

PROCEEDING BOOKby ISPEC Publishing House/ ISBN: 978-625-7139-05-2

**ATIKSULARDA FARMASÖTİK İLAÇ VE ORGANİK BOYA KİRLİTİCİLERİNİN
GİDERİMİNDE FOTOKATALİTİK BOZUNMA PROSESLERİNİN ETKİSİ: BİR DERLEME
EFFECT OF PHOTOCATALYTIC DEGRADATION PROCESSES IN THE REMOVAL OF
PHARMACEUTICAL DRUG AND ORGANIC DYE POLLUTANTS IN WASTEWATERS: A
REVIEW****Murat KIRANŞAN***Dr. Öğr. Üyesi, *Gümüşhane University, Gümüşhane Vocational School,**Department of Chemistry and Chemical Processing Technologies, 29100, Gümüşhane, Turkey, ORCID NO: 0000-0002-8520-6563***ÖZET**

Çevre kirliliği günümüzde hızlı bir şekilde artmakta ve tüm canlılığı ciddi olarak tehdit etmektedir. Su ve toprak tüm canlılar için önemli yaşam kaynağıdır. İnsan kaynaklı aktivitelerin sonucu olarak ortaya çıkan genel kirleticiler pestisitler, farmasötik atıklar, plastikler, toksik organik bileşikler, tekstil boyar maddeler, inorganik bileşikler, uçucu organik bileşikler gibi kimyasal maddelerdir. Endüstriyel ve fabrika atıklarından kaynaklanan kirletici maddeler arıtılmadan önce su ortamına bırakıldığında, bu toksik kirleticiler ciddi çevre sorunlarına neden olmaktadır. Bundan dolayı, atık suların arıtılması için etkili ve çevre dostu yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Atık su ortamındaki organik kaynaklı kirliliği kontrol altına almak ve azaltmak için çeşitli kimyasal, fiziksel ve biyolojik teknikler bulunmaktadır. Atık suların arıtılmasında kullanılan yöntemler arasında, fotokatalitik degradasyon prosesi atık sulardaki farmasötik ve tekstil boya atıkların zararsız hale getirilmesinde yöntemin basitliği, verimliliği ve kolay kullanımı nedeniyle artan bir şekilde kabul görmektedir. Adsorpsiyon ve fotokatalitik bozunma süreçleri birçok araştırmacı tarafından kabul gören etkili yaklaşımlardır. Fotokatalitik degradasyon prosesleri ekonomik olarak ucuzdur. Mükemmel oksidasyon kabiliyeti, su/atıksu organik boyaların gidermek için uygulanabilir teknoloji, etkili, düşük maliyetli parametreler nedeniyle fotokatalitik bozulmanın önemli avantajları tercih edilmektedir. Fotokatalitik oksidasyon prosesi, elektronun değerlik bandından iletkenlik bandına geçişini ve elektron çiftlerinin üretimini takiben yarı iletken parçacıkların foto-uyarılmasını içeren fotokimyasal reaksiyon mekanizmasıdır. Bu nedenle, foto-uyarılmış katalizör taneciklerinin yüzeyinde veya yakınında hem oksidatif hem de indirgeyici reaksiyonlar meydana gelebilir ve organik kirleticilerin bozulmasına neden olur. Yarı iletken malzemeler ışık enerjisini bant boşluklarından daha fazla emer ve sonuç olarak bu değerlik bandından (VB) elektron (e^-) iletimi iletkenlik bandına (CB) geçerler. Üretilen e^-_{CB} , foto-indirgeme reaksiyonu sırasında O_2 ile reaksiyona girer ve h^+_{VB} , foto-oksidasyon reaksiyonu sırasında ışıkla uyarılan reaktif türler üretmek için H_2O ve/veya OH^- ile reaksiyona girer. Çeşitli yarı iletkenler arasında, ZnO ve TiO_2 özellikle fotokatalitik bozunma işlemlerinde tercih edilen bileşiklerdir. Bu yarı iletkenler yüksek fotokatalitik aktivitelere sahiptir ve çok ucuz ve kararlı bileşiklerdir.

Anahtar kelimeler: Fotokatalitik bozunma, yarıiletken malzemeler, fotoliz, farmasötik atıklar, tekstil boyalar.

ABSTRACT

Environmental pollution is increasing rapidly today and seriously threatens all life. Water and soil is an important source of life for all living things. General pollutants resulting from human activities are chemicals such as pesticides, pharmaceutical waste, plastics, toxic organic compounds, textile dyes, inorganic compounds, volatile organic compounds. When the pollutants from industrial and factory wastes are released into the water environment before they are treated, these toxic pollutants cause serious environmental problems. Therefore, effective and environmentally friendly methods need to be developed for the treatment of wastewater. Various chemical, physical and biological techniques are available to control and reduce organic pollution in the wastewater environment. Among the methods used in the treatment of wastewater, the

photocatalytic degradation process is increasingly accepted due to the simplicity, efficiency and easy use of the method in making harmless pharmaceutical and textile paint wastes in wastewater. Adsorption and photocatalytic degradation processes are effective approaches accepted by many researchers.

