

**FOTOKATALİTİK KAPLAMA YAPILAN
REAKTÖR İLE DİELEKTRİK BARIYER
DEŞARJI YAPILARAK SULARDAN
DİKLOFENAK GİDERİMİ**

Tugba DOĞAN
Yüksek Lisans Tezi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Ocak, 2017

**FOTOKATALİTİK KAPLAMA YAPILAN REAKTÖR
İLE DİELEKTRİK BARIYER DEŞARJI YAPILARAK
SULARDAN DİKLOFENAK GİDERİMİ**

TUGBA DOĞAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali Savaş Koparal

Eskişehir

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Ocak, 2017

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Tugba DOĞAN'ın " Fotokatalitik Kaplama Yapılan Reaktör ile Dielektrik Bariyer Deşarjı Yapılarak Sulardan Diklofenak Giderimi " başlıklı tezi 05/01/2017 tarihinde jüri tarafından değerlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Ünvan-Adı Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı): Prof. Dr. Ali Savaş KOPARAL

.....

Üye : Yard. Doç. Dr. Filiz BAYRAKÇI KAREL

.....

Üye : Doç. Dr. Belgin KARABACAĞLU

.....

.....

Enstitü Müdürü

**FOTOKATALİTİK KAPLAMA YAPILAN
REAKTÖR İLE DİELEKTRİK BARİYER
DEŞARJI YAPILARAK SULARDAN
DİKLOFENAK GİDERİMİ**

TUGBA DOĞAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali Savaş Koparal

Eskişehir

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Ocak, 2017

ÖZET

FOTOKATALİTİK KAPLAMA YAPILAN REAKTÖR İLE DİELEKTRİK BARIYER DEŞARJ YAPILARAK SULARDAN DİKLOFENAK GİDERİMİ

Tugba DOĞAN

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Danışman: Prof. Dr. Ali Savaş Koparal

Ocak 2017, 82 Sayfa

Atık sularda sıklıkla tayin edilen diklofenak, en yaygın kullanılan non-steroid anti-flamatuar ilaçlardan bir tanesidir. Bu çalışmada, seçilen kirleticinin sulardan giderimi ve giderim veriminin artırılması için ileri oksidasyon tekniği uygulanarak uygun metotlar aranmıştır. Dielektrik Bariyer Deşarj (DBD) reaktörünün içinde bulunan alüminyum elektrot TiO_2 ile kaplanarak fotokatalitik etkinin giderim verimini artırması hedeflenmiştir. Yapılan çalışmalarda, laboratuvar ölçekli DBD reaktörü ile çalışmalar yapılmıştır ve sisteme 200 $\mu g/L$ ve 10 mg/L derişimlerinde diklofenak çözeltileri beslenmiştir. Arıtım süreci boyunca belirli aralıklarla alınan örneklerin konsantrasyonları HPLC cihazı ile 276 nm absorban spektrumunda belirlenmiştir. Plazma gazı olarak 100 sccm oksijenin ve sentetik havanın kullanıldığı deneylerde, 1000 ml örnek hacmi ile 200 $\mu g/L$ derişimindeki çözelti 20 saniyeden kısa sürede ve 10 mg/L derişimindeki çözelti 2 dakikada %100 giderim verimi ile artılmıştır.

Anahtar Sözcükler: İleri oksidasyon süreci, Plazma, Titanyum dioksit, Diklofenak, Atıksu arıtımı.

ABSTRACT

DEGRADATION OF DICLOFENAC IN A DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE (DBD) REACTOR WITH PHOTOCATALYTIC COATING

Tugba DOĞAN

Anadolu University

Environmental Engineering Program

Anadolu University, Graduate School of Science

Supervisor: Prof. Dr. Ali Savaş Koparal

January 2017, 82 Pages

Diclofenac (DCF) is one of the most widely make used of non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID) which can be detected in wastewater bodies very frequently. This study aimed to investigate and improve Advanced Oxidation Processes (AOP) in water treatment, to increase degradation efficiency on the selected pharmaceutical compound. To increase photocatalytic activity of the system, DBD reactor was equipped with an inner aluminum electrode that coated with TiO₂. DBD reactor was studied to degrade diclofenac in the water for different concentrations (200 µg/L and 10 mg/L) and different gas type (O₂ and synthetic air). To measure the concentration of DCF during the degradation in plasma process was proceed by HPLC. The results showed that %100 decomposition of 200 µg/L took less than 20 seconds and 2 minutes for 20 mg/L concentration. Oxygen has been used (100 sccm) as plasma gas and 1000 mL volume has selected as sample volume. Analyze results confirmed that a synergistic effect was obtained higher degradation efficiency using DBD reactor and photocatalytic effect.

Keywords: Advanced oxidation processes, Wastewater treatment, Titanium dioxide, Diclofenac, Plasma.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması boyunca büyük bir fedakarlıkla yardım ve desteklerini benden hiç esirgemeyen tecrübe ve deneyimlerinden yararlandığım tez danışmanım Prof. Dr. Ali Savaş Koparal'a, Yard. Doç. Dr. Filiz Bayrakçı Karel'e, Prof. Dr.-Ing Jutta Kerpen'e, Dr. Philipp Jakob Barz'a, ve Prof. Cumhuri Başpınar'a en derin saygılarımı sunar ve teşekkür ederim.

Ayrıca Almanya'da kaldığım süre boyunca benden desteklerini esirgemeyen Mustafa Kemal Ak, Berkay Atıcı ve Oğuz Ziya Tikenogulları'na sonsuz minnetlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince Fraunhofer IGB Plazma Grubu çalışanları Hendrik Schikora ve Philipp Grimmer'a çalışmalarım ile ilgili önerileri ve kıymetli eleştirileri için teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında ilgi ve destekleri ile her zaman yanımda olan Anadolu Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü ve Çevre Sorunları Uygulama ve Araştırma Merkezi hocalarım ve arkadaşlarıma minnettarım.

Bugüne kadar daima arkamda olup bana inanan, beni her zaman destekleyen, sonsuz güvenlerini daima hissettiren, maddi ve manevi desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen, bugünlere gelebilmemin mimarı olan sevgili annem ve babama, ayrıca varlığı ile varlığıma güç katan biricik kardeşim sevgili Kâmil Doğan'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tugba DOĞAN

Ocak 2017

03/01/2017

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmamın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

.....

(İmza)

Tugba DOĞAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
TABLolar DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
GÖRSELLER DİZİNİ	xiv
KISALTMALAR DİZİNİ	xv
SEMBOLLER DİZİNİ.....	xvi
1.GİRİŞ	1
2.İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ VE PLAZMA TEKNOLOJİSİ	7
2.1.İleri Oksidasyon Prosesi (AOPs)	7
2.2.Diklofenak Ayrışılmasının Gerekliliği	8
2.3.İleri Oksidasyon Tekniklerinin (AOPs) Kullanımı ile Diklofenak Bileşenin Parçalanması	9
2.3.1.İleri oksidasyon sürecinde ozon kullanımı	11
2.3.2.İleri oksidasyon sürecinde UV kullanımı.....	12
2.3.3.İleri oksidasyon sürecinde fenton	14
2.3.4.Sonoliz	16
2.3.5.Fotokatalitik teknikler	17
2.3.6.İleri oksidasyon prosesinde plazma kullanılması.....	17
2.4.Plazma Teknolojisi	18
2.4.1.Plazmanın tanımı	18

