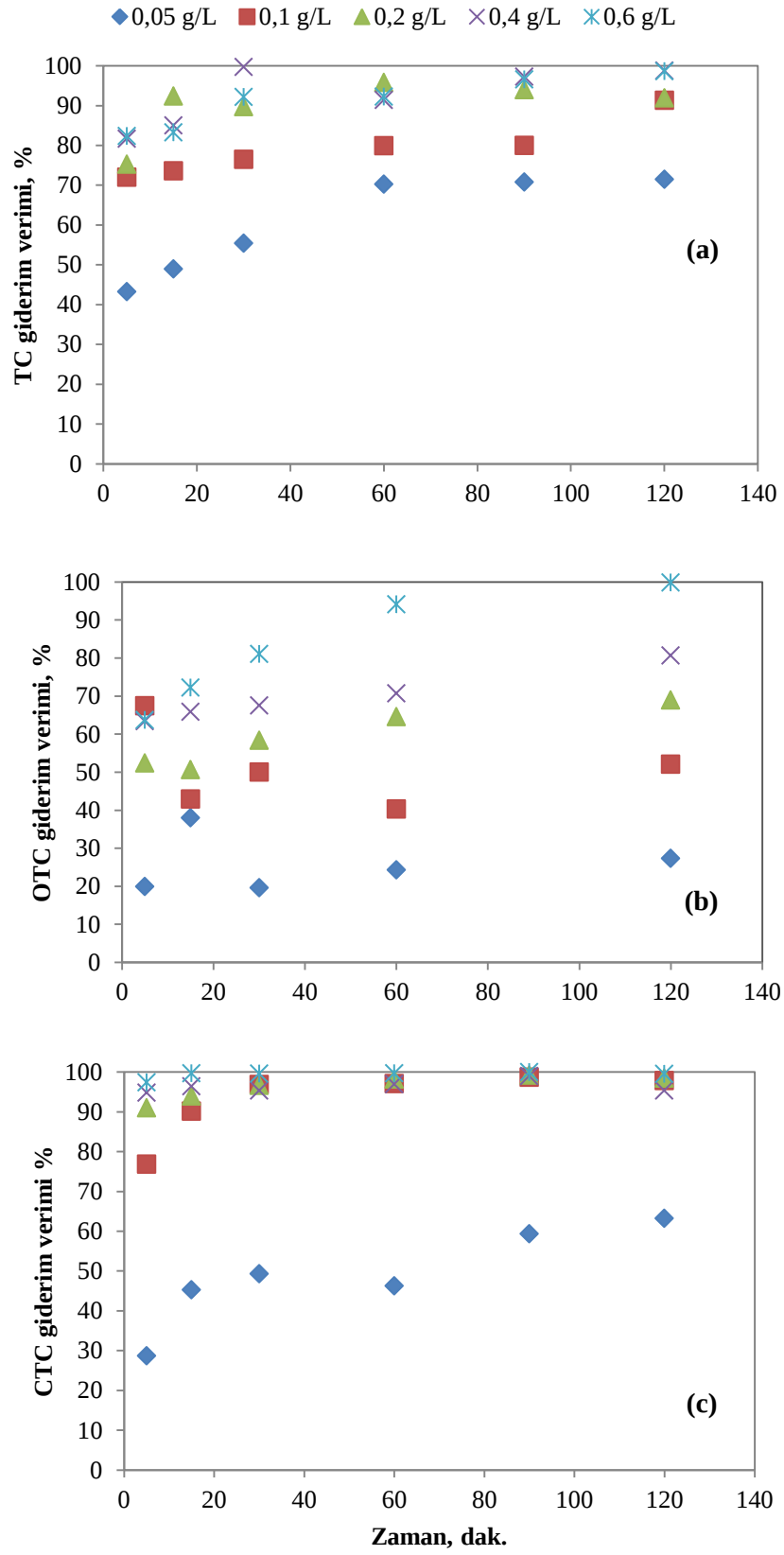
Düşük nZVI konsantrasyonlarında giderimin düşük, yüksek nZVI konsantrasyonlarında giderimin yüksek olması nZVI yüzey alanının artmasıyla ilgilidir. Daha yüksek konsantrasyonlarda nZVI, daha fazla yüzey alanına sahiptir bu durum da tetrasiklinlerle etkileşime girebilecek daha fazla reaktif alan anlamına gelmektedir. Düşük konsantrasyonlarda nZVI eklenmesi, reaktif alanın az olacağı anlamına gelir ve bu da tetrasiklinlerin giderim verimliliğini düşürmüştür.

2 saatlik reaksiyon süresi, 0.05 g/L nZVI konsantrasyonunun TC giderim verimliliğini çok az artırırken, 0.4 g/L nZVI konsantrasyonu ile 20-40. dak. aralığında maksimum verim elde edilmiştir.

OTC için 2 saatlik reaksiyon süresi boyunca 0.05 g/L nZVI konsantrasyonu giderimi neredeyse hiç değiştirmemiştir. 0.6 g/L konsantrasyon ise 2 saat sonunda maksimum verimi sağlamıştır.

CTC giderimi için 0.4-0.6 g/L nZVI konsantrasyonlarında birbirine çok yakın giderim verimleri elde edilmiştir. Bu nedenle daha düşük konsantrasyon 0.4 g/L'nin seçilmesi uygun görülmüştür. Reaksiyon süresinin artması 0.4-0.6 g/L için giderimi çok fazla artırmamıştır.

OTC için ilk 2 saatte 0.6 g/L'nin daha iyi giderim verimlerini sağladığı gözlenmiştir. Bu nedenle nZVI dozajının 0.4 ile 0.6 g/L veya bu aralıklarda seçilmesi yeterli görülmüştür.



Şekil 7.4. TC (a), OTC (b) ve CTC (c) giderimine nZVI dozajının etkisi ($C_{0(TC, OTC, CTC)}$: 60 mg/L, pH: 6, T: 30°C)

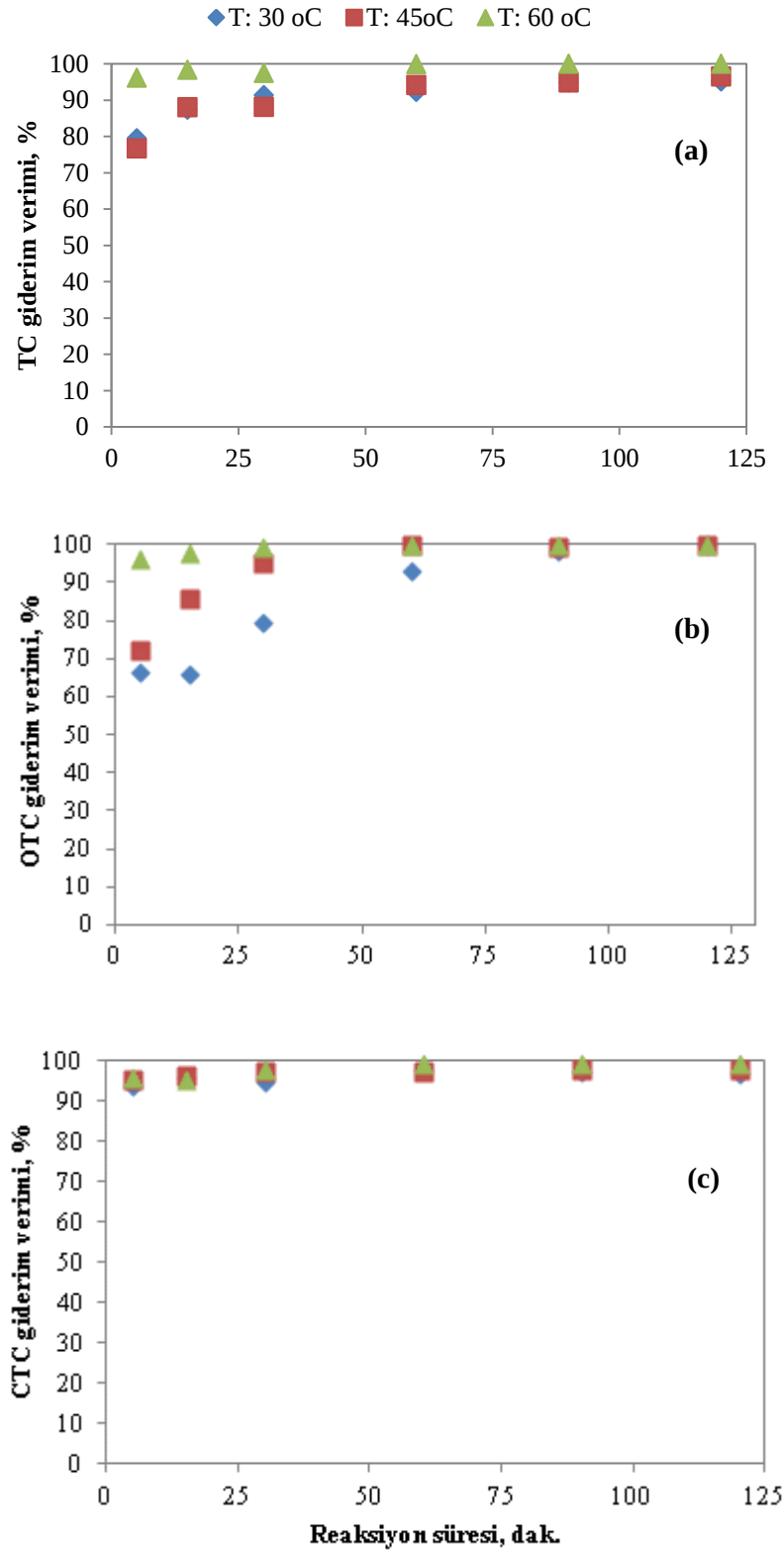
7.2.3. Sıcaklığın Etkisi

Şekil 7.5 (a-c) her üç tetrasiklin bileşiği için farklı sıcaklıklarda elde edilen giderim verimleri verilmiştir. Buna göre reaksiyon sıcaklığının 30 °C'den 60 °C'ye çıkartılması çok büyük oranda olmasa da TC ve OTC giderim verimlerini arttırmıştır. Ortam sıcaklığının artışı tetrasiklin partiküllerinin nZVI yüzeyine olan hareketliliğini arttırabilir. TC ve OTC'den farklı olarak CTC gideriminde sıcaklığın etkisi gözlenmemiştir (Şekil 7.5(c)).

Tetrasiklin bileşiği için sıcaklık arttıkça giderim verimliliğinin arttığı gözlenmiştir. Ancak reaksiyon süresinin artmasıyla özellikle 60 °C için çok büyük değişimler gözlenmezken 30 °C ve 45 °C için de çok fazla giderim gözlenmemiştir.

OTC bileşiğinin diğer 2 türe göre sıcaklık değişimine daha hassas olduğu grafiklerden anlaşılmıştır. 30 °C sıcaklıkta giderim verimliliği % 60- % 70 arasındayken 45°C'de verim % 100'e yaklaşmıştır. Bununla beraber reaksiyon süresinin artması 30°C-45°C'deki giderimin artmasını sağlamıştır.

CTC bileşiği sıcaklık değişiminden neredeyse hiç etkilenmemekle beraber her 3 sıcaklıkta da birbirine yakın giderimler elde edilmiş ve reaksiyon süresinin artışı da giderim de büyük değişimlere yol açmadığı gözlenmiştir.



Şekil 7.5. TC, OTC ve CTC giderimine sıcaklığın etkisi (C_0 (TC, OTC, CTC): 60 mg/L, pH: 6, nZVI dozajı: 0.4 g/L (TC ve CTC), 0.6 g/L (OTC)).