Photocatalytic degradation processes are economically inexpensive. Important advantages of photocatalytic degradation are preferred due to its excellent oxidation ability, applicable technology for removing water/wastewater organic dyes, effective, low cost parameters. The photocatalytic oxidation process is a photochemical reaction mechanism involving the transition of the electron from the valence band to the conductivity band and the photo-excitation of the semiconductor particles following the production of the electron pairs. Therefore, both oxidative and reductive reactions can occur on or near the surface of the photostimulated catalyst particles, causing organic pollutants to deteriorate. Semiconductor materials absorb light energy more than band gaps and consequently pass electron (e^-) transmission from this valence band (VB) to the conductivity band (CB). The produced e^-_{CB} reacts with O_2 during the photo-reduction reaction, and h^+_{VB} reacts with H_2O and/or OH^- to produce light-induced reactive species during the photo-oxidation reaction. Among the various semiconductors, ZnO and TiO_2 are particularly preferred compounds in photocatalytic degradation processes. These semiconductors have high photocatalytic activities and are very cheap and stable compounds.

Keywords: Photocatalytic degradation, semiconductor materials, photolysis, pharmaceutical waste, textile dyes.

1. GİRİŞ

Günümüzde, teknolojik ve endüstriyel olarak gelişmiş ülkeler, sivil ya da askeri sektörde yürüttükleri faaliyetlerin sonucu olarak tehlikeli atıkların ıslahı, yeraltı sularındaki kontaminasyon ve havanın kirlenmesi gibi çok ciddi çevresel sorunlar ile karşı karşıyadır. Son yıllarda, tehlikeli atıkların ıslahı ile ilgili sorunlar uluslararası ölçekte birincil problem olarak ön plana çıkmaktadır (Hoffmann vd., 1995; Alp, 2019). Endüstriyelleşmedeki hızlı gelişmeler, kuraklık ve dünya popülasyonundaki büyümenin de etkisinde temiz su kaynaklarının varlığı önemli bir konu haline gelmektedir. Dünya genelinde 4 milyara yakın insanın temiz suya erişiminin bulunmadığı, temiz ve steril suya ulaşamaması nedenlerinden dolayı her yıl milyonlarca insanın öldüğü bildirilmektedir (Chong vd., 2010). İnsan kaynaklı faaliyetlerden doğal su döngüsüne sızan kirliliğin önlenememesinden dolayı, kayıpların yakın gelecekte daha da artacağı bildirilmektedir (Viessman vd., 1998; Alp, 2019).

Günümüzde çok fonksiyonlu türetilmiş endüstriyel ürünler ve yüksek teknoloji endüstrileri kullanılarak sentezlenen materyal sayısında da artış gözlenmektedir (Carlsen vd., 2013). Endüstriyel atık sularındaki zararlı maddelerin günümüzde giderek artması sonucu, araştırmacıları bu konu üzerine yönlendirmiş ve bu alandaki çalışmalar hız kazanmıştır (Akdağ Anıt, 2016; Clarke vd., 1995). Tekstil uygulamalarında, kâğıt ve plastik atıkları, gıda endüstrilerinde kullanılan katkı maddeleri, doğayı kirleten ve sağlığı olumsuz yönde etkileyen organik boyalar ve farmasötik atıklar çevre kirliliğinin önemli sebeplerinden sayılmaktadır (Sanghi vd., 2002). Endüstriyel atıkların, su ortamındaki zararlarının önlenmesi için, biyolojik ve kimyasal arıtma, elektrokimyasal yöntemler, koagülasyon, filtrasyon, flokülasyon, adsorpsiyon ve kimyasal oksidasyon yöntemlerine başvurulabilir. Bu prosesler arasında en çok tercih edilen ise yüksek verimliliğe sahip olması ve kullanım kolaylığı açısından adsorpsiyondur (Walker vd., 2003). Bu proseslere alternatif olarak daha yüksek verimlilik sağlayan ve daha düşük enerji tüketimini destekleyen ileri oksidasyon prosesleri (Advanced Oxidation Processes -AOPs) tercih edilmektedir. İleri oksidasyon prosesleri (AOPs), hidroksil radikalleri ($\bullet OH$) gibi oldukça reaktif türlerin ve organik kirleticilerin reaksiyonuna dayanan bir oksidasyon yöntemidir (Akdağ Anıt, 2016).

Günümüzde organik kirleticileri doğrudan CO_2 , H_2O ve mineraller gibi, zararsız maddelere dönüşmesini sağlayan ileri oksidasyon proseslerine en çarpıcı yöntem olarak fotokatalitik degradasyon prosesleri örnek verilebilir. (Kıranşan, 2015). Fotokatalizör, fotolitik reaksiyonu hızlandıran bir katalizördür. Foto reaksiyon ise UV ışınlarının etkisiyle aktif hale gelen oksidasyon, yani yanma reaksiyonuna verilen genel isimdir. Işık ortamında, foto katalizörler zararlı organik kimyasal maddeleri (tekstil boyaları ve farmasötik atıklar vb.) karbondioksit ve su olarak ayrıştırıp zararlı bileşikleri uzaklaştırabilir (Kıranşan, 2015; Esen 2011). Tanecik boyutundaki azalma aynı zamanda yüzeylerin ve dolayısıyla yüzeyde gerçekleşen adsorpsiyonun artmasına neden olacağından, arayüz yük taşıyıcıların transfer hızındaki artıştan dolayı etkin bir fotokatalitik aktiviteye sahip olacaktır (Kıranşan, 2015; Esen, 2011). Bu yöntem, UV ışığı kullanılarak aktif hale getirilmiş bir yarı iletken ile atık sularındaki zararlı maddelerin buldukları ortamda parçalanarak zararsız ürünlere (su, karbon

dioksit, mineral tuzlar) dönüşmesini içermektedir (Esen, 2011). Fotokatalizörler, fotokimyasal reaksiyonları gerçekleştirmek için dışarıdan verilen ısı enerjisine ihtiyaç duymazlar, ayrıca bu reaksiyonlar birçok farklı reaktiflerin indirgeme ve oksitlenme tepkimelerini gerçekleştirdiği için de oldukça önemlidir (Akdağ Anıt, 2016).