2.4.2.Su dekontraminasyonunda termal olmayan plazma kullanımı.....	20
2.4.3.Reaksiyon mekanizması	20
2.4.4.Reaksiyon kinetikleri	21
2.4.5.Plazma prosesinin atıksu uygulamalarında kullanımı	22
3.MATERYAL VE METOT.....	25
3.1.Kimyasal Materyaller	25
3.1.1.Diklofenak sodyum tuzu	26
3.1.2.Titanyum izopropoksit	26
3.2. Deney Süreci	27
3.2.1.Fotokatalitik etkinin tespit edilmesi	28
3.2.1.1.Cam lamellerin kaplanması için ICP (İndüktif eşleşmiş plazma) metodunun kullanılması.....	29
3.2.1.2.Sterik asit solüsyonunun hazırlanması.....	30
3.2.1.3.Sterik asit ile titanyum dioksit kaplı cam yüzeye spin kaplama işlemi	31
3.2.1.4.Isıl arıtım	33
3.2.1.5.UV arıtımı ve FT-IR ölçümleri.....	34
3.2.2.DBD reaktörü ile su arıtma prosesi.....	38
3.2.2.1.Elektrotun ICP (inductively coupled plasma) cihazı ile kaplanması.....	39
3.2.2.2.DBD reaktörünün içerisinde bulunan elektrotun UV radyasyonuna maruz bırakılması	40
3.2.2.3.Elipsometre ile fotokatalitik etkinliğin belirlenmesi	41
3.2.2.4.DBD reaktörünün hazırlanması.....	42
3.2.2.5.Diklofenak solüsyonunun hazırlanması	45
3.2.2.6.DBD reaktörünün çalıştırılması.....	46
3.3.Karakterizasyon Metotları.....	47

3.3.1.Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (fourier transform infrared spectroscopy/FT-IR)	47
3.3.2.Sıvı damlası temas açısı ölçümü.....	49
3.3.3.Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC)	50
4.BULGULAR.....	52
4.1.TiO ₂ Kaplanmış Yüzeyde Fotokatalitik Etkinin İncelenmesi.....	52
4.1.1.Spin kaplama cihazının dönme hızının kaplama kalınlığı üzerindeki etkisi	52
4.1.2.Dönme hızının kaplamanın homojenliği üzerindeki etkisi.....	53
4.1.3.TiO ₂ kaplı yüzeyde sterik asit giderimi.....	54
4.2.Sulardan Diklofenak Gideriminin İncelenmesi.....	56
4.2.1.Gaz akış hızının giderim üzerindeki etkisi	57
4.2.2.Titanyum dioksit kaplı alüminyum elektrota UV ışığı uygulaması	58
4.2.3.Plazma gazı olarak oksijen kullanılması.....	59
4.2.4.Plazma gazı olarak sentetik hava kullanılması	62
5.BULGULARIN TARTIŞILMASI.....	64
5.1.1.Dönme hızının kaplamanın homojenliği üzerindeki etkisi.....	64
5.1.2.TiO ₂ kaplama kalınlığının sterik asit degradasyonu üzerindeki etkisi	64
5.1.3.Titanyum dioksit kaplı alüminyum elektrota UV ışığının etkisi	65
5.1.4.Plazma gazı olarak oksijen kullanılmasının giderim verimine etkisi .	66
5.1.5.Plazma gazı olarak sentetik hava kullanılmasının giderim verimine etkisi	66
5.1.6.Sentetik hava ve oksijen gazının giderim verimlerinin karşılaştırılması	67
5.1.7.Reaksiyon kinetiklerinin hesaplanması	67
6.SONUÇ VE ÖNERİLER.....	70

KAYNAKÇA	72
ÖZGEÇMİŞ	82

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1	Sıkça Kullanılan İlaç Bileşikleri.....	1
Tablo 1.2	Bazı ülkeler için yıllık ilaç bileşeni tüketimleri.....	2
Tablo 1.3	Bazı Avrupa ülkelerinin yüzey sularında tespit edilen ilaç bileşen konsantrasyonları.....	3
Tablo 2.1	Diklofenak bileşenin fiziksel, kimyasal ve farmakolojik özellikleri.....	8
Tablo 2.2	Bazı kimyasal reaktiflerin Standart Potansiyelleri.....	10
Tablo 2.3	Farklı arıtım proseslerinde diklofenak giderim yüzdeleri ve arıtım süreleri.....	11
Tablo 2.4	Ozonun İleri Oksidasyon Sürecinde Kullanımı.....	12
Tablo 2.5	UV ışığı alt tipleri.....	13
Tablo 2.6	İleri Oksidasyon Sürecinde UV Reaksiyonları.....	14
Tablo 2.7	Plazma prosesinin avantajları.....	19
Tablo 2.8	Diklofenak derişimi ve kullanılan plazma gazına göre tepkime hızında meydana gelen değişim.....	24
Tablo 3.1	Tez çalışmasında kullanılmış olan kimyasalların listesi.....	25
Tablo 3.2	Tez çalışmasında kullanılan kimyasalların deneylerde kullanımı.....	25
Tablo 3.3	Diklofenak sodyum tuzu.....	26
Tablo 3.4	Titanyum İzopropoksit.....	26
Tablo 3.5	Sterik asit.....	30
Tablo 3.6	Kloroform çözeltisi.....	31
Tablo 3.7	Orca UV-pro TS 40-2 UVC ışık kaynağına ait özellikler.....	36
Tablo 3.8	Hartmann UV-H 255 ışık kaynağının özellikleri.....	41
Tablo 3.9	Plazma jeneratöründe tez çalışması için kullanılan parametreler.....	44
Tablo 3.10	Çoklu Gaz Kontrol Sisteminin Özellikleri.....	46
Tablo 3.11	PSL250 Sıvı damlası temas açısı ölçüm cihazının özellikleri.....	49
Tablo 3.12	HPLC cihazının bileşenleri.....	51
Tablo 3.13	Diklofenak ölçümü için kullanılan HPLC parametreleri.....	51
Tablo 4.1	UV prosesi boyunca sterik asitte meydana gelen yüzde indirgenme.....	54
Tablo 4.2	Oksijen gazı beslenen DBD reaktörünün çalışma koşulları ve özellikleri.....	59
Tablo 4.3	Sentetik gaz beslenen DBD reaktörünün çalışma koşulları ve özellikleri.....	62
Tablo 5.1	TiO ₂ kaplama kalınlığının sterik asit degradasyonu üzerindeki etkisi.....	64

Tablo 5.2 Oksijen ve sentetik hava ile yapılan deney sonuçlarına göre diklofenak giderimi reaksiyon kinetikleri.	68
--	----