7.2.4. nZVI ile Kinetik Çalışma Sonuçları

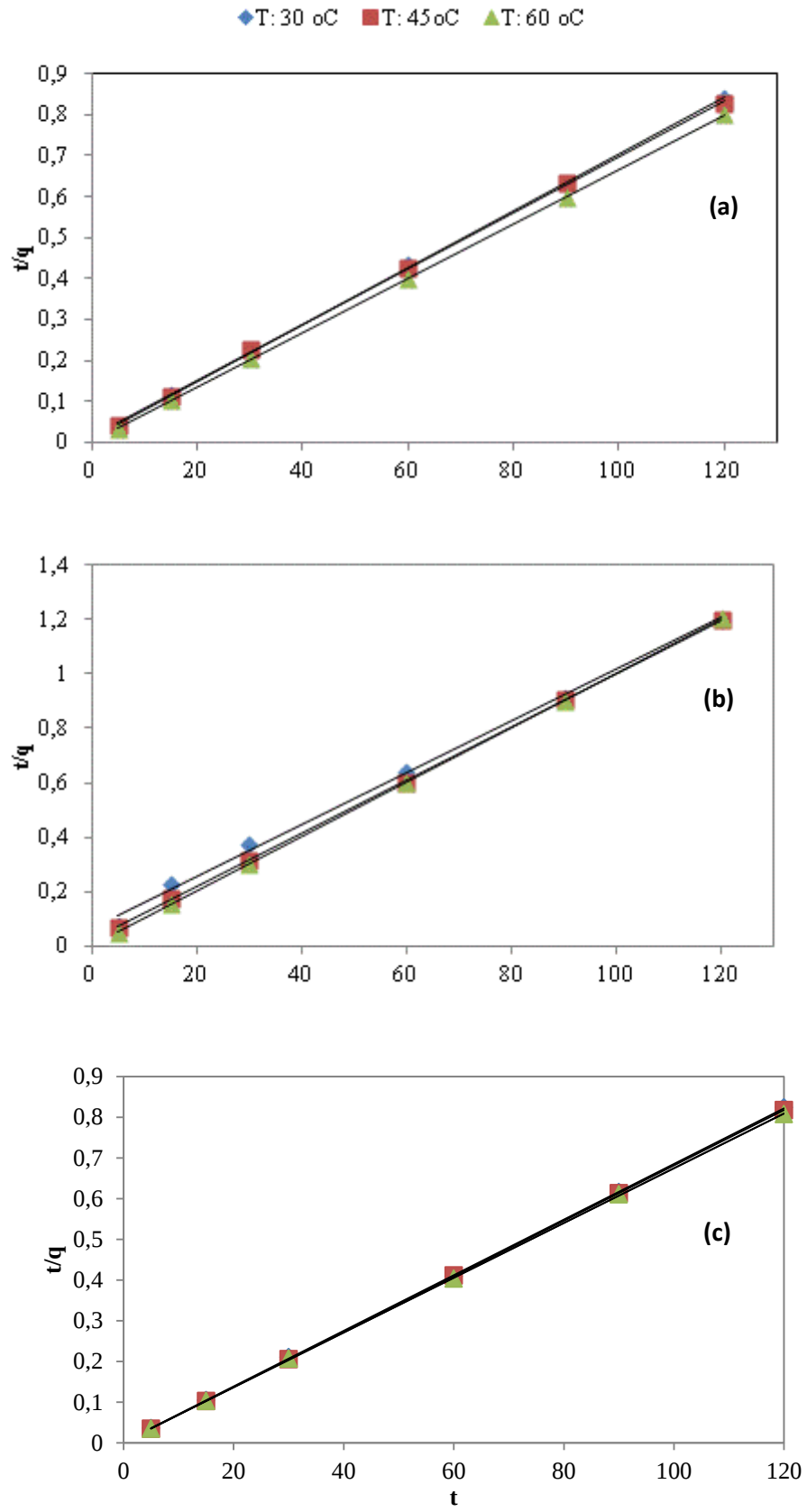
Yalancı birinci dereceden ve ikinci dereceden nZVI ile TC, OTC ve CTC için reaksiyonlar için hız kinetikleri hesaplanmış ve reaksiyon hız kinetikleri 2. dereceden yalancı hız eşitliği için Şekil 7.6'da gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde reaksiyonlar için hız kinetiği yalancı 2. dereceden hız eşitliğine uyum sağlamıştır. Deneysel elde edilen denge değerleri ile hesaplanan denge değerleri birbirleri ile uyumludur. Tüm sıcaklık ve tetrasiklin grubu için yapılan hesaplamalar Tablo 7.4'de ayrıntılı olarak verilmiştir. Buna göre TC için 30, 45 ve 60 °C sıcaklıklarda bulunan maksimum q_{den} değerleri sırasıyla 142.24, 142.20, 149.98 mg/g, OTC için 98.43, 99.51 ve 100 mg/g ve CTC için ise 146.15, 146.75 ve 147.53 mg/g olarak bulunmuştur.

Tablo 7.4. Sıcaklık değişimi ile 1.derecen ve 2.dereceden reaksiyon hız sabitleri.

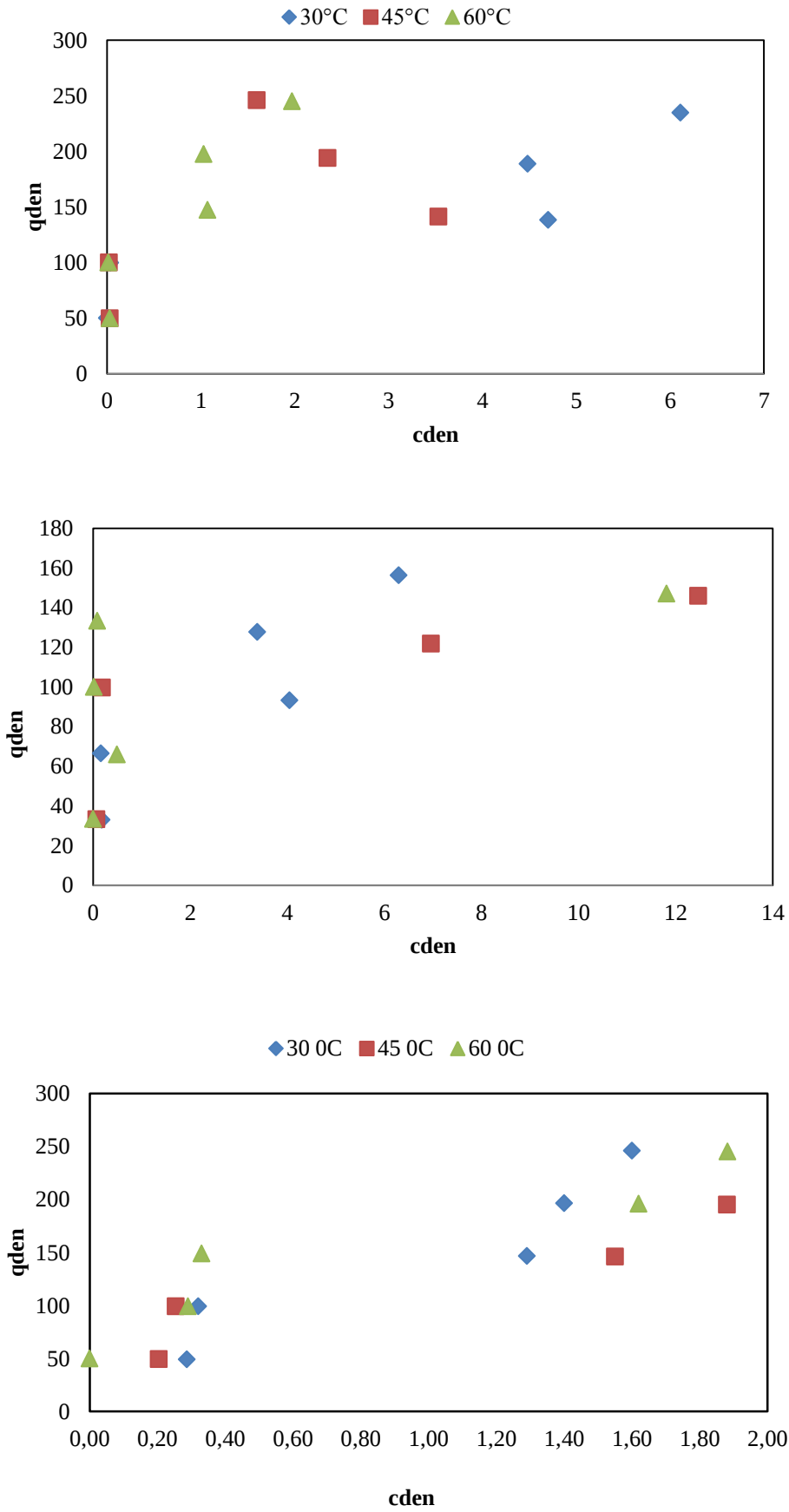
TCs	T (°C)	q_{den} deneysel (mg/g)	1.dereceden kinetik model			2.dereceden kinetik model		
			k_1 (1/dak)	q_{den} , hesaplanan (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.dak)	q_{den} hesaplanan (mg/g)	R^2
TC	30	142.24	0.139	4.90	0.217	0.005	144.93	0.999
	45	142.20	0.029	3.54	0.810	0.003	147.06	0.999
	60	149.98	0.051	2.09	0.735	0.015	151.52	1
OTC	30	98.43	0.058	5.60	0.480	0.001	105.26	0.997
	45	99.51	0.029	3.35	0.789	0.004	102.04	0.999
	60	100.00	0.020	1.26	0.245	0.045	100.00	1
CTC	30	146.15	0.019	1.94	0.900	0.024	147.05	0.999
	45	146.75	0.0009	1.12	0.0069	0.077	147.05	1
	60	147.53	0.007	1.34	0.414	0.024	149.25	0.999

7.2.5. nZVI ile İzoterm Çalışma Sonuçları

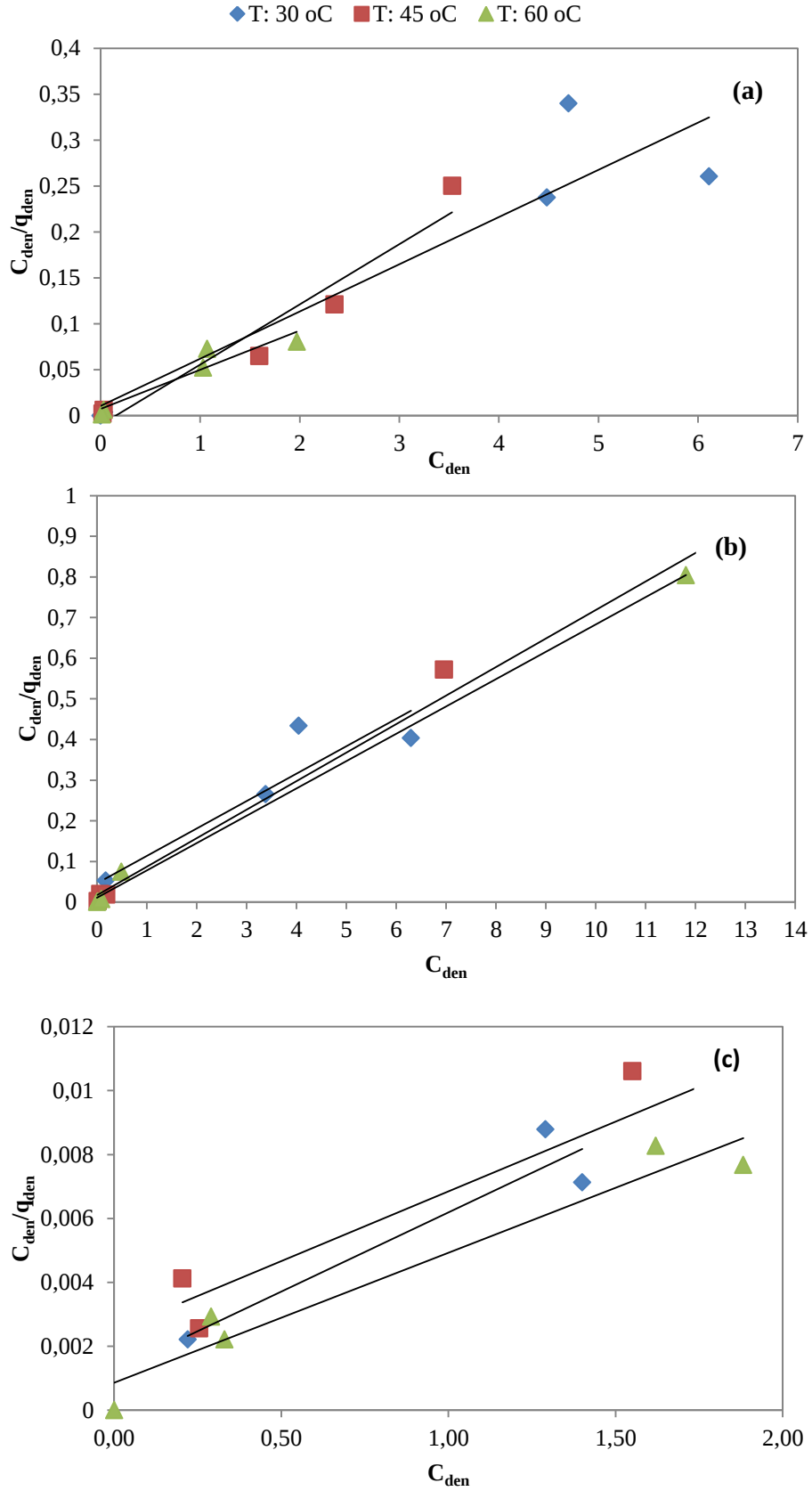
Şekil 7.7'de q_{den}/C_{den} 'ye, Şekil 7.8 'de C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiğe geçirilerek Langmuir ve Şekil 7.9'de $\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ değerleri grafiğe geçirilerek Freundlich izoterm sabitleri belirlenmiştir. 30, 45 ve 60 °C'lik sıcaklıklarda tetrasiklinlerin başlangıç konsantrasyonları 20, 40, 60, 80 ve 100 mg/L olarak izoterm çalışmaları yürütülmüştür. Tablo 7.5'de ise izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları verilmiştir. Sonuçlara bakılacak olunursa çalışılan konsantrasyon aralıklarında TC, OTC ve CTC'nin nZVI ile olan adsorpsiyonu Langmuir eşitliği ile uyum sağlamıştır. Langmuir eşitliği ile elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla CTC>TC> OTC'dir.