2. MATERYAL VE YÖNTEM

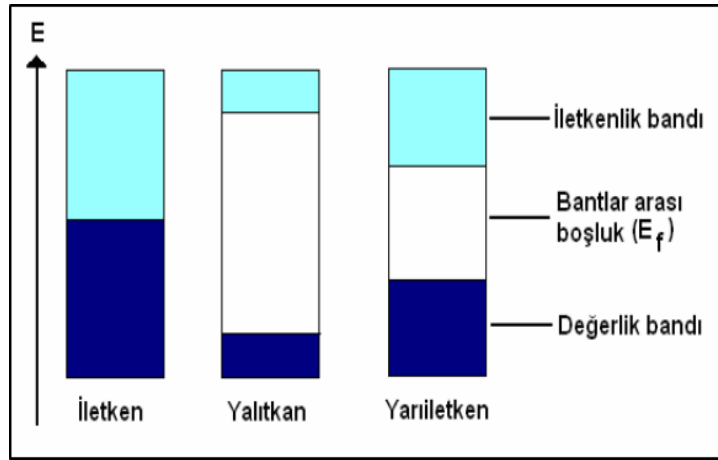
2.1. Fotokatalitik Oksidasyon Prosesleri

Atık sularda bulunan zararlı organik maddelerin (tekstil boya ve farmasötik atıklar) fotokatalizörler desteği ile zararsız ürünlere dönüştürülmesine ilişkin yapılan çalışmaların çoğunda, fotokatalitik aktivitenin sağlanması için UV ışınları kullanılmaktadır. Işın etkisi ile fotokatalitik aktivite gösterecek olan maddenin elektronları uyarılmaktadır (Kıranşan, 2015; Esen, 2011).

Valans bantları (Değerlik bandı) ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı, bant aralığıdır. Bant aralığına bağlı olarak malzemeler 3 kısımda incelenirler (Ameta vd., 2018; Çakır, 2019).

- Metal veya iletken: Bant aralığı < 1.0 eV
- Yarı iletken: Bant aralığı $< 1.5-3.0$ eV
- Yalıtkan: Bant aralığı > 5.0 eV

Şekil 1.de görülebileceği gibi iletken maddelerde iletkenlik bandı ile valans bandı birbirine bitişikken, yalıtkan maddelerde iki bant arasında oldukça büyük bir enerji farkı vardır. Yarı iletken maddelerde bant aralığındaki enerji farkı, iletkenlerden daha fazla yalıtkanlardan ise daha azdır (Çakır, 2019). Yarı iletkenlerde elektronun bir banttan diğerine geçmesi termal, elektriksel veya ışık gibi bir dış etken varlığında gerçekleşir ve bu dış etken ışık ise bu maddelere fotokatalizör ismi verilir (Çakıroğlu, 2011; Çakır, 2019).



Şekil 1. İletken, yalıtkan ve yarı iletken için bant enerji seviyeleri (Sayılkan, 2007; Kıranşan, 2015)

Elektriksel iletkenlik, atomun değerlik bandında bulunan elektronun iletkenlik bandına geçmesi sonucu oluşur. İletken maddelerde bu iki bant aralığı birbirine çok yakın durumda iken, yalıtkan maddelerde ise, iki bant aralığındaki boşluk oldukça büyüktür. (Cao vd., 1999). Elektronun aşması gereken bant boşluk enerjisinden dolayı, elektronların bir banttan diğerine geçmesi oldukça zorlanmış koşullar gerektirmektedir. Yarı iletken malzemelerde bu bant aralığı yalıtkanlara göre daha azdır. Elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesi termal, elektriksel veya ışık gibi bir dış etken sayesinde gerçekleşir (Esen, 2011; Kıranşan, 2015).

Fotokatalizör maddelerde, yarı iletken materyal olarak metal oksitler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Eğer, $h\nu$ enerjili bir foton ($h\nu = E_b$ veya $h\nu > E_b$) yarı iletken tarafından soğurulursa, değerlik bandında bulunan elektronlar, iletkenlik bandına geçerek yarı iletken uyarılır (Esen 2011; Kıranşan, 2015). Yarı iletken malzemelerin uyarılması sonucunda, değerlik bandında pozitif elektron boşluğu (h_{DB}^+) oluşurken, iletkenlik bandında da elektron yoğunluğu (e_{IB}^-) oluşur. Elektron boşlukları ve uyarılan elektronlar birlikte, redoks reaksiyonlarında yer alırlar (Cao vd. 1999; Esen, 2011). Bunlar genellikle e_{IB}^-/h_{DB}^+ (elektron/başlık) çifti

olarak ifade edilir ve gösterdikleri redoks reaksiyonları sayesinde, yarı iletken malzemenin fotokatalitik aktivitesinde son derece önemlidir. (Yeung vd., 2003).