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1	Diklofenak bileşiğinin moleküler yapısı.	5
Şekil 2.1	Foto-fenton prosesi boyunca diklofenak ayrışması.	15
Şekil 3.1	Fotokatalitik etki tayini için yapılan deneyleri gösteren akış şeması.	29
Şekil 3.2	500 rpm dönme hızı için spin kaplayıcının hızının zamana göre değişimi	32
Şekil 3.3	600 rpm dönme hızı için spin kaplayıcının hızının zamana göre değişimi	33
Şekil 3.4	1000 rpm dönme hızı için spin kaplayıcının hızının zamana göre değişimi ...	33
Şekil 3.5	Kül fırınının zamana göre sıcaklığının değişimi	34
Şekil 3.6	UV arıtımı akış şeması	35
Şekil 3.7	DBD reaktöründe diklofenak arıtımı konusunda yapılan deneylerin akış şeması.	38
Şekil 3.8	Su damlacığı ölçüm noktalarının elektrot üzerindeki gösterimi.	50
Şekil 4.1	Kaplama kalınlığının dönme hızı ile orantılı olarak değişimi.	52
Şekil 4.2	Kaplama kalınlığının farklı dönme hızlarında hesaplanan standart sapma değerleri.....	53
Şekil 4.3	Sterik asitin farklı titanyum dioksit kaplama kalınlıklarında UV ışığı altında verdiği sonuçlar	55
Şekil 4.4	FT-IR ölçümü sonucunda fotodegradasyon prosesi boyunca TiO ₂ yüzeyde meydana gelen değişim	56
Şekil 4.5	a) 10 mg/L DCF çözeltisi için 100 sccm ve 200 sccm gaz akış hızlarında oksijen beslenmesi sonucu oluşan giderim verimlerinin karşılaştırılması b) 10 mg/L DCF çözeltisi için 100 sccm ve 200 sccm gaz akış hızlarında oksijen beslenmesi sonucu oluşan reaksiyonların karşılaştırılması	57
Şekil 4.6	UV uygulamasından önce ve sonra ölçülen damlacık temas açıları	58
Şekil 4.7	a) 200 µg/L DCF çözeltisinin DBD reaktöründe, reaktöre plazma gazı olarak oksijen gazı beslendiğinde giderimi b) 200 µg/L DCF çözeltisinin DBD reaktöründe, reaktöre plazma gazı olarak oksijen gazı beslendiğinde reaksiyon kinetiği	60
Şekil 4.8	200 µg/L diklofenak çözeltisinin DBD reaktöründe, reaktöre plazma gazı olarak oksijen gazı beslendiğinde ortaya çıkan kromatogram ve UV spektral ölçümü.....	60

Şekil 4.9 a) 10 mg/L DCF çözeltisinin DBD reaktöründe, reaktöre plazma gazı olarak oksijen gazı beslendiğinde giderimi b) 10 mg/L DCF çözeltisinin DBD reaktöründe, reaktöre plazma gazı olarak oksijen gazı beslendiğinde reaksiyon kinetiği.	61
Şekil 4.10 10 mg DCF çözeltisinin DBD reaktöründe, reaktöre plazma gazı olarak oksijen gazı beslendiğinde HPLC kromatogramdan alınan sonuç.	61
Şekil 4.11 a) 200 µg/L DCF çözeltisinin DBD reaktöründe, reaktöre plazma gazı olarak sentetik hava beslendiğinde giderimi. b) 200 µg/L DCF çözeltisinin DBD reaktöründe, reaktöre plazma gazı olarak sentetik hava beslendiğinde reaksiyon kinetiği.	63
Şekil 4.12 a) 10 mg/L DCF çözeltisinin DBD reaktöründe, reaktöre plazma gazı olarak sentetik hava beslendiğinde giderimi b) 10 mg/L DCF çözeltisinin DBD reaktöründe, reaktöre plazma gazı olarak sentetik hava beslendiğinde reaksiyon kinetiği.	63
Şekil 5.1 TiO ₂ kaplama kalınlığının sterik asit degradasyonu üzerindeki etkisi.	65
Şekil 5.2 a) 200 µg/L derişimindeki diklofenak bileşeninin su içerisindeki degradasyonunun sisteme oksijen ve sentetik hava beslenmesi durumunda eksponansiyel değişimi b) 200 µg/L derişimindeki diklofenak bileşeninin su içerisindeki degradasyonunun sisteme oksijen ve sentetik hava beslenmesi durumunda reaksiyon kinetikleri.	67

GÖRSELLER DİZİNİ

Görsel 3.1 ICP ile yapılan kaplama sonrası örneklerin görünümü	30
Görsel 3.2 Spincoater Model P6700 spin kaplayıcı üzerinde yapılan modifikasyon	32
Görsel 3.3 Orca UV-pro TS 40-2 UVC ışık kaynağı	37
Görsel 3.4 Kaplama işlemi sırasında alınan görüntü	39
Görsel 3.5 Titanyum dioksit kaplama yapılmış olan DBD reaktörünün iç elektrotu.....	39
Görsel 3.6 Hartmann UV-H 255	40
Görsel 3.7 Hartmann UV-H 255 ışık kaynağı için emisyon spektrumu	40
Görsel 3.8 Sentech SE801 Elipsometre	41
Görsel 3.9 Tez çalışmasında kullanılan DBD reaktör şeması ve fotoğrafı	43
Görsel 3.10 G 2000 Yüksek Voltaj Jeneratörü, Redline Technologies, Almanya.....	44
Görsel 3.11 Çoklu gaz kontrol sistemi, 647 C - MKS	46
Görsel 3.12 FT-IR Equinox 55 Bruker	47
Görsel 3.13 FT-IR cihazında örnek yerleştirme noktası	48
Görsel 3.14 Dataphysics PSL250 Sıvı damlası temas açısı ölçüm cihazı.....	49
Görsel 3.15 Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), Shimadzu.	51

KISALTMALAR DİZİNİ

BOİ	:Biyolojik Oksijen İhtiyacı
KOİ	:Kimyasal Oksijen İhtiyacı
AOP	:İleri Oksidasyon Süreci
HPLC	:Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi
DBD	:Dielektrik Bariyer Deşarjı
GDE	:Glow Deşarj Elektroliz (Glow Discharge Electrolysis)
FT-IR	:Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
SA	:Sterik Asit
UV	:Ultraviyole
VUV	:Vakum Ultraviyole
DCF	:Diklofenak
ICP	:İndüktif Eşleşmiş Plazma (Inductively Coupled Plasma)
NSAID	:Non-steroidal anti-enflamatuar ilaç (Nonsteroidal anti-inflammatory drug)
PCD	:Darbeli Korona Deşarjı (Pulsed Corona Discharge)
VOC	:Uçucu Organik Bileşik
sccm	:Her bir dakika başına standart santimetreküp (standard cubic centimeters per minute)
CAS	:Kimyasal Abstre Servisi (Chemical Abstracts Service)
MBR	:Membran Biyoreaktör
STP	:Kanalizasyon suyu arıtma tesisi

SEMBOLLER DİZİNİ

C	:	Derişim
C₀	:	Başlangıç derişimi
C_t	:	t anındaki derişim
K	:	Hız sabiti
V	:	Hacim
P	:	Güç
t	:	Zaman
t_{1/2}	:	Yarılanma ömrü
Y	:	Verim
A₀	:	Başlangıç absorbands değeri
A₁	:	Son absorbands değeri
E	:	Enerji
c	:	Işık hızı
h	:	Planck sabiti
λ	:	Dalga boyu

1. GİRİŞ

Sanayi devriminin ardından, dünyadaki endüstrileşmenin sonucunda yaşam kalitesinde de hatırı sayılır bir artış olmuştur. Üretim her zamankinden fazla dolayısıyla tüketim de önceki dönemlere kıyasla oldukça artmıştır. Ancak yaşam standartlarındaki bu artış ve yüksek tüketim sonucu oluşan atıklar, ekosistemde kirlilik problemleri yaratmaya başlamıştır. Ortaya çıkan bu kirlilik problemleri ve tüketim ihtiyacı, nüfusla da orantılı olarak günden güne artış göstermeye devam etmektedir. Tüketimde artışın olduğu bir diğer alan ise suların kullanımı konusudur. Evsel, endüstriyel ve sulama suyu kullanımı nüfus ile orantılı olarak artış göstermektedir [1].

Su kullanımındaki artışla birlikte, sularda ve atık sularda kontaminasyon konusu git gide önem kazanmaya başlamıştır. Gün geçtikçe atık sularda rastlanan ilaç etken maddelerine su kaynaklarında rastlanması sucul yaşam için problem olmaya başlamıştır [2]. Tablo 1.1.'de en yaygın kullanılan ve su kirliliğinde sıklıkla lanse edilen kimyasallar listelenmiştir.