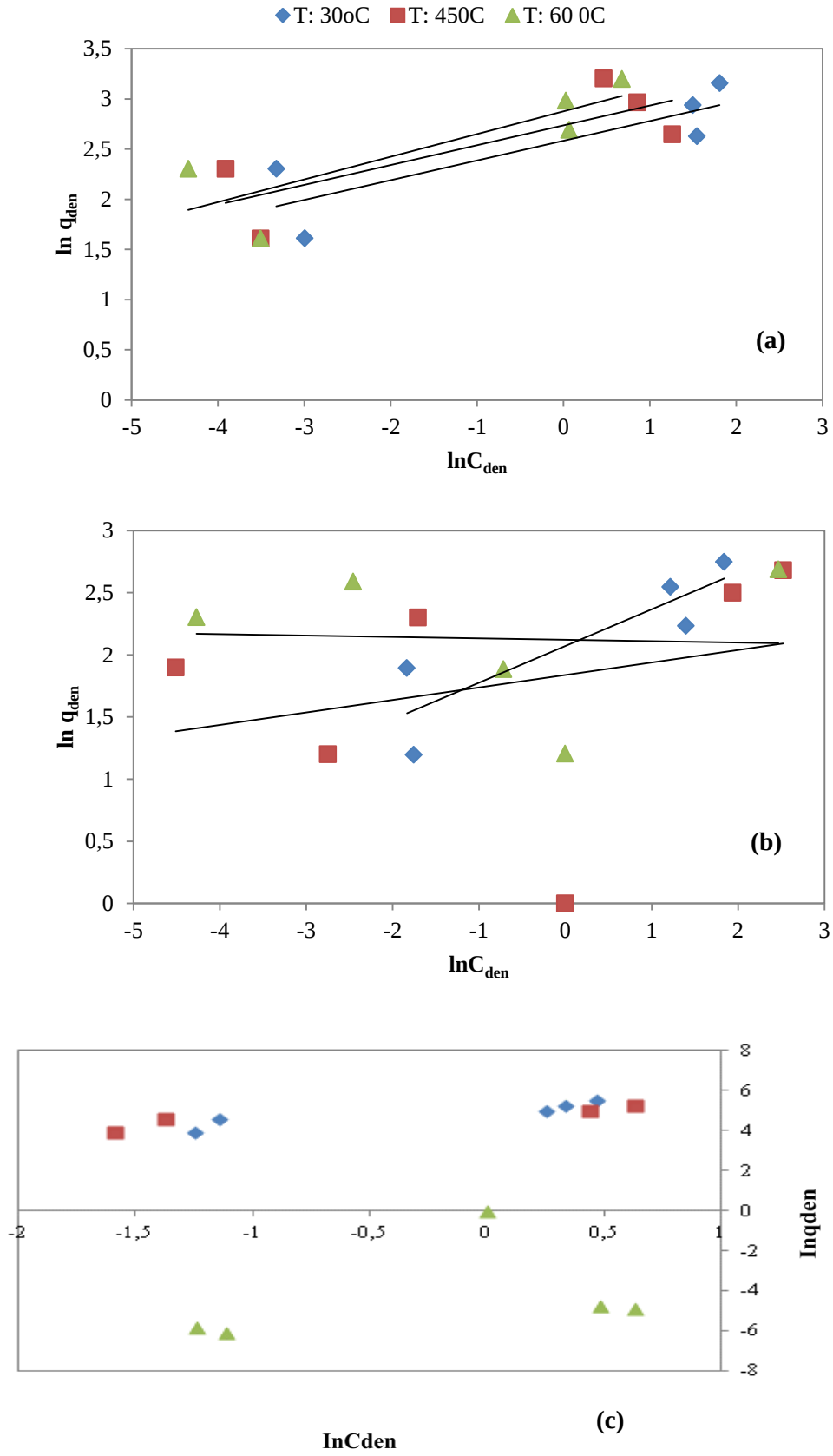
Şekil 7.6. Farklı sıcaklıklarda yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği (a: TC, b: OTC, c: CTC)



Şekil 7.7. Tetrasiklinlerin Langmuir adsorpsiyon izotermi (a: TC, b: OTC, c: CTC) (q_{den}/c_{den})



Şekil 7.8. Tetrasiklinlerin Langmuir adsorpsiyon izotermi (a: TC, b: OTC, c: CTC)



Şekil 7.9. Tetrasiklinlerin Freundlich adsorpsiyon izotermi (a: TC, b: OTC, c: CTC)

Tablo 7.5. Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri.

	T(°C)	Langmuir model			Freundlich model		
		q _{max}	K _b	R ²	K _F	N	R ²
		(mg/g)	(L/mg)		(mg/g)		
TC	30	158.73	157.5	0.955	119.68	6.96	0.260
	45	208.33	60	0.976	154.32	5.06	0.638
	60	232.55	6.14	0.879	177.48	4.42	0.701
OTC	30	109.89	5.06	0.9426	76.28	3.76	0.678
	45	144.93	2.76	0.989	87.53	4.72	0.700
	60	149.25	6.7	0.997	46.53	4.07	0.610
CTC	30	200.00	4.17	0.8948	128.22	3.92	0.720
	45	227.27	1.76	0.9033	116.33	2.96	0.684
	60	243.9	4.56	0.9441	98.32	2.58	0.719

Ayrıca literatürde farklı materyallerle yapılan tetrasiklin bileşikleriyle adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen q_m değerleri Tablo 7.6'da sunulmuştur. Buna göre nZVI tablodaki gösterilen bazı materyallere göre (örneğin; polygorskite ve deniz sedimenti, aktif çamur gibi) daha yüksek, bazılarının göre daha düşük (grafin oksit, çok duvarlı karbon nanotüp) adsorplama kapasitesine sahiptir. TC için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 30, 45 ve 60 °C sıcaklıklarda 158.73, 208.33 ve 232.55 OTC için 109.89, 144.93 ve 149.25 ve CTC için 200, 227.27 ve 243.9 mg/g olarak belirlenmiştir.

Tablo 7.6. Üç tetrasiklin için farklı adsorbanların maksimum adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorban	q _m (mg/g)	Referans
Tetrasiklin		
Tek duvarlı karbon nanotüpler	340	Ji vd., 2009
Çok duvarlı karbon nanotüpler	100	Ji vd., 2009
Çok duvarlı karbon nanotüpler	269.54	Zhang vd., 2011a
Palygorskite	99	Chang vd., 2009
Kaolin	4.32	Li vd., 2010
Aktif çamur	72	Prado vd., 2009
Grafin oksit	313	Gao vd., 2012
Deniz sedimenti	16.7-33.3	Xu ve Li, 2010
nZVI	232	Bu çalışma
mZVI	14.93	Hanay vd., 2014
Oksitetrasiklin		
Montmorillin	34	Figuerola vd., 2003
Grafin oksit	212	Gao vd., 2012
nZVI	100	Bu çalışma
mZVI	14.99	Hanay vd., 2014
Klortetrasiklin		
Fe ₃ O ₄ nanopartikülleri	476	Zhang vd., 2011a
nZVI	147.53	Bu çalışma
mZVI	14.98	Hanay vd., 2014

7.3. Tetrasiklinlerin Parçalanma Ürünleri

Tetrasiklin antibiyotiklerinin belli şartlar altında kararlı olmadığı bilinmektedir. Aynı zamanda tetrasiklinlerin uzun süre bekletilmesi ile abiotik dönüşümler; izomerizasyon dehidratasyon, yer değiştirme ve oksijenle etkileşimlerle oluşabilmektedir (Chen ve Huang, 2010). Tetrasiklinlerin parçalanma ürünlerinin oluşumu, ortam pH'ına ve ışığa mağruziyete de bağlıdır. pH: 3-6.5 aralığında tetrasiklinlerin epimerik formları ve anhidro

formları oluşabilir ve nötre yakın ve zayıf alkali şartlarda (pH: 6.5-9) ise daha yavaş olarak epimerizasyon gerçekleşebilir (Sorensen vd., 2002). Bu parçalanma ürünlerini belirlemek çevresel risk değerlendirilmesi açısından önemlidir. Chen ve Huang, (2010) alüminyum oksidin anhidroklortetrasiklin (ACTC) oluşumunu arttırdığını ve ACTC'nin yüksek sitotoksositeye neden olduğunu belirtmişlerdir. Sorensen vd., (2002) tetrasiklinlerin çoğu parçalanma ürünlerinin çamur ve toprak bakterilerine, aerobik çamur bakterilerine ve mikroalgere toksik olduğunu belirlemişlerdir.

Bu çalışmada tetrasiklinlerin parçalanma ürünlerini tespit etmek, bu bileşiklerin giderim mekanizmalarını belirlemek için önemlidir. nZVI iyi bir elektron vericidir. Bu nedenle özellikle organik kirleticilerin indirgenmesinde etkilidir. Çalışmada özellikle giderim mekanizmasını açıklamak amacıyla hem ana bileşik hem de ara ürün konsantrasyon değerlerine bakılarak bir sonuca varılmıştır. F.Ü. Çevre Mühendisliği laboratuvarında mevcut olan LC-MS-MS cihazında, TC, OTC ve CTC için standartları verilen ara ürün bileşikler belirlenmeye çalışılmıştır. Bunlar önceki çalışmalarda bu ana bileşikler için belirlenmiş baskın ara bileşiklerdir (Sorensen vd., 2002).

Tetrasiklinler için belirlenen ara ürünler ise şunlardır;

Tetrasiklin için 4-epitetrasiklin (4-Epi-TC), anhidrotetrasiklin (ATC), 4-epianhidrotetrasiklin (EATC)

Oksitetrasiklin için 4-epioksitetrasiklin (EOTC), α -apo-oksitetrasiklin, β -apo-oksitetrasiklin

Klortetrasiklin için 4-epi-klortetrasiklin (ECTC), anhidroklortetrasiklin (ACTC), 4-epi-anhidroklortetrasiklin (EACTC).

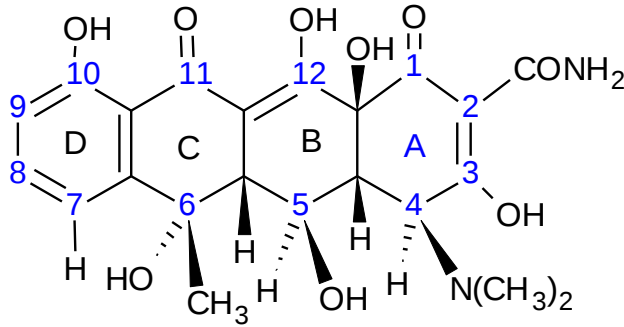
Bu bileşikler, nZVI partikülleri için tetrasiklinlerin giderimini sağlayan optimum işletme şartlarında belirlenmeye çalışılmıştır. Bu şartlar Tablo 7.7'de verilmiştir. Aynı zamanda desorpsiyon çalışması da beraberinde yürütülerek bu ara bileşiklerin sorplanma davranışları araştırılmıştır.

Tablo 7.7. nZVI ile yapılan deney serileri ile belirlenen optimum pH, dozaj değerleri ve denge süresi

Kullanılan Partikül	TC			OTC			CTC		
	pH	Dozaj	Denge süresi	pH	Dozaj	Denge süresi	pH	Dozaj	Denge süresi
nZVI	6	0,4	120	6	0,6	120	6	0,4	120

7.3.1. nZVI ile Belirlenen Ara Ürünler

nZVI ile TC ve CTC ara ürünleri belirlenirken, OTC ara ürünleri belirlenememiştir. Bu durum nZVI ile OTC gideriminin tamamen adsorpsiyona dayalı bir giderim olduğunu düşündürmüştür. Bir diğer yönden OTC ara ürünlerinin oluşumu TC ve CTC'e göre daha farklı bir durum sergilediği birkaç çalışmada belirtilmiştir. Örneğin OTC'nin izomerizasyona olan eğiliminin daha az olduğu bu durumun C5-OH ile C6-OH (Şekil 7.10) arasındaki olası hidrojen bağından olabileceği belirtilmiştir (Chen ve Huang, 2011). Bir başka yönden pH: 3-6.5 aralığında anhidrooksitetrasiklinin hızlıca α ve β -Apo-oksitetrasikline parçalandığı tespit edilmiştir (Sorensen vd., 2002).



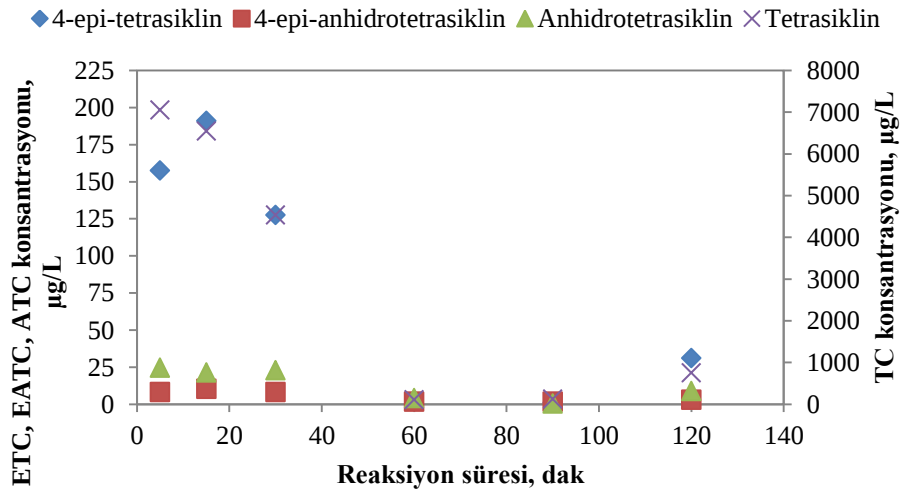
Şekil 7.10. Oksitetrasiklinin kimyasal yapısı

nZVI ile TC ara ürünlerinin oluşumu Şekil 7.11'deki gibidir. Reaksiyonun ilk 30 dakikasında ETC konsantrasyonu 128-191 $\mu\text{g/L}$ arasında değişirken bu değerler reaksiyonun sonunda hızlıca azalmıştır. Chen ve Huang (2010)' da ETC'nin reaksiyon başlarında oluştuğunu ve daha sonra hızlıca alüminyuma adsorblandığını tespit etmişlerdir. EATC 2-10 $\mu\text{g/L}$ ve ATC 4-25 $\mu\text{g/L}$ konsantrasyon aralıklarında tespit edilmiştir.