2.2. Yarı iletken fotokatalizörler

Fotokatalizör malzemeler, ışık reaksiyona girdiğinde aktif hale geçerek, kuvvetli yükseltgen ve/veya indirgen aktif yüzeyler oluşturan bir yarı iletken malzeme olarak tarif edilebilir. İdeal bir fotokatalizör; kimyasallardan, dış etkilerden etkilenmemeli, görünür ışık veya yakın ultraviyole ışınları ile etkileşebilmeli, maliyeti ucuz olmalı, kolay sentezlenebilmeli, toksik olmamalı, yüksek fotoaktiviteye sahip olmalı ve oldukça geniş yüzey alanı ve nano boyutta kristal yapısına sahip olmalıdır (Sayılkan, 2007; Kondarides vd., 2013). Eğer bu özelliklerden herhangi birini içermiyorsa ideal bir fotokatalizör materyalden bahsetmek oldukça zordur. Reaksiyon ortamı açısından fotokatalizörler, homojen ve heterojen sistemler olarak sınıflandırılırlar (Sayılkan, 2007). Homojen fotokatalizör sistemlerinde reaksiyon tek fazda gerçekleşirken, heterojen fotokatalizör sistemlerinde, fotokatalizör yüzeyinde ve ara yüzeyde gerçekleşir (Kondarides vd., 2013; Kıranşan, 2015).

Araştırılan yarı iletkenlerin sadece bir kısmı etkili fotokatalizör olarak kabul edilebilirler, çünkü çoğu durumda optik ve elektronik özellikleri yarı iletkenliğin tüm özelliklerini karşılamaz. TiO_2 , WO_3 , $SrTiO_3$, ZnO ve ZnS gibi geniş bant aralığına sahip n-tipi yarı iletkenler genellikle etkili fotokatalizörlerdir, bunun nedeni iletkenlik ve valans bantlarında yeterince yüksek redüksiyon ve oksidasyon potansiyelleri sağlarlar (Pfitzner vd., 2013; Kondarides vd., 2013). Fotokatalizörlerin, ortak dezavantajı, güneş uygulamaları için onları daha az verimli hale getiren yüksek enerji girişi gereksinimidir. Bu soruna rağmen, metal oksit yarı iletkenleri, foto korozyona dirençleri nedeniyle diğer malzemelerden daha fazla yarar sağlamışlardır (Pfitzner vd., 2013).

Ticari olarak temin edilebilen ve literatürde fotokatalizör olarak araştırmalara konu olan TiO_2 , ZnO , ZnS , CdS , Fe_2O_3 , WO_3 , vb. gibi birçok yarı iletken malzeme vardır. Tablo 1.de, fotokatalizör olarak yaygın kullanılan yarı iletkenlerin, bant aralığı enerjilerini ve literatürde bildirilen eşik dalga boyları listelenmiştir (Chen vd., 2008; Çakır, 2019).

Tablo 1. Bazı yarı iletkenlerin bant aralığı enerjileri ve eşik dalga boyları (Çakır, 2019).

Yarı iletken	Bant aralığı (eV)	Dalga boyu (nm)
ZnS	3.6	335
ZnO	3.2	388
TiO_2	3.0-3.2	413-388
CdS	2.4	516
Fe_2O_3	2.3	539
WO_3	2.8	443

2.3. Fotokatalizör Materyallerin Fotokatalitik Oksidasyon Reaksiyonları

Bir fotokatalizör istenilen dalga boyunda ışığa maruz kaldığında, fotonların enerjisi valans banttaki elektronlar (e^-) iletkenlik bandına geçer. Bu süreçte valans bantta bir enerji boşluğu (h^+) oluşur. Bu yük ayrılmasının meydana gelmesi, fotokatalitik reaksiyonun ilk önemli adımlarından biridir. Ve eşitlik (1) ile gösterilir.



Oluşan bu elektron ve boşluk çiftleri, eşitlik (2)'deki gibi tekrar birleşerek enerjisi ısı olarak ortama verirler.



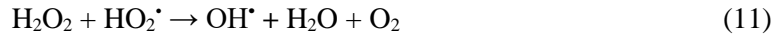
Bilindiği üzere yarı iletkenlerin yüzeyleri su ile temas ettiklerinde hidroksil iyonları oluşur ve ışıma devam ettiği sürece oluşan boşluklar fotokatalizör yüzeyine doğru, elektronlar da partikülün iç yüzeyine doğru ilerlemektedirler. Böylece elektron/boşluk çiftinin tekrar birleşerek aktivitelerini kaybetme riski ortadan kalkmış olur. Yarı iletken yüzeyindeki fotokatalitik ve fotokimyasal reaksiyonlar sonucu eşitlik (3-4) deki gibi hidroksil radikalleri (OH^\bullet) oluşur (Çakır, 2019).



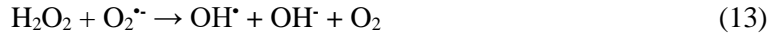
Oksidasyon reaksiyonlarının kararlı bir halde devam edebilmesi için, bir taraftan da elektronların harcandığı reaksiyonların gerçekleşmesi gerekmektedir (Çakır, 2019). Oksijen fotokatalitik sistemlerde elektron alıcısı olarak kullanılmaktadır. Yarı iletken malzemenin yüzeyinde iletim bandındaki elektronlar ile ortamdaki oksijen süperoksit iyon radikali ($O_2^{\cdot-}$) vermek üzere reaksiyona girerler (Çakır, 2019).



Süperoksit iyon radikali de su ile reaksiyona girer ve çözelti ortamında $O_2^{\cdot-}$, HO_2^{\cdot} , HO_2^- , O_2 ve H_2O_2 gibi moleküller oluşur (Çakır, 2019).



Oluşan hidrojen peroksit daha sonra OH^{\cdot} radikali oluşturmak üzere eşitlik (12) ve (13) deki reaksiyonlara girerler (Çakır, 2019).



Kirleticilerin fotokatalitik oksidasyonu esasen, yüksek reaktif özelliklere sahip hidroksil radikalleri aracılığıyla gerçekleşmektedir (Jonsson vd., 2018).

3. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

3.1. Tekstil Organik Boya Atıklarının Kirliliği

Tekstil boyalarının emisyonu ile ilgili su kirliliği tüm dünyada çevresel bir sorun olmaya devam etmektedir. Bu işlenmemiş tekstil boya atıkları, çevre ve insan sağlığına zarar verebilen Cr, As, Cu ve Zn dahil eser metaller içeren çok sayıda boya, kimyasal, organik ve inorganik bileşik içerir (Huo vd., 2010). Boya üretim işlemlerinde, boyaların yoğun uygulaması endüstriyel atık suların kirlenmesinin temel nedenidir. (Ghaly vd., 2014). Boyama işlemleri sırasında, bu boyaların bir kısmı, alkali boya banyosunda ve boya hidrolizi nedeniyle, kumaşlara sabitlenmemiş ve çevreye salınmış olarak kalırlar (Chequer vd., 2013).

Günümüzde, 100.000'den fazla ticari olarak temin edilebilen tekstil boyası mevcuttur. Tekstil boyalarının % 90'ının kumaşlara uygulandığı, kalan kısmın ise deri, kağıt, plastik ve kimya endüstrilerinde uygulandığı tahmin edilmektedir (Suresh vd., 2014). Boya kontamine atık sularının doğal su kaynaklarına dökülmesi, kalıcı boyalar ve bunların çevreye zararlı olan bozulma ara ürünleri nedeniyle istenmeyen bir durumdur (Vinu vd., 2009). Suda bir ppm'den daha az boyar maddelerin bulunması yüksek derecede renkli elementler üretebilir bu sorun, güneş ışığının suya nüfuz etmesini engelleyerek su bitkilerinin fotosentetik işlevini olumsuz ölçüde etkilemiştir (Akpan vd., 2009). Benzidin, naftalin ve diğer aromatik ara bileşikler dahil olmak üzere kanserojen ara ürünler oluşturan bu inatçı ve degradasyonu zor olan boyaların, uzun süreli parçalanmaları sonucu flora, fauna ve insan sağlığını etkileyebilecek toksik, kanserojen, genotoksik ve mutajenik olduğu iddia edilmektedir (Holkar vd., 2016).

Kalsinasyona uğratılmış bazı nanokompozitlerin fotokatalitik degradasyon uygulamaları sonucu, ana model kirletici olarak çok çeşitli tekstil organik boyalar kullanılarak incelenmiştir. Literatüre göre, kalsinasyon sıcaklığı, katalizör miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu gibi çeşitli çalışma parametreleri de incelenmiştir. Boya giderim çalışma koşulları ile uygulamaya ilişkin detaylar Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Boya kirleticilerinin fotokatalitik degradasyonu için farklı nanokompozitlerin uygulamaları.

Boya Kirleticileri	Katalizörler	Giderim Verimi (%)	Fotokatalizör Ağırlığı (g)	Çözelti Derişimi (mg L ⁻¹)	Çözelti Hacmi (mL)	Degradasyon Süresi (dak.)	Işınlama Kaynağı	Kaynaklar
Methylene Blue	TiO ₂ /VA	100.0	0.003	20.0	800	30	UV light	(Esparza vd., 2010)
Methylene Blue	N-TiO ₂ /FACs	58.0	1.800	20.0	600	540	Visible light	(Li vd., 2013)
Methylene Blue	BiVO ₄ /FACs	90.0	0.200	10.0	50	300	Visible light	(Zhang vd., 2013)
Methylene Blue	ZnO-FAPs	100.0	0.015	10.0	30	120	UV light	(Kim vd., 2014)
Methyl Orange	BiVO ₄ /FACs	82.0	0.200	10.0	50	120	Visible light	(Sun vd., 2013)
Methyl Orange	TiO ₂ -FA	69.5	0.200	3.27	200	160	UV light	(Okte vd., 2014)
Methyl Orange	C-TiO ₂ /FAS	99.0	0.10	20	30	90	Visible light	(An vd., 2018)
Rhodamine B	AgCl-TiO ₂ /FACs	95.0	0.210	12.5	100	180	Visible light	(Huo vd., 2010)
Acid Red 1	Co/LFA	99.0	1.0	10.0	200	60	UV light	(Giribabu vd., 2016)
Congo Red	Ni ₂ O ₃ /MCM-48	80.7	0.020	5.0	100	180	Visible light	(Shaban vd., 2017)
Indigo Carmine	GR/FAG	90.2	0.100	10.0	100	90	UV light	(Zhang vd., 2018)

Yarı iletken malzemeler kullanan heterojen fotokataliz prosesleri, atık su arıtma işleminde çeşitli organik ve inorganik kirleticilerin giderilmesinde yaygın olarak uygulanmaktadır. Fotokatalitik degradasyon sürecini güçlendirmek için son yıllarda bazı araştırmacılar tarafından sono fotokataliz ve elektrokimyasal destekli fotokataliz prosesleri uygulanmaktadır. Bir sonofotokatalitik proses arıtma işleminde ultrasonik ses, sonokatalizdeki ana bileşen hidroksil radikallerinin oluşumunu arttırmak ve aynı zamanda suyun yapısındaki organik ve inorganik kirleticilerinin bozunma verimliliğini arttırmak için kullanılır (Saravanan vd., 2017).