Tablo 1.1 Sıkça kullanılan ilaç bileşikleri

Bileşik	CAS Numarası	İlaç Üretim Grubu	Atılan Bileşik Yüzdesi (%)
Amitriptilin	50-48-6		
Amoksisillin	26787-78-0	Antibiyotik	60
Aspirin	50-78-2	Analjesik	
Atenolol		Beta Engelleyici	90
Atorvastatin	134523-00-5		
Carbamazepine	298-46-4	Antiepileptik	3
Ciprofloxacın	85721-33-1		
Diklofenak	5307-86-5	Antienflamatuvar	15
Furosemide	54-31-9		
Ibuprofen	15687-27-1	Analjesik	10
Parasetamol	103-90-2	Analjesik	

Kaynak: [3].

Günümüzde, ilaç üretiminin geniş bir yelpazede ve artan bir miktarda üretilmesiyle, çevresel habitatlarda özellikle; yüzey suları, yeraltı suları, içme suları ve çamurların içeriğinde ilaçlarda kullanılan kimyasallara sıklıkla rastlanmaya başlamıştır. Özellikle gelişmiş ülkelerde, ilaç tüketimi oldukça artış göstermiş olup, bu ülkeler için yıllık ilaç tüketimleri Tablo 1.2’de görüldüğü üzere oldukça yüksektir. Tabloda görülebileceği üzere, özellikle Parasetamol, Ibuprofen, Diklofenak, Salisilik Asit ve Karbamazepin bileşenleri ilaç yapımında en sık kullanılan kimyasallar arasındadır.

Tablo 1.2 Bazı ülkeler için yıllık ilaç bileşeni tüketimleri

Bileşik	Yıllık Tüketim Miktarı, ton/yıl				
	Avusturya 1997 [4]	Avustralya 1998 [5]	İngiltere 2000 [6]	Almanya 2001 [7]	İsviçre 2004 [8]
Analjesik, antipiretik ve antiinflamatuvar					
Parasetamol	35.08	295.9	390.9	621.65	95.20
Ibuprofen	6.7	14.2	162.2	344.89	25.00
Diklofenak	6.14	4.4	26.12	85.80	4.50
Salisilik asit	9.57	20.4		71.67	5.30
Beta-engelleyici					
Atenolol	1.34	5.2	28.98		3.20
Metroprolol	2.44	6.2		92.97	3.20
Antilipidemik					
Gemfibrazol		20			0.399
Bezafibrate	4.47				0.757
Nöroaktif					
Karbamazepin	6.33	9.98	40.35	87.6	4.40
Diazepam	125				0.051
Antiasidik					
Ranitidine		33.7	36.32	85.81	1.60
Cimetidine			35.65		0.063

Tablo 1.3 Bazı Avrupa ülkelerinin yüzey sularında tespit edilen ilaç bileşen konsantrasyonları

Bileşik	Ortalama (maksimum) derişimler (ng/l)				
	Avusturya	Finlandiya	Fransa	Almanya	İsviçre
Bezafibrate	20 (160)	5 (25)	102 (430)	350 (3100)	-----
Karbamazepin	75 (294)	70 (370)	78 (800)	25 (110)	30-150
Diklofenak	20 (64)	15 (40)	18 (41)	150 (1200)	20-150
Ibuprofen	nd*	10 (65)	23 (120)	70 (530)	nd (150)

nd*: tespit edilmedi

Kaynak: [9]

Tablo 1.3'te bazı Avrupa ülkelerinin yüzey sularında bulunan ilaç bileşenleri ve sularda tespit edilen konsantrasyonları ortalama belirlenen değer ve maksimum belirlenen değerler şeklinde listelenmiştir.

Genellikle sularda rastlanan ilaç bileşenlerinin derişimleri nanogram değerleri ile düşük mikrogram değerleri arasında değişiklik göstermektedir [2] - [9]. İlaç bileşiklerinin sucul habitatlardaki varlığının sıklıkla tespit edilmesi ve bu bileşiklerin geleneksel biyolojik arıtım yöntemlerine ve fizikokimyasal süreçlere karşı yüksek dayanımı sebebiyle, giderim yüzdelerinin çok düşük olması aynı zamanda olumsuz çevresel etkileri yüzünden endişe verici bir hale gelmeye başlamıştır [1].

Sulardaki bileşen derişimi düşük olsa bile, ilaç bileşenleri çok toksik olabilirler ve sudaki birçok organizma için olumsuz etkiler yaratarak, sucul yaşama beklenmedik biçimlerde zarar verebilirler [2], [10] - [11]. Bu yüzden, bu mikro kirleticiler atıksu arıtma sistemlerine deşarj edilmeden önce yeterince arıtılması gerekmektedir [12].

İlaçlar, özellikle biyolojik olarak zor parçalanacak şekilde tasarlanır. Çünkü bir ilacın insan vücudundaki veya hayvandaki hedeflenen bölgede istenilen iyileşmeyi veya etkiyi sağlayabilmesi için vücutta uzun süre varlığını sürdürmesi ve hedef organa ulaşana dek parçalanmaması gerekmektedir. Bu yüzden ilacın vücuttaki etkinliğinin uzun süreli olması ilaç firmaları tarafından istenen bir durumdur. Bunun sebebi ise, sürekli ilaç kullanan kişilerin ilaç takvimini kolay ayarlayabilmesi ve daha uzun aralıklarla ilaç kullanımının sağlanmaya çalışılmasıdır. Bu durumun bir sonucu olarak, genellikle evsel atıksularda, vücutta fazla olan ya da parçalanamayan ilaç bileşenleri dışkı ve ürin ile atıksulara karışarak arıtma tesislerine gider. Birçok atıksu arıtma tesisi mikro kirleticileri,

parçalanması zor organik ve inorganik bileşenleri sudan uzaklaştırmaya yönelik tasarlanmamıştır.

Biyolojik arıtma sistemlerinin ilaç bileşeni olan kimyasalların arıtımında yeterince etkin olmamasının birkaç sebebi bulunmaktadır. Bunlardan en önemlisi, biyolojik arıtma sistemlerine toksik bir bileşen katıldığında arıtma sisteminin stabilizasyonu oldukça güçtür. Sisteme giren toksik kimyasallar biyolojik arıtımın çalışma sistemini bakterilere zarar vererek çöktürebilir. Toksik bir etki olmadığı varsayımı yapılsa bile, bu tür kirleticilerin parçalanması çok uzun sürdüğü için ve sulardan uzaklaştırma prosesi için uzun bekleme süresine ihtiyacı doğacaktır. Bu yüzden, inşa edilen arıtma tesisinin bu tip zor ayrışan kimyasalları arıtabilmesi için daha büyük kapasitelerde tasarlanması gerekecektir [13]. Arıtım tesisinin bu tip kimyasalları arıtmak için daha büyük kapasitelerde tasarlanması ise maliyeti artıracaktır. Ancak arıtım yüzdesinin çok yüksek olması kapasite artırımı yapılması durumunda bile mümkün değildir.

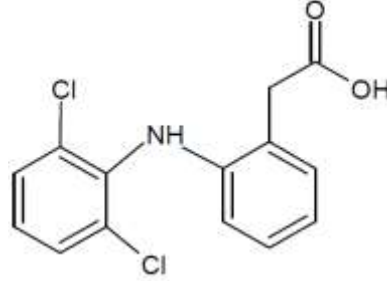
Yapılan literatür araştırmalarında; biyolojik arıtım gerek arıtma verimi ve hızı gerekse biyolojik olarak parçalanmaya dirençli olan bileşenleri arıtması göz önüne alınarak oldukça yetersiz olduğu ve hiçbir şekilde biyolojik parçalanmaya dirençli olan bileşenlerin yüzde yüz oranında atıksulardan bu yöntemle ayrıştırmanın mümkün olmadığı tespit edilmiştir [9], [13]- [14].