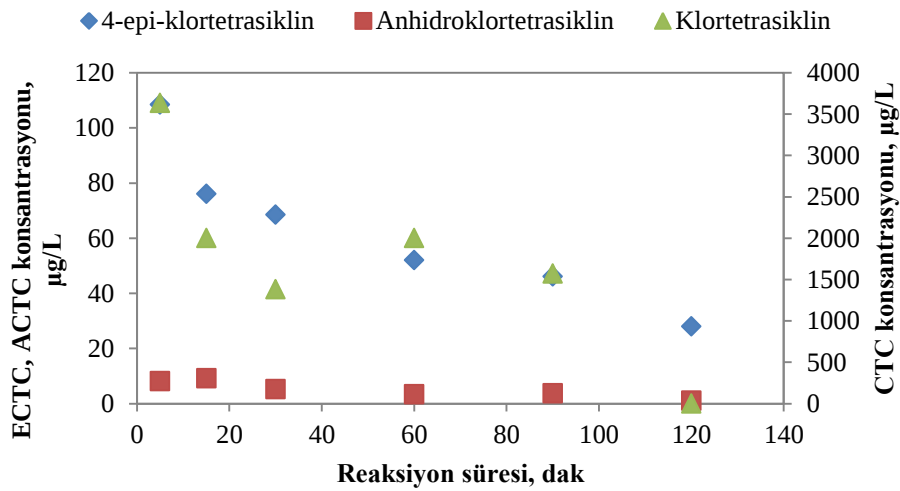
nZVI ile CTC ara ürünlerinin oluşumu Şekil 7.12'deki gibidir. ACTC konsantrasyonu çok düşük ve EACTC ise bütün reaksiyon sürelerinde tespit edilememiştir. ECTC ise ilk

30 dakikalık reaksiyon süresince 68-108 µg/L arasında iken 120 dakika sonunda bu değer 28 µg/L olarak belirlenmiştir.

nZVI'nin ara ürün oluşturması beklenen bir durumdur. Hwang vd., (2011) nZVI'nin organik kirleticiler için indirgenme-parçalanma reaksiyon hızında artışa neden olduğunu belirtmişlerdir. Fakat nZVI ile tetrasiklinlerin indirgenmesiyle oluşan ara ürünlerinin araştırılması konusunda şu ana kadar literatürde çalışma mevcut olmadığından bu sonuçları kıyaslamak mümkün olmamıştır. nZVI sadece TC'nin ara ürünü olan ETC'nin açığa çıkmasında daha etkili olmuştur.



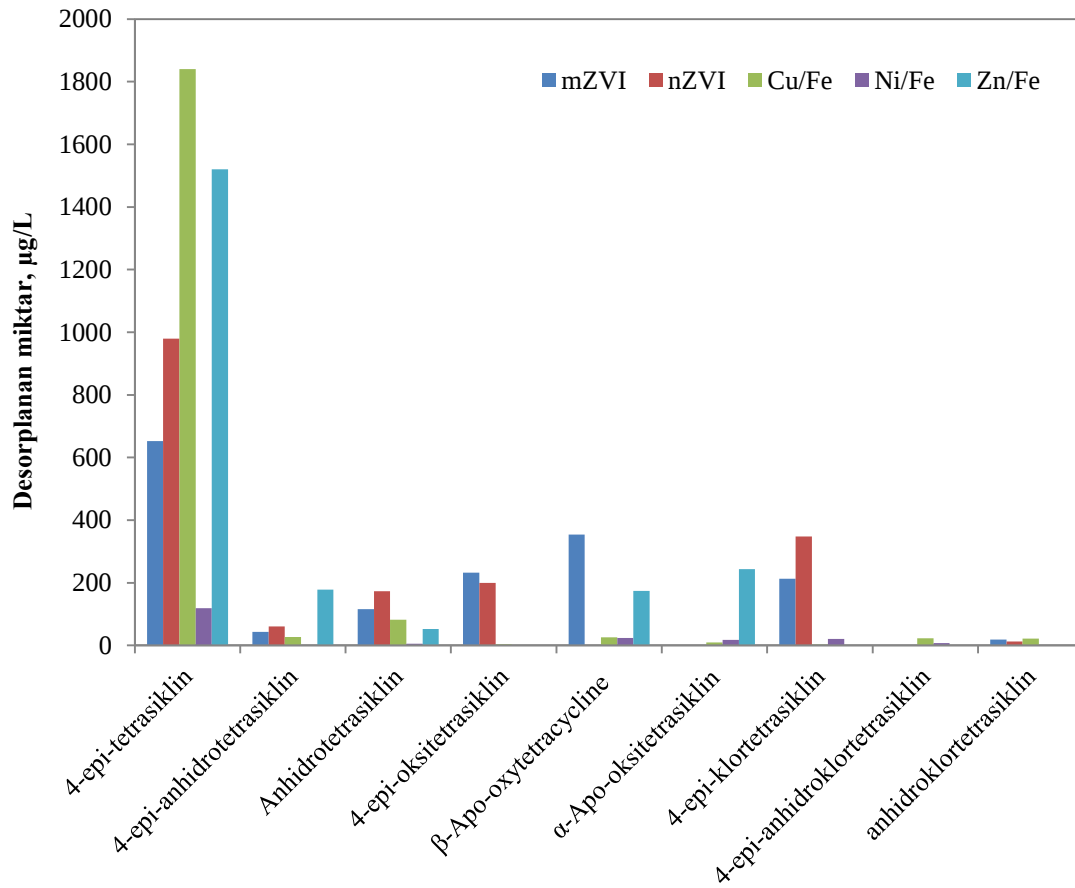
Şekil 7.11. nZVI ile TC ara ürünlerinin oluşumu



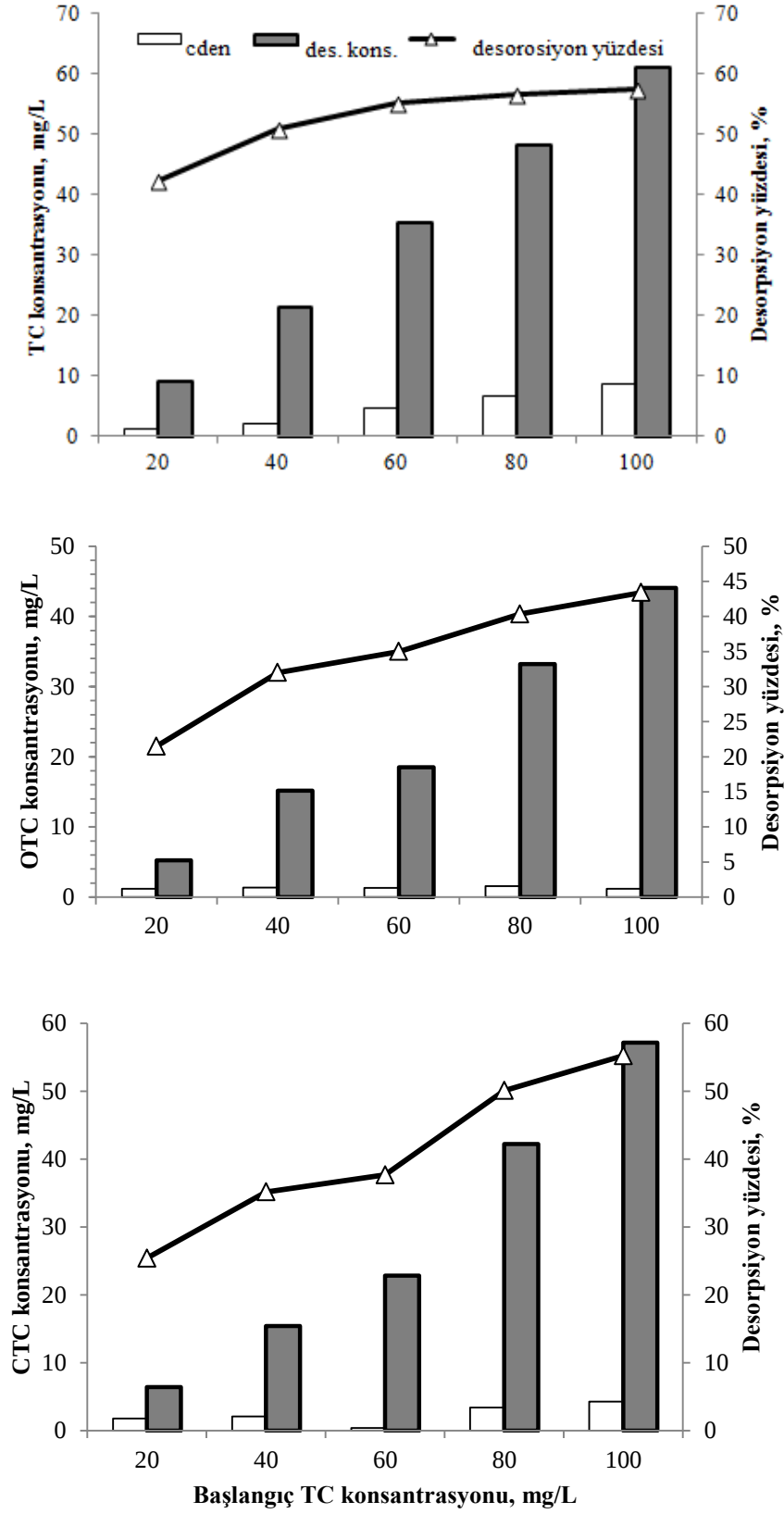
Şekil 7.12. nZVI ile CTC ara ürünlerinin oluşumu

7.4. Desorpsiyon Sonuçları

Çözelti ortamında farklı reaksiyon sürelerinde alınan numunelerde TC, OTC ve CTC ara ürünlerinin konsantrasyon değerlerinin düşük bulunmasından dolayı, reaksiyon sonunda desorpsiyon işlemi yapılarak özellikle ara ürünlerin sorpsiyon davranışları incelenmeye çalışılmıştır. HCl asit işlemi ile gerçekleştirilen desorpsiyon çalışmasında ara ürünlerin reaksiyon süresince sulu ortamda çok düşük konsantrasyonlarda bulunmasına karşılık özellikle desorpsiyon işlemindeki konsantrasyon değerleri daha yüksek bulunmuştur (Şekil 7.13). Bu nedenle bu bileşiklerin kısmen oluştuğu ve oluşan bu ürünlerin çok kısa zaman aralığında adsorplandığı sonucuna varılmıştır. Benzer sonuçlar Chen ve Huang (2010) tarafından yapılan çalışmada gözlenmiş sadece ana bileşiklerin değil aynı zamanda ara ürünlerin de adsorplanma özelliğinin yüksek olduğu belirtilmiştir. TC, OTC, ve CTC desorpsiyon miktarları Şekil 7.14’de verilmiştir.



Şekil 7.13. Ara ürünlerin desorplanan miktarları



Şekil 7.14: TC, OTC, CTC desorpsiyon miktarları

8. SONUÇ ve ÖNERİLER

Halk sağığı ve sucul ortamdaki canlıların yaşamı açısından daha sağılıklı su kaynaklarının elde edilmesi ve gelecek nesiller için temiz su kaynaklarının temini ölkemiz açısından büyük önem taşımaktadır. Farmasotik bileşiklerin sucul organizmalara ve içme suyu veya bu bileşiklerle kirletilmiş sularla yetiştirilen sebzelerin veya ürünlerin tüketilmesi sonucunda insanlara potansiyel toksisitesinin olması bu bileşiklerle ilgili en temel endişedir. Bir diğer önemli husus ise, insanlar veya hayvanlar tarafından antibiyotiklerin kullanılması sonucunda çevrede antibiyotiklere dirençli organizmaların gelişmesidir. Farmasotik bileşikleri daha hidrofilik moleküllere metabolize olduklarından, atıksu arıtma tesisinden geçerek alıcı su ortamlarına kolaylıkla girebilirler. Biyolojik parçalanmaya dirençli olan bu bileşiklerin indirgenerek, zararsız hale getirilmesi için biyolojik arıtmadan önce veya sonra uygulanacak alternatif bir arıtımın ortaya konulması gerekmektedir.

Yapılan bu çalışma; yüzeysel ve yer altı sularından tetrasiklin, oksitetrasiklin ve klortetrasiklin gibi antibiyotik içeren bileşiklerin gideriminde nZVI partiküllerinin kullanımının etkili olacağını göstermiştir. Böylece su kaynaklarının korunması ve içme suyu temin edilecek kaynaklardan uzaklaştırılması ve bu atıksuların yeniden kullanımı mümkün olacaktır. Kullanılacak yöntemin ileri bir arıtma tekniğı olarak ikincil arıtma çıkış sularına uygulanabilmesi ve dolayısıyla tarımsal sulamada kentsel atıksuların daha güvenli olarak yeniden kullanılması yönünden de önemli bir durumdur.

Bu çalışma ile sıfır değerlikli demir tetrasiklinlerin giderimi için kullanılmasında düşük dozaj uygulamalarında bile etkili olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda bu partiküllerin kolay temini edilebilirliğı ya da kolaylıkla laboratuvar ortamında sentezlendiğı için uygulamada ekonomik bir seçenektir.

Bunun yanı sıra nanopartiküllerin olası çevresel etkileri farklı çalışmalarla araştırılmaktadır. Demirin dışındaki diğer sıfır yüklü metallerin kullanımı toksik etkiye neden olabileceğinden şu an en masum görünen sıfır değerlikli demirdir.

Çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenmiştir;

- Kimyasal sentezleme ile elde edilen nZVI'nin partikül boyutu literatürdeki değerlerle uyumluydu ve partikül boyutunun 38-65 nm aralığında olduğu belirlenmiştir.