3.2. Farmasötik İlaç Atıklarının Kirliliği

Farmasötik ilaç atıkları, kişisel bakım ürünleri, kişisel sağlık ilaçlar, kozmetik ürünler (kozmetik, koku, sabun, losyon, diş macunları ve güneşten koruyucular) ve tarım ticareti (veteriner ilaçları) ürünler büyük bir kimyasal grup içerir. Bu bileşikler insan vücudundan atılır veya doğrudan kanalizasyon sistemine atılır.

Bu nedenle, her yıl çok miktarda atık sulara farmasötik ilaç atıkları, kişisel bakım ürünleri dağıtılır. Pek çok farmasötik ilaç atıkları biyolojik bozunmaya karşı kararlı olduğu için, geleneksel atıksu arıtma tesislerinden (% 30-90 verimlilik) geçerken sadece kısmen elimine edilirler (Pietrogrande vd., 2007). İlaçlar evlerde, hastaneler ya da klinik merkezleri gibi sağlık merkezlerinde ya lokal olarak (solunum veya deri yoluyla) ya dahili olarak (ağız yoluyla), veya deri üzerinden (enjeksiyon veya infüzyon yoluyla) uygulanmak suretiyle alınırlar. Farmasötik bileşiklerin vücuda alınmasından sonra ilaç molekülleri adsorplanır, dağıtılır, metabolizmaya katılır ve son olarak vücuttan dışarı atılır. Modern ilaçların çoğu karaciğer ve böbrekte metabolizmaya katıldıktan sonra istenilen farmakolojik etkiyi gösterecek şekilde dizayn edilmişlerdir.

Farmasötik ilaç atıkları, kirletici ortamında µg/L'ye ulaşan konsantrasyonlarında tespit edildiğinden, birçok ülkedeki insanlar, diğer canlı organizmalar ve ekosistem üzerindeki olumsuz sağlık etkileri hakkında endişe duymaktadır (Ashton vd., 2004; Calamari vd., 2003). Tablo 3. de farmasötik ilaç atıklarının sulu ortamda metal/metal olmayan katkılı TiO₂ nanokompozit malzemelerin katalizör eşliğinde fotokatalitik bozunmasını göstermektedir. Ofloksasin (Kundu vd., 2014), ibuprofen (Bhatia vd., 2016), karbendazim, propiconazole (Kaur vd., 2016) ve acephate (Zhang vd., 2015) gibi farmasötik ilaç atıkları kullanılmıştır.

Tablo 3. Farmasötik ilaç atıklarının sulu ortamda metal/metal olmayan katkılı TiO₂ nanokompozit malzemelerin eşliğinde fotokatalitik bozunmalarının uygulamaları.

TiO ₂ Katkılı Nanomalzeme	Farmasötik Kirleticiler	İlaç Konsantrasyonları	Degradation Time (min)	Fotokatalizör Performansı (%)	Kaynaklar
Ni-TiO ₂	Ofloksasin	25 mg L ⁻¹	180	70	Kundu vd., 2014
Bi-TiO ₂	İbuprofen	25 mg L ⁻¹	360	89	Bhatia vd., 2016
Ni-TiO ₂	İbuprofen	25 mg L ⁻¹	360	78	Bhatia vd., 2016
Fe-TiO ₂	Karbendazim	8 mg L ⁻¹	300	98	Kaur vd., 2016
Fe-TiO ₂	Propiconazole	25 mg L ⁻¹	300	90	Kaur vd., 2016
N-TiO ₂	Acephate	8x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	120	84	Zhang vd., 2015

Su atıkları ortamlarında bulunduğu gibi, hazır sularda da ilaçların sıklıkla bulunmasının çevre ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz ve zararlı etkisi gittikçe artan tepkilere neden olmuştur. İlaç kirliliğinden kaynaklanan olumsuz etkilerin bazıları sucul zehirlenme, patojenik bakterilerde gelişim direnci, gen zehirlenmesi ve vücut fonksiyonlarının bozulması şeklinde sayılabilir (Arcand-Hoy vd., 1998; Kümmerer, 2004). Bu olumsuz etkiler farmasötik bileşiklerin ve diğer yollarla insan vücuduna giren kimyasal bileşiklerin tüketilen içme sularındaki varlığı bir diğer halk sağlığı sorunudur. Çünkü suyun vücut metabolizmasına girerek bu bileşiklerin karışımlarının uzun süreli alımının potansiyel kronik sağlık etkileri hakkında çok az şey bilinmektedir (Stackelberg vd., 2004). Bu nedenle, hastane ve evsel atık sular gibi kaynakların alıcı ortamlara verilmeden önce içerdiği diğer öncelikli kirleticilerle birlikte ilaç bileşiklerinin etkin şekilde uzaklaştırılması çevre bilimleri ve mühendislikte gittikçe önemi artan bir konu haline gelmiştir.

4. TARTIŞMA SONUÇ VE ÖNERİLER

Sonuç olarak, metal oksit katkılı farklı nanokompozitlerin fotokatalizör alanındaki kullanım ve uygulamalarının evrimi sonucu, tekstil organik boyaların ve farmasötik atıkların arıtma işlemleri üstün iyileştirme ve sürdürülebilir su kirliliği kontrolüne yol açan canlı ve güçlü bir teknolojiyi temsil etmektedir. Bahsedilen zorlukların ortasında, metal oksit katkılı farklı nanokompozitlerin yeniliği, düşük maliyet ve düşük yoğunluk gibi favori özellikleri sayesinde çevre teknolojileri alanında büyük bir devrim başlattı. Sonuçta, bu araştırma alanını genişletmek, nanokompozitlerin performansını artırmak ve geniş ölçekli uygulamasını genişletmek için çok daha fazla özveri çalışması ve daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır. Ek olarak, malzeme bilimi, kimya ve nanoteknoloji mühendisliği arasındaki disiplinler arası işbirliğinin, su kirletici tekstil organik boyaların ve farmasötik atıkların arıtımı için metal oksit katkılı farklı nanokompozitlerin sentezi, rejenerasyonu ve uygulaması hakkında kapsamlı bir anlayış sağlaması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