Geleneksel metotlarda elde edilen düşük giderim verimleri gösteriyor ki, geleneksel yöntemler (biyolojik prosesler), biyolojik parçalanmaya dirençli kimyasallar özellikle ilaç bileşenleri için uygun bir arıtım metodu değildir ve bu konuda yenilikçi yaklaşımlar geliştirilmelidir.

Geçtiğimiz birkaç yıl içerisinde, atıksularda yapılan analizlerde ilaç bileşenlerine sıklıkla rastlanmasının ardından, ilaç bileşenlerinin su döngülerindeki davranışları ve canlılara olan etkileri önem kazanmış bu konuda yapılan çalışmalarda ciddi bir artış yaşandığı görülmüştür. Yapılan araştırmalarda ilaç hazırlanmasında kullanılan kimyasallar arasında kendine en fazla yer bulan kimyasallardan bir tanesi de diklofenak bileşenidir.

Uygulanacak olan yenilikçi yaklaşımların parçalanması güç bileşenler üzerinde etkili olacağı bazı yöntemler bulunmaktadır. Yapılmış olan bu tez çalışmasında, diklofenak bileşeni (DCF) ($C_{14}H_{11}O_2NO_2$) hedef kirletici olarak seçilmiştir. Yapılmış

olan çalışmalarda, geleneksel metotlara kıyasla ulaşılan giderim verimi konusunda oldukça yüksek giderim verimi ve arıtım süreleri elde edilmiştir. Diklofenak bileşiğinin moleküler yapısı Şekil 1.1’de gösterilmektedir.



Şekil 1.1 Diklofenak bileşiğinin moleküler yapısı. Kaynak: [14].

Yapılmış olan bu çalışmada hedef kirletici olarak belirlenen diklofenak (DCF) bileşenin giderimi için yapılan literatür araştırmalarında birçok ileri arıtım tekniğinin uygulandığı görülmüştür. Yapılan ileri arıtım teknikleri arasında; sonoliz [15], ozonasyon [2], [16] - [17], foto-Fenton süreci [18], [19], [20], UV radyasyon [21], H₂O₂ [21], [22], TiO₂ fotokataliz [23], mikrofiltrasyon ve ters ozmos [12], aktif karbon ile adsorpsiyon [24], [25], ve fizikokimyasal prosesler [3] bulunmaktadır. Listelenen ileri arıtım tekniklerinin birçoğu ileri oksidasyon prosesleri içermektedir.

İleri Oksidasyon Prosesleri (AOPs), sularda bulunan ve biyolojik yöntemlerle ayrışması güç ve diğer eser miktarda kirleticilerin okside edilmesinde çok etkili bir yöntemdir [18], [26] - [27]. Özellikle toksik özellikli kirleticiler barındıran ve atıksularda yüksek kimyasal stabilizasyon gereksinimi ve/veya düşük biyolojik parçalanma durumlarında İleri Oksidasyon Prosesleri, biyolojik arıtma proseslerine göre daha fazla tavsiye edilmektedir [1], [18], [28].

Son yıllarda ileri oksidasyon teknikleri arasında, termal olmayan plazma metodu sıklıkla kullanılmaya başlanmış ve diğer ileri oksidasyon teknikleri arasında kendine yer bulmaya başlamıştır. Termal olmayan plazma metodunun, birçok farklı kirletici içeren ve farklı uygulama alanlarından çıkan atıksularda benzersiz avantajları bulunmaktadır [29], [30]. En önemli avantajı, plazma tekniğinin çevre dostu olması ve toksik bileşenleri parçalayarak daha küçük ve zararsız bileşiklere çevirmesidir. Ayrıca bu süreçte hiçbir

kimyasal kullanımı gerekmediği gibi, proses bekleme süresi diğer proseslere kıyasla çok daha kısa sürmektedir.

Plazma prosesinde temel prensip, radikal türler yaratmaktır. Radikal türler; ozon (O_3), hidroksil radikaller ($*OH$), oksijen atomu ($*O$), hidrojen atomu ($*H$), hidrojen peroksit (H_2O_2) ve UV/ H_2O_2 , oksidasyon prosesi vb. [31], [32] tepkimeleri ile elde edilebilirler. Sularda bulunan organik bileşikler, bu radikallerin su yüzeyinde oluşturulması sonucunda, oksidasyon prosesinde kirleticiler ile tepkimeye girerek onları parçalarlar ve zararsız bileşikler haline getirirler. Tüm bu aktif moleküller ve kimyasal reaksiyonları yüksek oksidasyon potansiyeli ile moleküler bağları kopararak, sulardan etkili bir şekilde bu kimyasalları uzaklaştırırlar [17].

Bu yüksek lisans tez çalışmasının amacı, sularda biyolojik olarak ayrışması güç olan diklofenak bileşeninin, plazma teknolojisi kullanılarak sulardan giderilmesi ve ayrışma hızının belirlenmesidir. Yapılan çalışmada ayrıca titanyum dioksit ile kaplanan elektrotun sisteme entegre edilmesi ile hazırlanan DBD reaktörün kullanımı ile giderim veriminin ve temas süresinin kısaltılması hedeflenmiştir.

2. İLERİ OKSİDASYON PROSELERİ VE PLAZMA TEKNOLOJİSİ

2.1. İleri Oksidasyon Prosesi (AOPs)

İleri oksidasyon prosesleri ayrışması güç bileşenleri su ve atıksulardan uzaklaştırmak için kullanılmaktadır. İleri oksidasyon prosesi iki aşamadan oluşmaktadır:

- (i) Güçlü oksidantın oluşumu.
- (ii) Oluşan oksidantın, su içerisinde bulunan hedef kirletici ile reaksiyona girmesi.

İleri oksidasyon prosesi boyunca, ortaya çıkan reaksiyonlar sonucunda hidroksil radikalleri oluşmaktadır [21], [33]. Bu radikaller, fazlaca reaktif oldukları için, organik bileşenlerle beraber birçok kimyasalla da kolaylıkla etkileşime geçebilecek kapasitededirler [13]. Hedef kirleticiler; ozon, hidrojen peroksit, oksijen gibi radikallerle tepkimeye girerek hızlı bir biçimde ayrışabilirler [34].

Tüm bu ayrışma prosesi sonucunda, organik bileşenler son ürün olarak karbondioksit, su ve tuza dönüştürülerek zararsız hale gelmektedir [35]. Bu süreç ileri oksidasyon teknikleri kullanılarak; aromatikleri, ilaç bileşenleri, pestisitleri, uçucu organik bileşikleri (VOC) sulardan uzaklaştırmada geleneksel atıksu arıtma yöntemlerine kıyasla oldukça başarılıdır [36].

Yapılmış olan birkaç çalışmada, elektrokimyasal ileri oksidasyon prosesleri kullanılarak ibuprofen, parasetamol ve diklofenak gibi kimyasal bileşiklerin sulardan uzaklaştırma konuları çalışılmıştır [37], [38].

Bu çalışmaların bazılarında, kimyasal oksidasyon prosesi ozon kullanımı ile sağlanmıştır.