- Analiz edilen bütün tetrasiklin bileşiklerinin pH: 6'da giderim verimlerinin yüksek olması tetrasiklinler ile nZVI arasında güçlü bir elektrostatik çekimin olduğunu göstermiştir.
- Daha geniş pH aralığında tetrasiklinler için yüksek giderimlerin elde edilmesi aynı zamanda nZVI reaktivitesinin pH değişiminden etkilenmediğini ortaya koymuştur. Benzer bir durum sıcaklıkla giderim çalışmalarında ortaya konulmuş ve sıcaklık artışının giderimi değiştirmedeği tespit edilmiştir.
- nZVI partikülleri reaksiyon hız kinetikleri yalancı ikinci dereceden hız kinetiğine ve Langmuir izotermine uyum sağlamıştır.
- TC için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 30, 45 ve 60 °C sıcaklıklarda 158,73, 208,33 ve 232,55 OTC için 109,89, 144,93 ve 149,25 ve CTC için 200, 227,27 ve 243,9 mg/g olarak belirlenmiştir.
- Reaksiyon süresince tüm sıcaklıklar için yaklaşık olarak % 90 ile % 99 arasında tetrasiklin için giderim verimleri elde edilmiştir.
- Tetrasiklinlerin parçalanma ürünleri giderim mekanizmasına açıklık getirmek için bakılmış ve her üç tetrasiklin için baskın ara ürün epimerizasyon sonucu oluşan 4-epi-tetrasiklin, oksitetrasiklin ve klortetrasiklindir. Diğer ara ürünler çok daha düşük konsantrasyonlarda belirlenmiştir.
- Ara ürünlerin sorptif özelliklerini belirlemek amacıyla desorpsiyon çalışması yapılmış ve desorplanan miktarın çözeltideki miktarlara göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle bu parçalanma ürünlerinin hızlıca oluştuğu ve partiküllere adsorplandığı sonucuna varılmıştır.
- Her üç tetrasiklin bileşiğinin nZVI ile gideriminin baskın olarak adsorpsiyona dayalı olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Alaton, A., Dogruel, S, Baykal, E., Geron, G.,** 2004. Combined chemical and biological oxidation of penicillin formulation effluent, *Journal of Environmental Management*, 73, 155-163.
- Alexy, R., Kmpel T., Kümmerer, K.,** 2004. Assessment of degradation of 18 antibiotics in the Closed Bottle Test, *Chemosphere*, 57, 505–512.
- Alowitz, M.J., Scherer, M.M.,** 2001. Kinetics of nitrate, nitrite and Cr(VI) reduction by iron metal, *Env. Sci.Technol.*, 36, 299-306.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Marotta, R., Radovnikovic, A.,** 2003. Ozonation and H₂O₂/UV treatment of clofibric acid in water: a kinetic investigation, *Journal of Hazardous Materials*, 103, 233-246.
- Atkins, P. W.,** 2001. *Fizikokimya*. 1. Basım, Bilim Yayıncılık, Ankara.
- Attard, G., and Barnes, C.,** 1998. Oxford Science Publications, England, Oxford, Surfaces, 1-36.
- Baere, S. D., Wassink, P., Croubels, S., De Boever, S., Baert, K., De Backer, P.,** 2005. Quantitative liquid chromatographic–mass spectrometric analysis of amoxycillin in broiler edible tissues, *Analytica Chimica Acta.*, 529, 221–227.
- Balcıoğlu, I. A.,** 2007. Fate of veterinary drugs in the environment, TÜBİTAK-Julich Project report.
- Balcıoğlu, I.A., Ötker, M.,** 2002. Oxidative treatment of antibiotics in pharmaceutical effluents, *Proceedings of the 5th Specialised Conference on Small Water and Wastewater Treatment Systems*, İstanbul, Türkiye.
- Balcıoğlu, I.A., Ötker, M.,** 2003. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes, *Chemosphere*, 50, 85-95.
- Bautitz, I. R., Velosa, A.C., and Nogueira R. F. P.,** 2012. Zero valent iron mediated degradation of the pharmaceutical diazepam, *Chemosphere*, 88, 688-692.

- Bayındır, M., Köylü, Ö.,** 2006. Türkiye’de Nanoteknoloji, Bilim ve Teknik Dergisi - Yeni Ufuklar, 469, 1-23.
- Berkem, A. R., Baykut, S., Berkem, M. L.,** 1994. Fizikokimya, 2. Cilt, İ. Ü. Basımevi, İstanbul.
- Bezbaruah, AN., Krajangpan, S., Chisholm, BJ., Khan, E. and Bermudez, JJ.,** 2009. Entrapment of iron nanoparticles in calcium alginate beads for groundwater remediation applications, J Hazard Mater, 166(2-3), 1339-1343.
- Biçer, İ. Ö.,** 2004. Bazı Pestisitlerin Hindistan Cevizi Kabuğundan Elde Edilen Adsorbanda Adsorplanarak Sulu Ortamdan Uzaklaştırılması. M.Ü. Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.
- Blaise, C., Gagné, F., Eullaffroy, P.,** 2006. Férard JF., Ecotoxicity of selected pharmaceuticals of urban origin discharged to the Saint-Lawrence River (Quebec, Canada): a review, Braz J Aquat Sci Tech., 10(2), 29–51.
- Bremner, D. H., Di Carlos., Chakinala, A. G., Cravotto, G.,** 2008. Minerasalition of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by acoustic or hydrodynmic cavitation in conjunction with the advanced Fenton process, Ultrasonics Sonochemistry, 15, 416-419.
- Brun, GL., Bernier, M., Losier, R., Doe, K., Jackman, P., Lee, HB.,** 2006. Pharmaceutically active compounds in Atlantic Canadian sewage treatment plant effluents and receiving waters and potential for environmental effects as measured by acute and chronic aquatic toxicity, Environ Toxicol Chem., 25 (8), 2163–76.
- Cao, J. and Zhang, W.,** 2006. Stabilizationof chromium ore processing residue (COPR) with nanoscale iron particles. J. Hazardous Materials, 132, 213.
- Cao, J., D.W. Elliott.and Zhang, W.,** 2005. Perchlorate Reduction by Nanoscale Iron Particles J. Nanopart. Res., 7, 499-506.
- Cass, Q.B., Gomes, R.F., Calafatti, S.A., Pedrazolli, Jr. J.,** 2003. Determination of amoxycillin in human plasma by direct injection and coupled-column high-performance liquid chromatography, Journal of Chromatography A, 987, 235-241.

- Chang, M. C., and Kang, H. Y.,** 2009. Remediation of pyrene-contaminated soil by synthesized nanoscale zero-valent iron particles. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng.*, 44(6), 576-582.
- Chang, P. H., Li, Z., Yu, T. L., Munkhbayer, S., Kuo, T. H., Hung, Y. C., Jean, J. S., Lin, K. H.,** 2009. Sorptive removal of tetracycline from water by palygorskite, *J.Hazardous Materials*, 165, 148-155.
- Chen, H., Luo, H., Lan, Y., Dong, T., Hu, B., Wang, Y.,** 2011. Removal of tetracycline from aqueous solutions using polyvinylpyrrolidone (PVP-K30) modified nanoscale zero valent iron, *Journal of Hazardous Materials*, 192, 44-53.
- Chen, J., Qui, X., Fang, Z., Yang, M., Pokeung, T., Gu, F., Cheng, W., Lan, B.,** 2012. Removal mechanism of antibiotic metronidazole from aquatic solutions by using nanoscale zero-valent iron particles, *Chemical Engineering Journal*, 181-182 , 113-119.
- Chen, W. R., Huang, C. H.,** 2010. Adsorption and transformation of tetracycline antibiotics with aluminum oxide, *Chemosphere*, 79, 779-785.
- Claeys, G., Verschraegen, G., de Baer, T., Vanechoutte, M.,** 2000. PER-1 beta-lactamase-producing *Pseudomonas aeruginosa* in an intensive care unit. *J Antimicrob Chemother* , 45(6): 924-5.
- CLU-IN.,** 2009. CLU-IN technology focus – Nanotechnology use in environmental remediation website draft. <http://clu-in.org/>. Will be accessible via the website in October 2009.
- Cwiertny, D.M., Bransfield, S.J., Livi, K.J., Fairbrother, D.H. and Robertst A.L.,** 2006. Exploring the influence of granular iron additives on 1,1,1-trichloroethane reduction. *Environ Sci technol.*, 40:6387-6843.
- Çelebi, H. ve Sponza, D.,** 2008. Antibiyotiklerin anaerobik ayrışabilirlikleri, *Biyoloji Bilimleri Araştırma Dergisi*, 2, 01-08.
- Dantas, R.F., Contreras, S., Sans, C., Esplugas, S.,** 2008. Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation, *Journal of Hazardous Materials*, 150, 790-794.

- Demirden, P.,** 2005. Treatability of pharmaceutical industry wastewaters containing antibiotic in anaerobic/aerobic sequential processes, Ph-thesis, İzmir.
- Di Giulio, R.T., and Meyer, J.N.,** 2008. Ch. 6 Reactive Oxygen Species and Oxidative Stress. The Toxicology of Fishes. CRC Press, Taylor & Francis Group. Boca Raton, FL., 273-324.
- Doğan, M.,** 2001. Sulu ortamda perlitin yüzey yükünün ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Donlon, B.A., Razo-Flores E., Field J.A., Lettinga G.,** 1995. Toxicity of N-substrated aromatics to acetolastic methanogenic activity in granular sludge, Applied and Environmental Microbiology, 61, 3889-3893.
- Efecan, N.,** 2008. Characterization of the adsorption behaviour of aqueous Cd(II) and Ni(II) ions on nanoparticles of zero-valent iron, Yüksek Lisans Tezi, İzmir İleri teknoloji Enstitüsü, İzmir.
- Elihn, K., Otten, F., Boman, M., Kruis, F., Fissan, J. and Carlsson, J.,** 1999. Nanoparticle formation by laser-assisted photolysis of ferrocene, Elsevier, 12, 79-82.
- Environmental Risk Assessment Of Veterinary Medicines in Slurry (ERAVMIS),** 2003. EVK1-CT-1999-00003, A guide to risk assessment of veterinary medicinal products used in animal husbandry.
- European Union (EU),** 2001. Directive 2001/82/EC of the European Parliament and of the Council of 6 November 2001 on the Community code relating to veterinary medicinal products, Official Journal of the European Union, L 311:1-61.
- European Union (EU),** 2004. Directive 2004/28/EC of the European Parliament and of the Council of 31 March 2004 amending Directive 2001/82/EC on the Community code relating to veterinary medicinal products, Official Journal of the European Union, L 136:58-84.
- Fan, J., Guo, Y., Wang, J., Fan, M.,** 2009. Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zero valent iron particles, Journal of Hazardous Materials, 166, 904-910.

- Fang, Z., Chen, J., Qiu, X., et al.,** 2011. Effective removal of antibiotic metronidazole from water by nanoscale zero-valent iron particles, 60-67, In *Desalination*, 268, 1-3.
- Fent, K.,** Weston, AA., Caminada, D., 2006, Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquat Toxicol.* 76, 122–59.
- Figueroa, R. A., Leonard, A., Mackay, A. A.,** 2003. Modeling tetracycline antibiotic sorption to clays, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 476–483.
- Figueroa, R.A., Mackay, A.A.,** 2005. Sorption of oxytetracycline to iron oxides and iron oxide-rich soils, *Environmental Science and Technology*, 39, 6664-6671.
- Fu, F., Maa, J., Xie, L., Tang, B., Han, W., Lin, S.,** 2013. Chromium removal using resin supported nanoscale zero-valent iron, *Journal of Environmental Management*, 128, 822-827.
- Gao, Y., Li, Y., Zhang, L., Huang, H., Hu, J., Shah, S. M., Su, X.,** 2012. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide, *J. Colloid Interf. Sci.*, 368, 540-546.
- Gautam, A.K., Kumar, S., Sabumon, P.C.,** 2007. Preliminary Study of Physico-Chemical Treatment Options for Hospital Wastewater, *Journal of Environmental Management*, 83, 298- 306.
- Gavaskar, A., Tatar, L. and Condit, W.,** 2005. Cost and performance report nanoscale zero-valent iron technologies for source remediation. Naval Facilities Engineering Command (NAVFAC), Contract report: CR-05-007-ENV.
- Geng, B., Jin, Z, Li, T. and Qi, X.,** 2009. Kinetics of hexavalent chromium removal from water by chitosan-Fe₀ nanoparticles, *Chemospher*, 75, 825-830.
- Ghauch, A., Tuqan, A., Assi, H. A.,** 2009. Antibiotic removal from water: elimination of amoxicillin and ampicillin by microscale and nanoscale iron particles, *Environ. Pollut.*, 157 ,1626–1635.

- Gotpagar, J.K., Grulke, E.A., Tsang, T., and Bhattacharyya, D.,** 1997. Reductive dehalogenation of trichloroethylene using zero-valent iron, *Environ. Progr.*, 6, 137-143.
- Gu, C., Karthikeyan, K.G.,** 2005. Interaction of Tetracycline with Aluminum and IronHydrous Oxides, *Environ. Sci. Technol.*, 39(8), 2660-2667
- Gulkowska, A., Leung, H.W., So, M.K., Taniyasu, S., Yamashita. N., Yeung, L.W.Y., Richardson, B.J., Lei, A.P., Giesy, J.P., Lam, P.K.S.,** 2008. Removal of Antibiotics from Wastewater by Sewage Treatment Facilities in Hong Kong and Shenzhen, China, *Water Research*, 42, 395- 403.
- Gürses, A., Bayrakçeken, S., and Gülaboğlu, M.Ş.,** 1992. *Colloids and Surfaces*, 64,7.
- Gürsoy, A.,** 2004. *Farmasötik Teknoloji. Kontrollü Salım Sistemleri Derneği Yayını*, ISBN 975-97725-1-5, İstanbul.
- Halliwell, B. and Gutteridge, JMC.,** 1999. *Free Radicals in Biology and Medicine*, 3rd ed., Oxford University Press, Oxford.
- Hanay, Ö., Yıldız, B., Aslan S., and Hasar, H.,** 2014. Removal of tetracycline and oxytetracycline by micro scale zero valent iron and formation of transformation products, *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 3774-3782.
- He, F. and Zhao, D.,** 2005. Preparation and Characterization of a New Class of Starch-Stabilized Bimetallic Nanoparticles for Degradation of Chlorinated Hydrocarbons in Water. *Environ Sci Technol.*, 39, 3314-3320.
- He, F., Zhao, D., Liu, J. and Roberts, CB.,** 2007. Stabilization of Fe–Pd Nanoparticles with Sodium Carboxymethyl Cellulose for Enhanced Transport and Dechlorination of Trichloroethylene in Soil and Groundwater, *Ind and Eng Chem Res.*, 46, 29-34.
- Heberer, T.,** 2002. Occurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment : a review of recent research data, *Toxicology Letters*, 131, 5–17.