1. Akpan, U.G., Hameed, B.H., (2009), "Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review", J. Hazard Mater., 170: 520-529.
2. Akdağ Anıt, C. (2016), "TiO₂ bazlı gözenekli mikrokürelerin yeni fotokatalitik proses uygulamaları", Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanoteknoloji ve Nanotıp Ana bilimdalı, Ankara.
3. Alp, E. (2019), "Nano-fotokatalitik malzeme üretimi, karakterizasyonu ve fotokatalitik performans incelemesi", Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
4. Ameta, R., Solanki, M.S., Benjamin, S., Ameta, S.C., (2018), "Chapter 6 - Photocatalysis". In: Ameta S., Ameta, K., Editors, "Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment", Academic Press.
5. An, N., Ma, Y., Liu, J., Ma, H., Yang, J., Zhang, Q., (2018), "Enhanced visible-light photocatalytic oxidation capability of carbon-doped TiO₂ via coupling with fly ash", Chin. J. Catal. 39: 1890-1900.

6. Ashton, D., Hilton, M., Thomas, K.V., (2004), "Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom", *Science of the Total Environment.*, 333: 167-184.
7. Arcand-Hoy, L.D., Nimrod, A.C. and Benson, W.H., (1998), "Endocrine-Modulating Substances in the Environment: Estrogenic Effects of Pharmaceutical Products", *International Journal of Toxicology.*, 17(2): 139-158.
8. Bhatia, V., Dhir, A., (2016), "Transition metal doped TiO₂ mediated photocatalytic degradation of anti-inflammatory drug under solar irradiations", *J. Environ. Chem. Eng.*, 4: 1267-1273.
9. Calamari, D., Zuccato, E., Castiglioni, S., Bagnati, R., Fanelli, R., (2003), "Strategic survey of therapeutic drugs in the rivers Po and Lambro in northern Italy", *Environmental Science & Technology.*, 37: 1241-1248.
10. Cao, L., Huang, A., Spiess, F.J. ve Suib, S.L., (1999), "Gas-phase oxidation of 1-butene using nanoscale TiO₂ photocatalysts", *Journal of Catalysis.*, 188: 48.
11. Carlsen, L., Bruggemann, R., ve Sailaukhanuly, Y. (2013), "Application of selected partial order tools to analyze fate and toxicity indicators of environmentally hazardous chemicals," *Ecological indicators.*, 29: 191-202.
12. Chen, D., Sivakumar, M., Ray, A.K., (2008), "Heterogeneous Photocatalysis in Environmental Remediation", *Dev. Chem. Eng. Miner. Process*, 8(5/6): 505-550.
13. Chequer, F.M.D., De Oliveira, G.A.R., Ferraz, E.R.A., Cardoso, J.C., Zanoni, M.V.B., De Oliveira, D.P., (2013), "Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact", *Eco- Friendly Textile Dyeing and Finishing.*, InTech.
14. Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W. ve Saint, C. (2010), "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review", *Water Research*, 44(10): 2997-3027.
15. Clarke, E. ve Steinle, D, (1995), "Health and environmental safety aspects of organic colorants," *Review of Progress in Coloration and Related Topics.*, 25(1): 1-5.
16. Çakıroğlu, E., (2011), "Titanyum dioksit esaslı (TiO₂) fotokatalizör kullanılarak toksik madde içerikli atık suların detoksifikasyonu", *Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.*
17. Çakır, T., (2019), "Fotokatalitik prosesler ile sulu çözeltilerden 6 değerlikli krom giderimi", *Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.*
18. Esen, B., (2011), "Hidrotermal yöntemle sentezlenen nano metal oksitlerin fotokatalitik özelliklerinin incelenmesi", *Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.*
19. Esparza, P., Borges, M.E., Diaz, L., Alvarez-Galvan, M.C., Fierro, J.L.G., (2010), "Photodegradation of dye pollutants using new nanostructured titania supported on volcanic ashes", *Appl. Catal. Gen.*, 388: 7-14.
20. Ghaly, A., Ananthashankar, R., Alhattab, M., Ramakrishnan, V., (2014), "Production, characterization and treatment of textile effluents: a critical review", *J. Chem. Eng. Process Technol.*, 5: 1-19.
21. Giribabu, P.V.S., Swaminathan, G., (2016), "Synergetic degradation of reactive dye Acid Red 1 by cobalt-doped lignite fly ash", *Desal. Water Treat.*, 57: 16955–16962.
22. Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., Bahnemann, D.W., (1995), "Environmental applications of semiconductor photocatalysis", *Chemical Reviews.*, 95(1): 69-96.
23. Holkar, C.R., Jadhav, A.J., Pinjari, D.V., Mahamuni, N.M., Pandit, A.B., (2016), "A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches", *J. Environ. Manag.*, 182: 351-366.
24. Huo, P., Yan, Y., Li, S., Li, H., Huang, W., (2010), "Floating photocatalysts of fly-ash cenospheres supported AgCl/TiO₂ films with enhanced Rhodamine B photodecomposition activity", *Desalination.*, 256: 196–200.
25. Huo, P., Yan, Y., Li, S., Li, H., Huang, W., Chen, S., Zhang, X., (2010), "H₂O₂ modified surface of TiO₂/fly-ash cenospheres and enhanced photocatalytic activity on methylene blue", *Desalination.*, 263: 258–263.