Ozonun sisteme beslenmesi iki şekilde sağlanabilir:

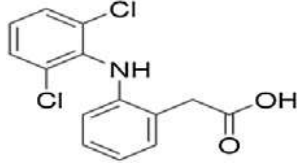
- Ozon oluşturmak için gereken öncüllerin suya verilmesi,
- Doğrudan baloncuklar şeklinde ozon enjektisi.

Tüm bunların yanı sıra, serbest radikallerin oluşumu ve kirleticilerin parçalanabilmesi süreçleri doğrudan pH, oksijen konsantrasyonu ve sıcaklık ile ilişkilidir [17].

2.2. Diklofenak Ayrışılmasının Gerekliği

Piyasada satılan ilaçların birçoğu, insan vücudunda uzun süre dayanabilecek ve hedeflenen organda tedaviye yetecek kadar vücutta kalabilecek şekilde tasarlanarak üretilmektedir. Bu yüzden, vücutta parçalanmayan kimyasallar, dışkı veya ürin içerisinde atıksulara karışmaktadır [9], [13].

Tablo 2.1 Diklofenak bileşenin fiziksel, kimyasal ve farmakolojik özellikleri

Diklofenak bileşenine ait molekül formülü	C ₁₄ H ₁₁ O ₂ NO ₂
Yapı	
Diklofenak sodyum tuzunun molekül ağırlığı	296.148 g mol ⁻¹
λ_{maks}	276 nm
Kullanım alanı	Analjezik, Anti-enflamatuar
Suda çözünürlüğü, 25 °C	2.37 mgL ⁻¹ (Diklofenak) 50 gL ⁻¹ (Diklofenak sodyum)
Erime ve kaynama noktası	283-285 °C ve 412 °C (760 mm Hg)
Henry sabiti	4.79x10 ⁻⁷ Pa m ³ mol ⁻¹ (25 °C)
log K _{ow}	4.51
pK _a	4.15
Kullanım şekli	Oral, rektal ve deriye doğrudan uygulama şeklinde
Uygulama alanı	İnsanlar ve hayvanlar

Kaynak: [14], [39] - [40].

Bu durumun bir sonucu olarak, yapılacak çalışmalarda örnek kirletici olarak seçilen diklofenak kimyasalının uygun bir proses seçilerek atıksulardan uzaklaştırılması amacı ile bu bileşiğin özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir. Tablo 2.1’de diklofenak bileşenine ait genel fiziksel ve kimyasal özellikler verilmektedir.

Tablo 2.1’de fiziksel, kimyasal ve farmakolojik özellikleri listelenen ve bu tez çalışmasında kullanılan DCF ($C_{14}H_{11}C_{12}NO_2$) sodyum tuzu, Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Deneylerde kullanılan diklofenak (DCF) çözeltisi, diklofenak sodyum tuzunun (CAS: 15307-79-6) Milli-Q suda çözülmesiyle hazırlanmıştır. Derişik hazırlanan bu çözeltiden alınan belirli hacimdeki çözelti seyreltilerek, istenilen derişim elde edilmiş ve hedef kirletici olarak DBD reaktörüne beslenmek üzere arıtma prosesi için hazır hale getirilmiştir.

Yapılan literatür araştırmaları baz alındığında, diklofenak bileşeninin sularda sıklıkla rastlanan bir kirletici bileşen olduğu görülmüştür. Bunun yanısıra, bu bileşen hem atıksu arıtma tesisi giriş suyunda, hem de arıtılmış çıkış suyunda $\mu\text{g/L}$ seviyelerine kadar rastlanmıştır [24]. Diklofenak bileşiğinin sulardan ayrışmasının gerekliliği, fiziksel ve biyolojik arıtım gibi geleneksel yöntemlerin bu konuda yetersiz olması sebebi ile ortaya çıkmıştır.

2.3. İleri Oksidasyon Tekniklerinin (AOPs) Kullanımı ile Diklofenak Bileşeninin Parçalanması

İleri oksidasyon prosesi, hidroksil radikallerini oluşturma yetisine sahiptir. Oluşan bu oksidatif bileşenlerin standart potansiyel değerlerinin yüksekliği, arıttımdaki verimin artışı ile doğru orantılıdır. Tablo 2.2’de bazı oksidatif bileşenlere ait standart potansiyeller verilmiştir. Oksidatif bileşenlerin oluşturulabilmesi için fotokimyasal ve ışık enerjisi gerektirmeyen süreçler vardır.

Tablo 2.2 Bazı kimyasal reaktiflerin Standart Potansiyelleri.

Oksidatif Bileşen	Standart Potansiyel (Volt)
Hidroksil Radikal (HO*)	2.80
Oksijen Atomu (O*)	2.42
Ozon (O ₃)	2.07
Hidrojen peroksit (H ₂ O ₂)	1.77
Hipobromik asit (HBrO)	1.59
Klor dioksit (ClO ₂)	1.50
Hipoklorik asit (HClO)	1.49
Klor (Cl ₂)	1.36

Kaynak: [41].

Fotokimyasal yani ışık enerjisi gerektiren metotlar aşağıda sıralanmıştır:

- (i) O₃/UV
- (ii) H₂O₂/UV
- (iii) O₃/ H₂O₂/UV
- (iv) Foto-Fenton
- (v) Fotokatalitik oksidasyon (UV/TiO₂), vb.

Fotokimyasal olmayan yani ışık enerjisi gerektirmeyen radikal oluşturma metotları aşağıdaki gibidir:

- (i) Ozon + hidrojen peroksit (O₃/H₂O₂)
- (ii) Ozon + katalizör (O₃/CAT)
- (iii) Fenton süreci (H₂O₂/Fe²⁺)

Tablo 2.3'te farklı arıtım prosesleri için giderim yüzdeleri ve arıtım süreleri listelenmiştir. Tabloda net bir biçimde görülebileceği üzere, geleneksel metotlara kıyasla ileri oksidasyon teknikleri ile yürütülen proseslerde giderim yüzdeleri artmış ve arıtım süreleri kısalmıştır.

Tablo 2.3 Farklı arıtım proseslerinde diklofenak giderim yüzdeleri ve arıtım süreleri.

Arıtım Prosesi	Giderim Yüzdesi (%)	Arıtma Süresi	Referans
MBR (Membran biyoreaktör)	87	14 saat	[42]
	40	18 gün	[43]
CAS (Geleneksel Aktif Çamur)	50	12 saat	[42]
STP (Kanalizasyon Suyu Arıtma Tesisi)	26	24 saat	[40]
Ozonasyon	32	90 dakika	[37]
UV/ H ₂ O ₂	39	90 dakika	[37]
Ultrason	96	7 saat	[44]
Sonoliz	36	40 dakika	[45]
H ₂ O ₂	2.2	40 dakika	[46]
H ₂ O ₂ + FeCeO _x	85	40 dakika	[46]
FeCeO _x	42	40 dakika	[46]
Plazma	100	15 dakika	[47]

2.3.1. İleri oksidasyon sürecinde ozon kullanımı

Ozon atıksu arıtma alanında güçlü bir oksidant olarak bilinmektedir ve organik bileşikleri en yüksek oksidasyon potansiyeli ile oksitleme yetisine sahiptir. Geleneksel atıksu arıtma proseslerinin sonunda genellikle dezenfeksiyon amacıyla kullanılmasının sebebi de budur [21].

İleri oksidasyon teknikleri kullanımında, korona deşarj ve dielektrik bariyer deşarj yöntemi en yaygın ozon üretim yöntemi olarak kullanılmaktadır. Ozonun proses sırasında üretilmesi önceden üretilip kullanılmasına göre çok daha fazla tercih edilmektedir. Bunun sebebi ozon molekülünün çok kararsız bir yapıda olması ve stabilizasyonunun oldukça güç olmasıdır [48].