- Heidari, M., Saffari Khouzani, H., Amin, M.M., Ghasemian, M., Taherian, E. Attari, L. et al.,** 2011. Inhibition Effect of Antibiotics Ciprofloxacin and Ofloxacin and Hormone β -stradiol 17 Valerat on the Methanogenic Activity of Anaerobic Biomass, Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering, 4 (2), 1-12.
- Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K., Kratz, KL.,** 1999. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment, The Science of the Total Environment, 225, 109-118.
- Huang, C.P., Wang, H.W., and Chiu, P. C.,** 1998 . Nitrate reduction by metallic iron. Water Res., 32, 2257
- Hwang, Y. H., Kim, D.G., Ahn, Y.T., Moon, C. M. and Shin H.S.,** 2010. Fate of nitrogen species in nitrate reduction by nanoscale zero valent iron and characterization of the reaction kinetics, Water Science & Technology, 61, 705-712.
- Hwang, Y. H., Kim, D. G., Shin, H. S.,** 2011. Effects of synthesis conditions on the characteristics and reactivity of nano scale zero valent iron, Applied Catalysis B: Environmental 105, 144-150.
- Hydutsky, BW., Mack, EJ., Beckerman, BB., Skluzacek, JM. and Mallouk, TE.,** 2007. Optimization of Nano and Microiron Transport through Sand Columns Using Polyelectrolyte Mixtures. Environ Sci Technol., 41, 6418-6424.
- Ji, L., Chen W., Bi, J., Zheng, S., Xu, Z., Zhu, D., Alvarez, P. J.,** 2010. Adsorption of tetracycline on single-walled and multi-walled carbon nanotubes as affected by aqueous solution chemistry, Environmental Toxicology and Chemistry, 29, 2713-2719.
- Ji, L., Chen, W., Duan, L., Zhu, D.,** 2009. Mechanisms for strong adsorption of tetracycline to carbon nanotubes: A comparative study using activated carbon and graphite as adsorbents. Env.Sci Technol., 43, 2322.
- Johnson, RL., Johnson, G., Nurmi, JT. and Tratnyek, PG.,** 2009. Natural organic matter enhanced mobility of nano zerovalent iron, Environ Sci Technol., 43, 5455-5460.

- Joo, S.H., Feitz, A.J., Waite, T. D.,** 2004. Oxidative Degradation of the Carbothioate Herbicide, Molinate, Using Nanoscale Zero-Valent Iron Environ. Sci Technol., 38, 2242-2247.
- Kallen, T.W., Earley, J.E.,** 1971. Reduction of the perchlorate ion by aquoruthenium (II). Inorganic Chemistry, 10, 1152–1155.
- Kanel, SR. and Choi, H.,** 2007. Transport characteristics of surface-modified nanoscale zerovalent iron in porous media. 55(1-2):157-162.
- Karlsson, A., Deppert, K., Wacaser, A., Karlsson, S. and Malm, O.,** 2005. Size-controlled nanoparticles by thermal cracking of iron pentacarbonyl, Appl. Phys. A Mater, A80, 1579.
- Kemper, N.,** 2008. Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment, Ecological Indicators, 8, 1-13.
- Kim, H. J., Phenrat, T., Tilton, RD. and Lowry, GV.,** 2009. Fe₀ nanoparticles remain mobile in porous media after aging due to slow desorption of polymeric surface modifiers, Environ Sci Techno., 43, 3824-3830.
- Kim, H., Hong, H.J, Jung, J., Kim, S.H, Wonyang J.,** 2010 Degradation of trichloroethylene (TCE) by nanoscale zero-valent iron (nZVI) immobilized in alginate bead, Journal of Hazardous Materials, 176, 1038-1043.
- Kim, S., Eichhorn, P., Jensen, J.N., Weber, A.S., & Aga, D.S.,** 2005. Removal of Antibiotics in Wastewater: Effect of Hydraulic and Solid Retention Times on the Fate of Tetracycline in the Activated Sludge Process, Environmental Science & Technology, 39 (15), 5816-5823.
- Kim, Y., Choi, K., Jung, J., Park, P.G., Park, J.,** 2007. Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea, Environment International, 33, 370–375.

- Kirschling, TL., Minkley, EG., Tilton, RD. and Lowry, GV.,** 2009. Changes in Geochemistry and Microbial Diversity in Aquifer Systems after Nanoscale Zero Valent Iron Treatment for Trichloroethylene Remediation, Abstract Book SETAC North America 30th Annual Meeting, Abstract Number 312. p.w 73.
- Kuhn, L. T., Bojesen, A., Timmermann, L., Nielsen, M. M. and Mørup, S.,** 2002. Structural and magnetic properties of core-shell iron-iron oxide nanoparticles, J. Phys: Condens., Matter 14, 13551.
- Kustov, L., Kirichenko, O., Finshina, E. and Shuvalova, E.,** 2009. N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Reactive metal nanoparticles for environmental remediation: fundamentals and applications, A review of the state of the art related to the use of metal nanoparticles in environmental remediation, ISTC Project No. 3885. Unpublished draft.
- Kümmerer, K.,** 2001. Pharmaceuticals in the environment, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.
- Kümmerer, K.,** 2003. Significance of antibiotics in the environment, Journal of Antimicrobial Chemotherapy, 52, 5–7.
- Kümmerer, K., Al-Ahmad, A., Mersch-Sundermann, V.,** 2000. Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test, Chemosphere, 40, 701-710.
- Lee, C., Kim, JY., Lee, WI., Nelson, KL., Yoon, J. and Sedlak, DL.,** 2008. Bactericidal effect of zerovalent iron nanoparticles on Escherichia coli. Environ Sci Technol., 42, 4927-4933.
- Liou, Y.H., Lo, S. L., Kuan, W.H., Lin, C. J., Weng, S.C.,** 2006. Effect of precursor concentration on the characteristics of nanoscale zerovalent iron and its reactivity of nitrate, Water Research 40, 2485-2492.
- Li, F., Vipulanandan, C., and Mohanty, K.K.,** 2003. Microemulsion and solution approaches to nanoparticle iron production for degradation of trichloroethylene, Coll. Surf. A., 223, 103-112.

- Li, X. and Zhang, W.,** 2007. Sequestration of Metal Cations with Zerovalent Iron Nanoparticless, A Study with High Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy (HR-XPS), *Journal of Physical Chemistry, C* 111(19):6939-6946.
- Li, X. Q. and Zhang, W.,** 2006. Iron nanoparticles: the core-shell structure and unique properties for Ni(II) sequestration. *Langmuir*, 22, 4638–4642.
- Li, X., Brown, D.G., Zhang, W.,** 2007. Stabilization of biosolids with nanoscale zerovalent iron (nZVI), *Journal of Nanoparticle Research* 9:233-243.
- Lien, H. L., and Zhang, W. X.,** 1999. Reactions of chlorinated methanes with nanoscale metal particles in aqueous solutions. *J. Environ. Eng.*, 125(11), 1042–1047.
- Lien, H. L., Zhang, W. X.,** 2001. Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes, *Colloid Surf A: Physicochem . Eng. Asp.*, 101, 97-105.
- Lien, H., Jhuo, Y., Chen, L.,** 2007. Effect of Heavy Metals on Dechlorination of Carbon Tetrachloride by Iron Nanoparticles, *Environmental Engineering Science*, 24(1), 21-30.
- Lines, M. G.,** 2007. Nanomaterials for practical functional uses, *J. Alloys Compd*, doi: 10.1016/j.jallcom.2006.02.082.
- Liou, Y.H., Lo, S. L., Kuan, W.H., Lin, C. J., Weng, S.C.,** 2006. Effect of precursor concentration on the characteristics of nanoscale zerovalent iron and its reactivity of nitrate, *Water Research*, 40, 2485-2492.
- Liu, Y., Choi, H., Dionysiou, D., Lowry, G.V.,** 2005a. Trichloroethene Hydrodechlorination in Water by Highly Disordered Monometallic Nanoiron, *Chemistry of Materials* 17:5315-5322.
- Liu, Y., Majetich, S.A., Tilton, R.D., Sholl, D.S., Lowry, G.V.,** 2005b. TCE Dechlorination Rates, Pathways, and Efficiency of Nanoscale Iron Particles with Different Properties, *Environmental Science & Technology*, 39, 1338-1345.

- Loke, M.L., Tjornelund, J. Halling- Sorensen, B.,** 2002. Determination of the distribution coefficient (log K_d) of oxytetracycline, tylosin A, olaquidox and metronidazole in manure, *Chemosphere*, 48, 351-361.
- Lu, A.H., Salabas, E.L., and Schuth, F.,** 2007. Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 46, 1222-1244.
- Mace, C., Desrocher, S., Gheorghiu, F., Kane, A., Pupeza, M., Cernik M., Kvapil, P., Venkatakrishnan, R. and Zhang, W. X.,** 2006. Nanotechnology and groundwater remediation: a step forward in technology understanding, *Remediation J.*, 6(2), 23-33.
- Matheson, L. J. and Tratnyek, P. G.,** 1994. Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 2045.
- Mıdık, F.,** 2011. Reaktif Sarı 145 Azo Boyar Maddesinin ve 2,4 Diklorofenoksiasetik Asit Pestisitinin Yüksüz Nano Demir, Fenton Ve Foto-Fenton Prosesleri İle Karşılaştırılmalı Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Mitscher, L.A.,** 1978. The Chemistry of the Tetracycline Antibiotics, Volume 9, Marcel Decker Inc., New York, 330.
- Mohan, S.V., Prakasham, R.S., Satyavathi, B., Annapurna, J., & Ramakrishna, S.V.,** 2001. Biotreatability studies of pharmaceutical wastewater using an anaerobic suspended film contact reactor, *Water Science and Technology*, 43, 271-276.
- Nandy, T., Kaul, S.N., & Szpyrkowicz, L.,** 1998. Treatment of herbal pharmaceutical wastewater with energy Recovery, *International Journal of Environmental Studies*, 54, 83-105.
- National Silicates,** 2010. Glossary. Available at: <http://www.silicates.com/>. Accessed April 22, 2010.
- Noubactep, C., Meinrath, G., Dietrich, P., Sauter, M., Merkel, B.J.,** 2005. „Testing the Suitability of Zerovalent Iron Materials for Reactive Walls. *Environmental Chemistry*, 2, 71-76.

- Nurmi, J.T., Tratnyek, P.G., Sarathy, V., Bear, D. R., Amonette, J. E., Pecher, K., Wang, C., Linehan, J.C., Matson, D.W., Penn, R.L., Driessen, M. D., 2005.** Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: Spectroscopy, electrochemistry, and kinetics, *Env. Sci Technol.*, 39, 1221-1230.
- O'carrol, D., Sleep, B., Krol, M., Boparal, H., Kocur, C., 2013.** Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation, *Advances in Water Resources*, 51, 104-122.
- Ötker, H.M., Akmeahmet, B. I., 2005.** Adsorption and degradation of enrofloxacin, a veterinary antibiotic on natural zeolit, *Journal of Hazardous Materials*, **122**, 3, 251-258.
- Phenrat, T., Liu, Y., Tilton, RD. and Lowry, GV., 2009a.** Adsorbed polyelectrolyte coatings decrease Fe⁰ nanoparticle reactivity with TCE in water: conceptual model and mechanisms, *Environ Sci Technol.*, 43, 1507-1514.
- Phenrat, T., Kim H. J., Fagerlund, F., Illangasekare, T., Tilton, RD. and Lowry, GV., 2009b.** Particle size distribution, concentration, and magnetic attraction affect transport of polymer-modified Fe⁰ nanoparticles in sand columns, *Environ Sci Technol*, 43, 5079-5085.
- Phenrat, T., Long, TC., Lowry, GV. and Veronesi, B., 2009c.** Partial oxidation (“aging”) and surface modification decrease the toxicity of nanosized zerovalent iron. *Environ Sci Technol.*, 43, 195-200.
- Phenrat, T., Saleh, N., Sirk, K., Kim, H. J., Tilton, RD. and Lowry, GV., 2008.** Stabilization of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions by anionic polyelectrolytes: adsorbed anionic polyelectrolyte layer properties and their effect on aggregation and sedimentation, *J Nanopart Res.*, 10, 795-814.
- Phenrat, T., Saleh, N., Sirk, K., Tilton, R. D., Lowry, G. V., 2007.** Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zero valent dispersion, *Environ. Sci.Technol.*, 41, 284-290.