26. Jonsson M., “(2018), Roles of the Active Species Generated during Photocatalysis”. In: Ghosh S., Editor, Visible Light-Active Photocatalysis, JohnWiley&Sons.
27. Kaur, T., Sraw, A., Toor, A.P., Wanchoo, R.K., (2016), “Utilization of solar energy for the degradation of carbendazim and propiconazole by Fe doped TiO₂”, Sol. Energy., 125: 65-76.
28. Kıranşan, M., (2015), “ZnO/montmorillonit nanokompozitin sentezi ve bazı organik kirleticilerin fotokatalitik-ozonlama prosesi ile gideriminde kullanım etkinliğinin incelenmesi”, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, Türkiye.
29. Kim, H.J., Kim, C.S., (2014), “Synthesis and characterization of ZnO/fly ash composite with highly photocatalytic activity using a hydrothermal process”, Digest J. Nanomater. Biostruct., 9: 997-1006.
30. Kondarides, D.I., Verykios, X.E., (2013), “Ch 15: Photocatalytic Production of Renewable Hydrogen”. In: Triantafyllidis K. S., Lappas A. A., Stöcker M., Editors, "The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals", Elsevier.
31. Kundu, P., Kaur, A., Mehta, S., Kansal, S., (2014), “Removal of ofloxacin from aqueous phase using Ni-doped TiO₂ nanoparticles under solar irradiation”, J. Nanosci. Nanotechnol., 14: 6991–6995.
32. Kümmerer, K., (2004), “Resistance in the environment”, Journal of Antimicrobial Chemotherapy., 54 (2): 311-320.
33. Li, C., Wang, B., Cui, H., Zhai, J., Li, Q., (2013), “Preparation and characterization of buoyant nitrogen-doped TiO₂ composites supported by fly ash cenospheres for photocatalytic applications”, J. Mater. Sci. Technol., 29: 835-840.
34. Okte, A.N., Karamanis, D., Tuncel, D., (2014), “Dual functionality of TiO₂-flyash nanocomposites: water vapor adsorption and photocatalysis, Catal. Today 230: 205-213.
35. Pfitzner, A., Dankesreiter, S., Eisenhofer, A., Cherevatskaya, M., (2013), “Heterogeneous semiconductor photocatalysis”. In: König B., Editor, “Chemical Photocatalysis”, De Gruyter.
36. Pietrogrande, M.C. ve Basaglia, G., (2007), “GC-MS analytical methods for the determination of personal-care products in water matrices”. Trends in Analytical Chemistry., 26: 1086-1094.
37. Sanghi, R., Bhattacharya, B., Singh, V., (2002), “Cassia angustifolia seed gum as an effective natural coagulant for decolourisation of dye solutions,” Green Chemistry”, 4(3): 252-254.
38. Sayılkan, F., (2007), “Nano-TiO₂ fotokatalizör sentezi ve fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesi. Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
39. Shaban, M., Abukhadra, M.R., Hamd, A., Amin, R.R., Abdel Khalek, A., (2017), “Photocatalytic removal of Congo Red dye using MCM-48/Ni₂O₃ composite synthesized based on silica gel extracted from rice husk ash; fabrication and application”, J. Environ. Manag., 204:189-199.
40. Suresh, S., (2014), “Treatment of textile dye containing effluents”, Curr. Environ. Eng., 1: 162-184.
41. Sun, Y.X. ve Zhang, J., (2013), “Photocatalytic Degradation of Methyl Orange and Phenol by BiVO₄-Loaded Fly Ash Cenospheres (FACs) Composite”, Advanced Materials Research, Trans Tech Publ. 471-475.
42. Stackelberg, P.E., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D., Henderson, A.K. Reissman, D.B., (2004), “Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant”. Science of The Total Environment., 329(1-3): 99-113.
43. Viessman, W., Hammer, M.J., Perez, E.M., Chadik, P.A., (1998), “Water supply and pollution control”.
44. Vinu, R. ve Madras, G., (2009), “Kinetics of sonophotocatalytic degradation of anionic dyes with nano-TiO₂”, Environ. Sci. Technol., 43: 473–479.
45. Walker, G., Hansen, L., Hanna, J.A., Allen, S., (2003), “Kinetics of a reactive dye adsorption onto dolomitic sorbents”, Water Research., 37(9): 2081-2089.
46. Yeung, K.L., Yau, S.T., Maria, A.J., Coronado, J.M., Soria, J., Yue, P.L., (2003), “The influence of surface properties on the photocatalytic activity of nanostructured TiO₂”, Journal of Catalysis., 219: 107-116.

47. Zhang, J., Cui, H., Wang, B., Li, C., Zhai, J., Li, Q., (2013), “Fly ash cenospheres supported visible-light-driven BiVO₄ photocatalyst: synthesis, characterization and photocatalytic application”, Chem. Eng. J., 223: 737-746.
48. Zhang, Y.J., He, P.Y., Zhang, Y.X., Chen, H., (2018), “A novel electroconductive graphene/fly ash-based geopolymer composite and its photocatalytic performance”, Chem. Eng. J., 334: 2459-2466.
49. Zhang, X., Zhou, J., Gu, Y., Fan, D., (2015), “Visible-light photocatalytic activity of N-doped TiO₂ nanotube arrays on acephate degradation”, J. Nanomater., 1-6.