Ozonun parçalanması sonucu meydana gelen tepkimeler ile hidroksil radikalleri oluşmaktadır [21]. Ozon ileri oksidasyon prosesine iki şekilde katılmaktadır:

- (i) Ozonun hidrojen peroksit ile reaksiyona girmesi (O_3/H_2O_2)
- (ii) Ozonun UV ışık altında parçalanması (O_3/UV)

Ozonun hidrojen peroksit ile reaksiyona girmesi: Bir tane elektron transferi ile H_2O_2 yukarıdaki tabloda belirtildiği şekilde reaksiyon vererek hidroksil radikalini oluşturur.

Ozonun ultraviyole ışık altında parçalanması: Bu proses iki aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada ozon molekülü oksijen atomu ve oksijen molekülüne parçalanır. Ardından oksijen atomu su ile tepkimeye girerek, $2HO$ ve $3O_2$ oluşturur. Hidroksil molekülü ikinci aşamada oluşmaktadır.

Bu bahsi geçen reaksiyonlar Tablo 2.4'te gösterilmektedir.

Tablo 2.4 Ozonun İleri Oksidasyon Sürecinde Kullanımı.

Oksidasyon Prosesi	Reaksiyon
O_3/H_2O_2	$2O_3 + H_2O_2 \rightarrow 2HO + 3O_2$ (2.1)
O_3/UV	$O_3 + hv \rightarrow O_2 + O^*$ (2.2)
	$O^* + H_2O \rightarrow 2OH^*$ (2.3)

Kaynak: [21]

2.3.2. İleri oksidasyon sürecinde UV kullanımı

Ultraviyole ışık, elektromanyetik radyasyon formu olarak tanımlanmaktadır. UV ışığının spektrumu 10 ila 400 nanometre dalga boyları arasında değişiklik göstermektedir. Ultraviyole ışınların spektrası görülebilir ışınların dalga boyundan küçük ve X-ray ışınlarının dalga boyundan büyüktür.

Dalga boyu ve enerji arasındaki ilişki, Max Planck tarafından aşağıdaki denklem ile tanımlanmıştır.

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.4)$$

Denklemden,

E: enerji

v: frekans

c: ışık hızı

λ : dalga boyu ve

h: Planck sabitini ifade etmektedir.

UV ışık spektrumunun bant genişlikleri Tablo 2.5'te listelenmiştir.

Tablo 2.5 UV ışığı alt tipleri.

UV Tipi	Kısaltması	Dalga boyu (nm)
Ultraviyole A	UVA ^a	320-400
Ultraviyole B	UVB ^a	290-320
Ultraviyole C	UVC ^a	200-290
Vakum Ultraviyole	VUV ^b	100-200

Kaynak: ^a [49] ve ^b [50].

UV ışığının atıksu arıtma sürecinde kullanımı genellikle dezenfeksiyon amacıyla geleneksel atıksuların son kısmına yerleştirilerek uygulanmaktadır. Bunun yanı sıra, UV radyasyonun atıksu arıtma proseslerinde kanıtlanmış etkilerinin bulunduğu bilinmektedir [48].

Günümüzde, ultraviyole teknolojisini atıksu arıtma alanında, ileri oksidasyon tekniği olarak kullanımı üzerine yoğunlaşmış azımsanmayacak kadar araştırmacı ve oldukça fazla sayıda çalışma bulunmaktadır. Arıtma işlemlerinde UV prosesi, foton absorpsiyonu ile elektron uyarma temeline dayanmaktadır. Bu uyarım sonucu moleküller arasındaki bağlar kolayca koparılabilir. Bu şekilde, uyarılmış hidroksil türleri kullanılarak organik maddelerin parçalanması sağlanmaktadır [21] ve organikleri parçalamak için, kolaylıkla C-H arasındaki bağları koparabilir [51].

H₂O₂'nin fotolizi ile hidroksil radikalleri ortaya çıkmaktadır. H₂O₂'den absorplanan her foton için iki adet *OH hidroksil radikali oluşmaktadır. Bahsi geçen bu denklemler, Tablo 2.6'da gösterilmektedir [21].

Tablo 2.6 İleri Oksidasyon Sürecinde UV Reaksiyonları.

Oksidasyon Prosesi	Reaksiyon
UV/H ₂ O ₂	$H_2O_2 + hv \rightarrow 2OH$ (2.5)
	$H_2O_2 \leftrightarrow HO_2^- + H^+$ (2.6)
	$HO_2^- + hv \rightarrow OH + O$ [52] (2.7)
UV/O ₃	$O_3 + hv \rightarrow O_2 + O^*$ (2.8)
	$O^* + H_2O \rightarrow 2OH^*$ (2.9)
UV/TiO ₂	$TiO_2 + UV \rightarrow TiO_2 + e^- + h^+$ (2.10)
	$Ti(IV) + H_2O \leftrightarrow Ti(IV)-H_2O$ (2.11)
	$Ti(IV)-H_2O + h^+ \leftrightarrow Ti(IV)-OH + H^+$ [53] (2.12)

2.3.3. İleri oksidasyon sürecinde fenton

Fenton prosesi hızlı ve atıksularda biyolojik olarak ayrışması güç kirlenmeler üzerinde oldukça etkili bir süreçtir [54], [29]. Foto-Fenton prosesi temel olarak UV ya da görünür ışık radyasyonu altında yürütülmektedir. UV ışığı, Fe³⁺/H₂O₂ ile tepkimeye girerek oksidatif radikallerin oluşmasını sağlamaktadır [29].

UV ışıkları ayrıca atıksulardaki Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ) ve toksisiteyi de düşürmektedir [55] [22]. Hızlı ve seçici olmayan özellikleri ile Elektro-Fenton prosesi geniş bir kirlenici spektrumunda özellikle organik kirlenmelerin gideriminde kullanılabilir bir süreçtir [20], [30].

Reaksiyonlar, hidrojen peroksitin katalitik olarak demir iyonları yardımı ile okside olması sonucunda hidroksil oluşturmaktadır.

Hidroksil radikalleri ile organik maddeler arasındaki reaksiyon iki aşamada gerçekleşmektedir:

- (i) Su molekülünden hidrojen atomunun ayrılması ve hidroksil radikallerinin oluşması.
- (ii) Oluşan hidroksil radikallerinin hedef kirlenici ile tepkimeye girmesi.

2.3.4. Sonoliz

Ultrason teknolojisinin atıksularda uygulamaları konusunda son yıllarda yapılan çalışmalar, organik bileşiklerin parçalanması konusunda oldukça umut vaat edici sonuçlar vermektedir [45]. Ultrason teknolojisinin en önemli avantajı kimyasal kullanımı olmadan oksidasyon prosesin devamının sağlanmasıdır. Sonoliz prosesi, ultrason ile oluşturulan serbest radikaller ile ilerlemektedir. Radikaller, kavitasyon ile meydana gelmektedirler. Kavitasyon, sıvı içerisinde kabarcıkların oluşması, bu kabarcıkların büyümesi ve son olarak da kabarcıkların çökmesi olarak tanımlanmaktadır. Kavitasyon prosesi boyunca, kabarcıklar yüksek sıcaklık ve yüksek basınç sonucu oluşmaktadır. Yüksek sıcaklık ve basınç sonucunda oluşan kavitasyon balonları, termal çözünme ile su moleküllerini parçalayarak •OH ve •H [57], [45] radikallerini oluşturur. Reaksiyon aşağıdaki şekilde gerçekleşir:



Kavitasyonun oluşumunu etkileyen dört ana faktör bulunmaktadır:

- (i) Ultrason alan yoğunluğu
- (ii) Atık suyun fiziksel özellikleri
- (iii) Sıcaklık
- (iv) Çözünmüş gazların su içerisindeki yüzdesi.