- Ponder, S. M., Darab, J. G. and Mallouk, T. E.,** 2000. Environ. Sci. Technol., 34, 2564.
- Porubcan, L.S., Serna, C.J., White, J.L., Hem, S.L.,** 1978. Mechanism of adsorption of clindamycin and tetracycline by montmorillonite, Journal of Pharmaceutical Sciences, 67, 1081-1087.
- Pouliquen, H., Le Bris, H.,** 1996. Sorption of oxolinic acid and oxytetracycline to marine sediments, Chemosphere, 33, 801- 815.
- Prado, N., Ochoa, J., Amrane, A.,** 2009. Biodegradation and biosorption of tetracycline and tylosin antibiotics in activated sludge system, Process Biochem., 44, 1302-1306.
- Quinn, B., Gagné, F., Blaise, C.,** 2008. The effects of pharmaceuticals on the regeneration of the cnidarian, *Hydra attenuata*, Science of the Total Environment, 402, 62 – 69.
- Quinn, J., Geiger, C., Clausen, C., Brooks, K., Coon, C., Yoon, W. S., Gavaskar, A. and Holdsworth, T.,** 2005. Field demonstration of DNAPL dehalogenation using emulsified zero-valent iron, Environ Sci Technol., 39, 1309-1318.
- Rabolle, M., Spliid, N.H.,** 2000. Sorption and mobility of metranidazole, olaquandix, oxytetracycline and tylosin in soil, Chemosphere, 40, 715-722.
- Rao, C.N. R., Müller, A., Cheetham, A. K.,** 2005. The Chemistry of Nanomaterials Volume 1, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Saleh, N., Kim, H.-J., Phenrat, T., Matyjaszewski, K., Tilton, R.D., and Lowry, G.V.,** 2008. Ionic strength and composition affect the mobility of surface-modified Fe₀ nanoparticles in water-saturated sand columns, Environ. Sci. Technol., 42, 3349-3355.
- Saleh, N., Phenrat, T., Sirk, K., Dufour, B., Ok, J., Sarbu, T., Matyjaszewski, K., Tilton, R.D., and Lowry, G.V.,** 2005. Adsorbed triblock copolymers deliver reactive iron nanoparticles to the oil/water interface, Nano. Lett., 5, 2489 -2494.

- Saleh, N., Sirk, K., Liu, Y., Phenrat, T., Dufour, B., Matyjaszewski, K., Tilton, RD. and Lowry GV.,** 2007. Surface modification enhance nanoiron transport and NAPL targeting in saturated porous media, *Environmental Engineering Science*, 24(1), 45-57.
- Sanderson, H., Ingerslev, F., Brain, R.A., Sorensen, H. B., Bestari, J..K., Wilson, C. J., Johnson, D. J., Solomon, K.R.,** 2005. Dissipation of oxytetracycline, chlortetracycline, tetracycline and doxycycline using HPLC-UV and LC/ MS/MS under aquatic semi-fi eld microcosm conditions, *Chemosphere*, 60, 619-629.
- Sarıkaya, Y.,** 1993. Fizikokimya, Gazi Büro Kitabevi, ISBN 975-7313-009, Ankara.
- Sarmah, A.K., Meyer, M.R., Boxall, A.B.A.,** 2006. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment, *Chemosphere*, 65, 725-759.
- Satapanajaru, T., Chompuchan, C., Suntornchot, P., Pengthamkeerati, P.,** 2011. Enhancing decolorization of Reactive Black 5 and Reactive Red 198 during nano zerovalent iron treatment, 218-230, In *Desalination* 266, 1-3.
- Seifrtova, M., Novakova, L., Lino, C., Pena, A., Solich, P.,** 2009. An overview of analytical methodologies for the determination of antibiotics in environmental waters, *Analytica Chimica Acta.*, 649, 158-179.
- Shen, L., Laibinis, P.E., and Hatton, T.A.,** 1999. Bilayer surfactant stabilized magnetic fluids: Synthesis and interactions at interfaces, *Langmuir*, 15, 447-453.
- Shih, Y. H, Hsu, C. Y., Su, Y. F.,** 2011. Reduction of hexachlorobenzene by nanoscale zero-valent iron: Kinetics, pH effect, and degradation mechanism, *Separation and Purification Technology*, 76, 268-274
- Shih, Y.H., Tai, Y.T.,** 2010. Reaction of decabrominated diphenyl ether by zerovalent iron nanoparticles, *Chemosphere*, 78, 1200-1206.
- Shu, H.Y., Chang, M. C., Yu, H. H., Chen, W. H.,** 2007. Reduction of an azo dye Acid Black 24 solution using synthesized nanoscale zerovalent iron particles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 314, 89-97.

- Sirk, KM., Saleh, NB., Phenrat, T., Kim, HJ., Dufour, B., Ok, J., Golas, PL., Matyjaszewski, K., Lowry, GV. and Tilton, RD.,** 2009. Effect of adsorbed polyelectrolytes on nanoscale zero valent iron particle attachment to soil surface models, *Environ Sci Technol.*, 43, 3803-3808.
- Sithole, B. B., Guy, R.D.,** 1987. Models for tetracycline in aquatic environments, II. Interaction with humic substances, *Water, Air and Soil Pollution*, 32, 315-321.
- Sohn, K., Kang, S. W., Ahn, S., Woo, M. and Yang, S. K.,** 2006. Fe(0) Nanoparticles for Nitrate Reduction: Stability, Reactivity, and Transformation *Environ. Sci. Technol.* 40, 5514.
- Sorensen, H. B., Nielsen, N. S., Lanzky, PF., Ingerslev, F., Holten Luzthoft, HC., Jorgensen SE.,** 1998. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- a review, *Chemosphere*, 36:357-393.
- Sorensen, H., Nielsen, B., Sengelov, G., Tjornelund, J.,** 2002. Toxicity of teracyclines and tetracycline degradation products to environmentally relevant bacteria, including selected tetracycline-resistant bacteria, *Achieved Environmental Contamination Toxicology*, 44, 7-16.
- Sousa, M.H., Tourinho, F.A., Depeyrot, J., da Silva, G.J., and Lara, M.C.F.L.,** 2001. New electric double-layered magnetic fluids based on copper, nickel, and zinc ferrite nanostructures, *J. Phys. Chem. B.*, 105, 1168-1175.
- Su, L., Shi, X., Guo, G., Zhao, A., and Zhao, Y.,** 2013. Stabilization of sewage sludge in the presence of nanoscale zero-valent iron (nZVI): abatement of odor and improvement of biogas production, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 15, 461-468.
- Sun, Y. P., Xiao-Qin Li , Zhang, W. X. and Wang, H. P.,** 2007. A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles, 60-66, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 308 (1-3).
- Sun, Y., Li, X., Cao, J., Zhang, W., Wang, H.P.,** 2006. Characterization of zero-valent iron nanoparticles, *Advances in Colloid and Interface Science*, 120, 47-56.

- Şalcıoğlu, A.,** 2007. Sorption of tetracycline antibiotics on natural and modified zeolite, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Şenvar, C., Alpau,t O.,** 1980. Fizikokimya Cilt IV: Kimyasal Kinetik ve Makromoleküller. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- Ternes, T.A.,** 1998. Occurence of drugs in german sewage treatment plants and rivers, Water Research, Vol. 32, No. 11, 3245 – 3260.
- Thiruvengkatachari, R., Vigneswaran, S., Naidu, R.,** 2007. Permeable reactive barrier for groundwater remediation. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 14, 145–156
- Tilston, EL.,** Cullen, L., Collins, CD. and Shaw, LJ., 2009. Deployment of nZVI to soil for polychlorinated biphenyl remediation: impacts on soil microbial communities, Abstract for OECD Conference on the Potential Environmental Benefits of Nanotechnology, Available at:http://www.oecd.org/document/27/0,3343,en_2649_37015404_43278299_1_1_1_1,00.html de ployment_of_nZVI. Accessed July 20, 2009.
- Tirafferri, A. and Sethi, R.,** 2009. Enhanced transport of zerovalent iron nanoparticles in saturated porous media by guar gum, J. Nanopart. Res., 11:635-645.
- Tirafferri, A., Chen, K. L., Sethi, R. and Elimelech, M.,** 2008. Reduced aggregation and sedimentation of zero-valent iron nanoparticles in the presence of guar gum, *J. of Colloid Interface Sci.*, 324, 71- 79.
- U.S. EPA.,** 2007b. Office of the Science Advisor: Science Policy Council. U.S. Environmental Protection Agency Nanotechnology White Paper. Report number : EPA100/B-07/001. Available at: <http://epa.gov/ncer/nano/publications/whitepaper12022005.pdf>. Accessed June 16, 2009.
- U.S. EPA.,** 2008c. Office of Solid Waste and Emergency Response. Nanotechnology for Site Remediation Fact Sheet. Report number: EPA 542-F-08-009. Available at: <http://www.epa.gov/tio/download/remed/542-f-08-009.pdf>. Accessed June 2, 2009.

- Uegami, M., Kawano, J., Okita, T., Fujii, Y., Okinaka, K., Kakuya, K. and Yatagai, S.,** 2003. Toda Kogyo Corp., U.S. Patent Application.
- Uslu, H., and M. Ö.,** 2009. Removal of antibiotics from animal waste by chemical oxidation process, Doktora Tezi, Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul.
- Vogel, T. M., Criddle, C. S. and McCarty, P. L.,** 1987. Transformations of halogenated aliphatic compounds Environ. Sci. Technol., 21, 722 .
- Walsh, C.,** 2003. Antibiotics, actions, origins, resistance, ASM Press, Washington.
- Wang, C. B., Zhang, W. X.,** 1997. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs, Env. Sci Tech., 31, 2154-2156.
- Wang, C., and Zhang, W.,** 1997. Nanoscale metal particles for dechlorination of PCE and PCBs., Environ. Sci. Technol., 35, 4922.
- Wang, W., Jin, Z., Li, T., Zhang, H., Gao, S.,** 2006a. Preparation of spherical iron nanoclusters in ethanol–water solution for nitrate removal, *Chemosphere*, 65,1396-1404.
- Wardman, P. and Candeias, LP.,** 1996. Fenton Chemistry: An Introduction. Radiation Research, 145(5), 523-531.
- Watlington, K.,** 2005. Emerging Nanotechnologies for Site Remediation and Wastewater Treatment. Available at: http://www.cluin.org/download/studentpapers/K_Watlington_Nanotech.pdf. Accessed June 16, 2009.
- Weber, W.J., and Morris, J.C.,** 1963. J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng., 89, 31-60.
- Wikipedia contributors, "Iron". 2008f. Wikipedia, The Free Encyclopedia. <http://en.wikipedia.org/wiki/Iron> (accessed May 30, 2008).
- Wu, X., Wei, Y., Zheng, J., Zhao, X., & Zhong, W.,** 2011. The behavior of tetracyclines and their degradation products during swine manure composting, *Bioresource Technology*, 102 (10), 5924-5931

- Xie, L. and Shang, C.,** 2005. Role of humic acid and quinine model compounds in bromate reduction by zerovalent iron. *Environ Sci Technol.*, 39, 1092-1100.
- Xu, X. R., Li, X. Y.,** 2010. Sorption and desorption of antibiotic tetracycline on marine sediments, *Chemosphere*, 78, 430-436.
- Xu, Y. and Zhang, W.,** 2000. Subcolloidal Fe/Ag particles for reductive dehalogenation of chlorinated benzenes, *Indus. Eng. Chem. Res.*, 39, 2238.
- Yalap, K. S., ve Balcıoğlu I. A.,** 2008. Oksitetrasiklinin ileri oksidasyon ile arıtımına su bileşenlerinin etkisi, 11. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, İstanbul, 13-18 Haziran, s. 51-60.
- You, Y., Han, J., Chiu, PC. and Jin, Y.,** 2005. Removal and inactivation of waterborne viruses using zerovalent iron, *Environ Sci Technol.*, 39, 9263-9269.
- Zhang, X.W. and Elliott, D.W.,** 2006. Applications of iron nanoparticles for groundwater remediation, *Remediation J.*, 16(2):7-21.
- Zhang, X.W. and Elliott, D.W.,** 2006. Applications of iron nanoparticles for groundwater remediation. *Remediation J.*, 16(2):7-21.
- Zhang, H., Jin, Z., Han, L., Qin, C.,** 2006. Synthesis of nanoscale zero-valent iron supported on exfoliated graphite for removal of nitrate, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 16,345-349.
- Zhang, L., Manthiram, A.,** 1997. Chains composed of nanosize metal particles and identifying the factors driving their formation, *Appl. Phys. Lett* 70, 2469-2471.
- Zhang, L., Song, X., Liu, X., Yang, L., Pan, F., Lv, J.,** 2011a. Studies on the removal of tetracycline by multi-walled carbon nanotubes, *Chem. Eng.J.*, 178, 26-33.
- Zhang, W., Wang, C. and Lien, H.,** 1998. Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles *Catalysis Today*, 40, 387.
- Zhang, W.X.,** 2003. Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview, *J. Nanopart. Res.*, 5, 323-332.

Zhang, W.X., 2005. Nanoscale environmental science and technology: challenges and Opportunities, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 94A-95A.

Zhao, Z.S., Liu J.F., Tai C., Zhou, Q.F., Hu, J.,T and Jiang, G.B., 2008. Rapid decolorization of water soluble azo-dyes by nanosized zero-valent iron immobilized on the exchange resin. *Science in China Series B: Chemistry*. 51(2):186-192.

Zhu, B. W., Lim, T. T. and Feng, J., 2008. Influences of amphiphiles on dechlorination of a trichlorobenzene by nanoscale Pd/Fe: adsorption, reaction kinetics, and interfacial interactions. *Environ Sci Technol.*, 42, 4513-4519.

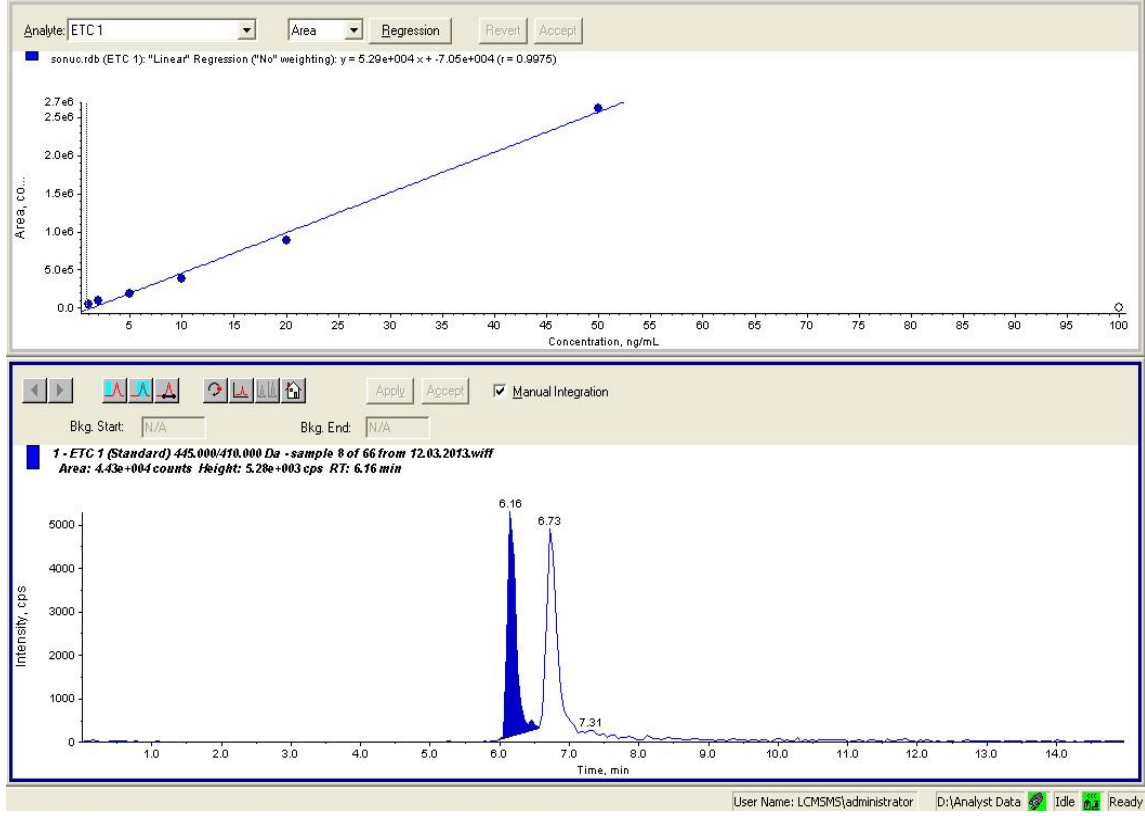
Zhu, B. W., Lim, T. T., and Feng, J., 2006. Reductive dechlorination of 1,2,4-trichlorobenzene with palladized nanoscale Fe⁰ particles supported on chitosan and silica, *Chemosphere*, 65, 1137- 1143.

Zwiener, C., Frimmel, F. H., 2000. Oxidative treatment of pharmaceuticals in water, *Water Research*, 34, 1881-1885.

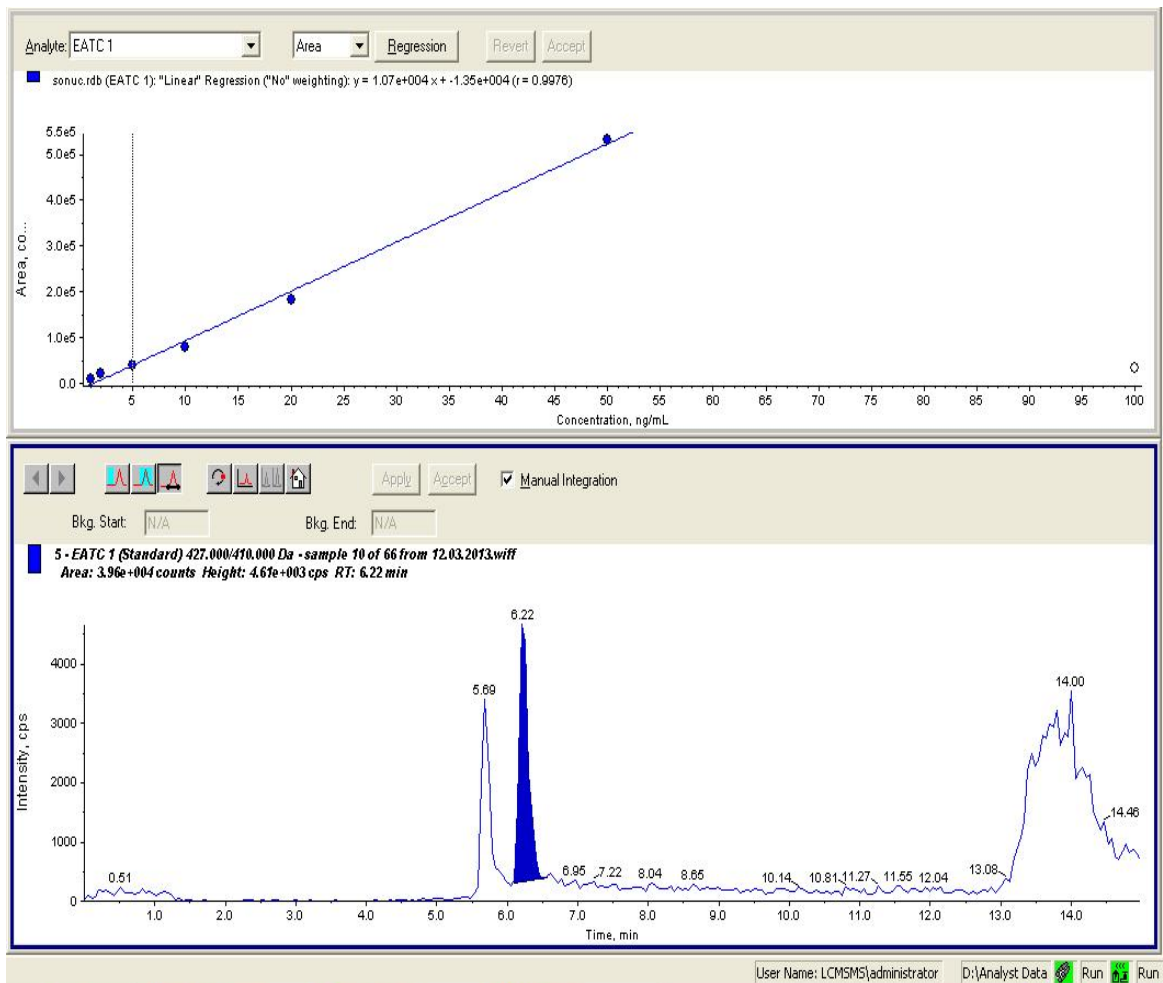
http://www.fda.gov/cvm/FOI/038-439_EA.pdf

EKLER

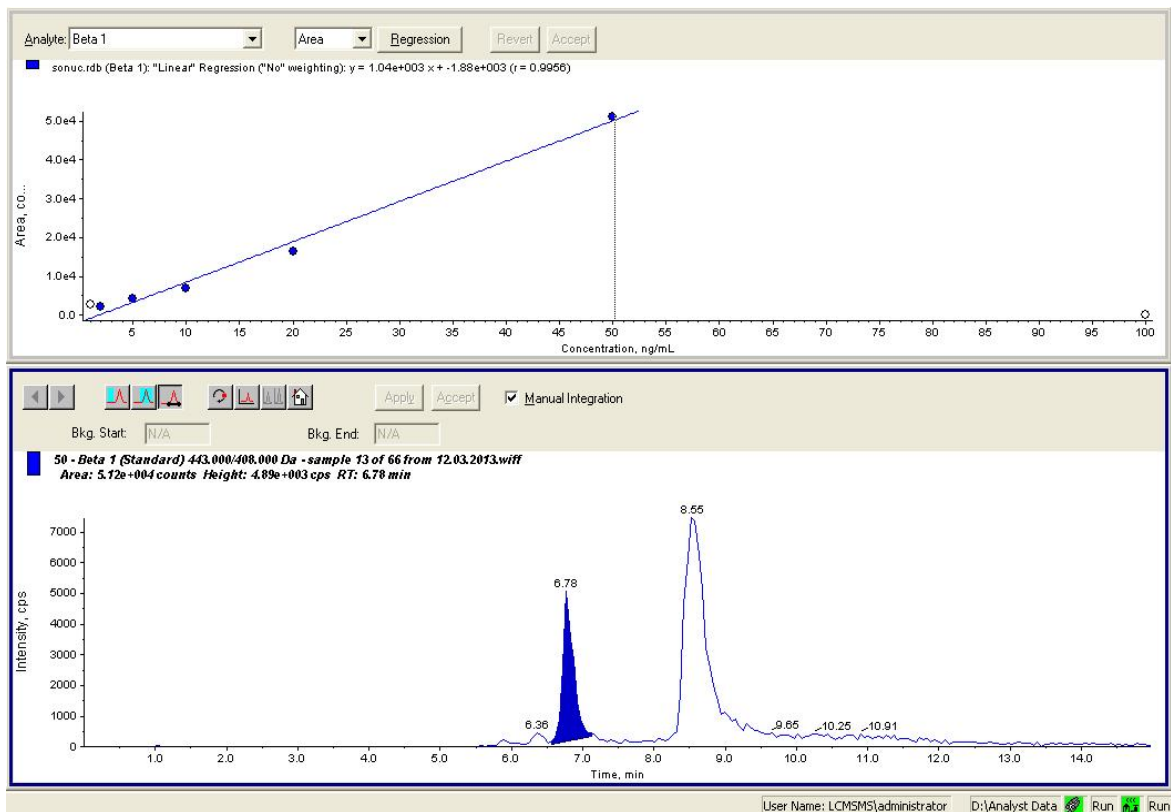
EK 1. Bazı tetrasiklinlerin ara ürünlerinin LS-MS-MS'de belirlenen kromatogramları 4-epi-tetrasiklin



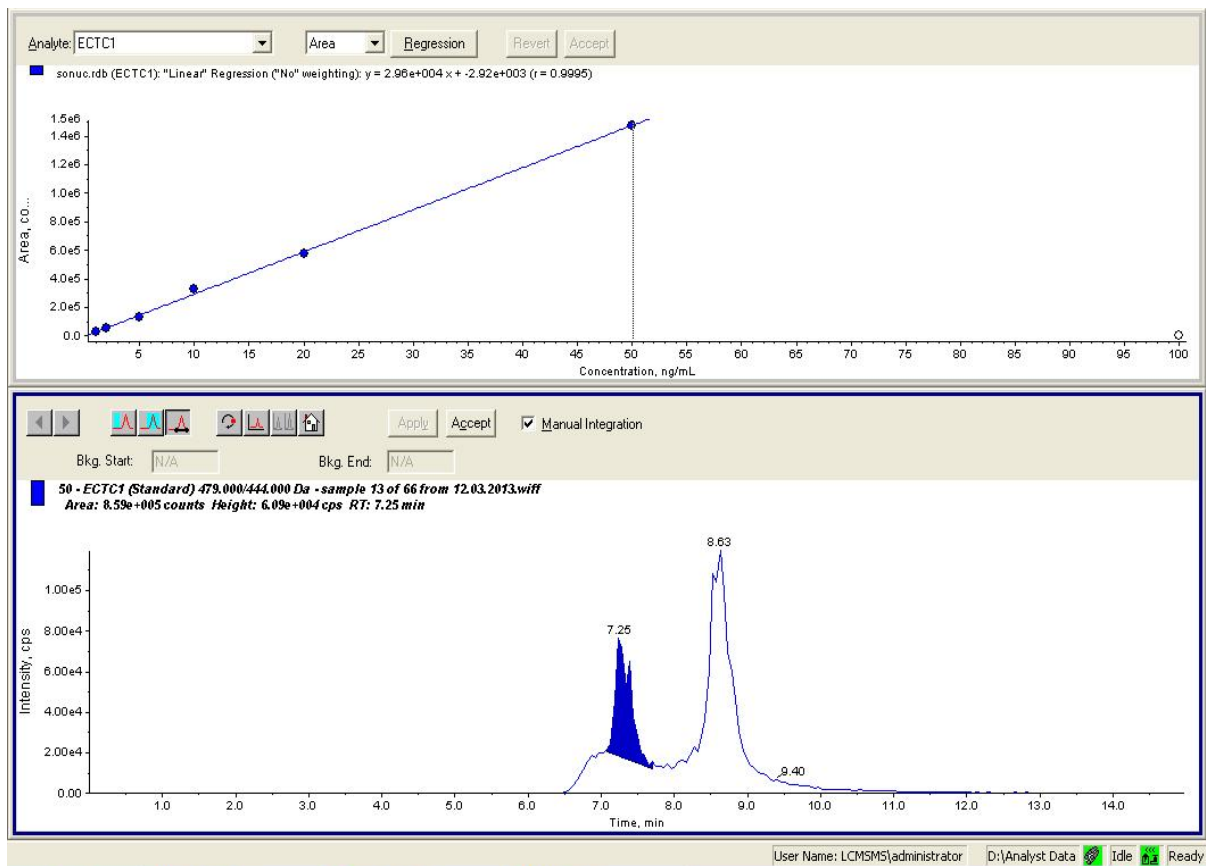
4-epi-anhidrotetrasiklin



β-apo-oksitetrasiklin



4-epi-klortetrasiklin



ÖZGEÇMİŞ

1989 Elazığ doğumluyum. İlk ve orta öğretimimi Elazığ'da tamamladım. 2008 yılında Fırat Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümüne girmeye hak kazandım. 2012 yılında lisans eğitimimi tamamladıktan sonra 2012 Eylül ayında Fırat Üniversitesi Çevre Mühendisliği Çevre Bilimleri bilim dalında yüksek lisans eğitimine başladım.