Listelenen parametreler kavitasyonun oluşumu ile birlikte oluşacak hidroksil miktarını da değiştirmekte, dolayısı ile atıksu arıtmada elde edilecek hedef kirletici derişiminin değişimi ile doğrudan bağlantılı sonuçlar vermektedir.

2.3.5. Fotokatalitik teknikler

Fotokatalitik etki, çevresel amaçlarla atıksu arıtımında, tehlikeli atık kontrolü için, hava ve suda dezenfeksiyon sağlamak için kullanılmaktadır. Fotokatalitik etkinin sağlanabilmesi için titanyum dioksit gibi yarı iletken bir yüzeye ihtiyaç duyulmaktadır.

TiO₂ bant aralığı 3.0 eV olan bir yarı iletken olup, UV ışığı elektron çiftlerini uyarmaktadır. Bu prosesin sonucu olarak; titanyum dioksit, organik bileşenleri su ve karbon dioksit'e çevirebilecek olan hidroksil radikallerini ($\bullet\text{OH}$) oluşturur [32]. Hidroksil radikallerinin üretimi farklı reaksiyon mekanizmalarıyla takip edilir.

Titanyum dioksitin birçok avantajı vardır. TiO₂ biyolojik ve kimyasal olarak inert, toksik olmayan, pahalı olmayan ve hem foto korozyon hem de kimyasal korozyona karşı dayanıklı bir malzemedir [58].

Titanyum dioksitin fotokatalitik etkisi, titanyum dioksitin partikül boyutunun küçülmesi ile artış göstermektedir. Bu durum, küçük partikül boyutuna sahip titanyum dioksit ile yüzeyin kaplanması sonucu elde edilen yüzey alanının daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Bu yüzden, araştırmacılar genellikle titanyum dioksit ile yaptıkları çalışmalarda etkin yüzey alanını ve fotokatalitik etkiyi arttırmak için, küçük partikül boyutlarını tercih etmektedirler [59], [60].



2.3.6. İleri oksidasyon prosesinde plazma kullanılması

Plazma konusunda yapılan çalışmalar incelendiğinde, plazma teknolojisinde farklı geometrilerde ve farklı çalışma prensiplerine sahip tasarlanan reaktörler görülmüştür. Korona deşarjı (corona discharge), dielektrik bariyer deşarjı (dielectric barrier discharge), darbeli elektroliz deşarjı (glow discharge electrolysis), süzülme ark deşarjı (gliding arc discharge), jet plazma [61] [48] [62] teknikleri gibi çalışmalar tespit edilmiştir.

Plazma prosesi su ve atıksularda; tehlikeli ve toksik bileşenleri indirgemedi, suyun mikrobiyal içeriğini düzenlemede ve inorganikler ile biyolojik olarak ayrışması güç

organiklerin parçalanmasında çok büyük bir potansiyele sahiptir [28], [61]. Tüm bu bilgilerin ışığında, plazma teknolojisi ayrıca dekontaminasyon ve sterilizasyon amaçları için de kullanılabilir bir prosesdir.

Plazma teknolojisinin bir diğer avantajı ise çalışma şartlarıdır. Plazma prosesi; ortam basıncı, yüksek basınç ve alçak basınç altında, farklı sıcaklıklarla çalışılabilir. Bu durum prosesin farklı kimyasal ya da fiziksel proseslere entegre edilmesine olanak vermektedir.

Dielektrik bariyer deşarj (DBD) reaktörlerinde reaktif türler; oksijen, hava, argon, helyum vb. nötral gazların sisteme beslenmesi sonucunda, bu gazların tepkimeye girmesi ile oluşmaktadır. OH, O, ve H₂O₂ gibi reaktif türler UV ışığı altında üretilmektedir [63] [64]. Tepkimeler sonucunda oluşan reaktif türler organik bileşikleri parçalayabilecek yüksek oksidatif potansiyele sahiptir [65].

Plazma reaktörünün genel çalışma prensibi şu şekildedir: Su ve seçilen plazma gazı reaksiyon olacak kısma girer, plazma gaz fazının içerisinde yüksek yoğunluklu elektrik alan ve suyun arasında oluşur. Isıl olmayan plazma üretimi gaz ve sıvı ara yüzeyinde güçlü oksidantlar oluşturur. Bu oksidantlar, sıvı içerisine nüfuz ederler [66]. Sıvılar, özellikle su fazında gaz fazına kıyasla daha yüksek dielektrik sabitine sahiptir [48].

2.4. Plazma Teknolojisi

2.4.1. Plazmanın tanımı

Evrenin yüzde doksan dokuzundan fazlası plazmadan oluşmaktadır. Plazmaya oluşumlarına; aurora, şimşek, güneş çekirdeği, alev ve daha birçok örnek verilebilir. Plazma, gaz veya sıvı içerisindeki; iyonize serbest radikaller, iyonlar ve nötraller olarak tanımlanmaktadır [61]. Plazmada negatif ve pozitif şarj edilmiş iyonlar bulunmaktadır. Bu iyonların sahip olduğu elektrik iletkenliği bazen metallere bile yüksek olabilmektedir [48].

Plazma, birçok endüstriyel uygulamada geniş yer bulmaktadır. Materyal üretim prosesleri, tekstil üretim prosesleri, kaplama prosesleri, yarı iletken malzeme üretimi, ışık kaynakları ve daha birçok alanda sıklıkla tercih edilen bir teknoloji haline gelmiştir [48].

Çalışma sıcaklığı baz alınarak plazma prosesi iki temel başlık altında incelenebilir.

- (i) **Termal plazma:** Plazma oluşturmak için yüksek elektrik enerjisi uygulanmasıyla, yüksek ısı akışı yaratılmaktadır. Bu proses ısı ya da termal plazma olarak adlandırılmaktadır. Bu prosesden elde edilen ısı enerjisi, atık yakma prosesinde kullanılabilir [67], [61].
- (ii) **Isıl olmayan plazma:** Isıl olmayan plazma uygulamalarında sisteme beslenen gazın iyonize olması için oda sıcaklığı ya da oda sıcaklığının biraz üzerinde bir sıcaklık gereklidir. Bu yüzden bu süreç soğuk plazma olarak da adlandırılmaktadır.

Plazma prosesi incelendiğinde, kimyasal özellikleri ve katman özellikleri bakımından birçok avantaja sahiptir. Tablo 2.7’de plazma prosesinin sahip olduğu avantajlar listelenmiştir.

Tablo 2.7 Plazma prosesinin avantajları.

Kimyasal özellikler bakımından	<ul style="list-style-type: none">- Plazma polimerizasyonu için kullanılacak temel maddelerin kimyasal çeşitliliğinin çok olması- Polimerizasyon için herhangi bir yardımcı madde gerekliliğinin olmaması- Yüksek derecede çapraz bağlanma yeteneği
Katman özellikleri bakımından	<ul style="list-style-type: none">- Substrata iyi bağlanma- Homojen katman kalınlığı ve yapısı- Yüzey ve katman özelliklerinin spesifik amaçlar için modifiye edilebilir olması- En ince katmanlarda bile boşlukların bulunmaması

2.4.2. Su dekontraminasyonunda termal olmayan plazma kullanımı

Su arıtmada termal olmayan plazma metotlarının kullanımı üzerine yapılan araştırmalar son yıllarda artış göstermiştir. Bu artışın temel sebebi bu metodun çok etkili olması ve bekleme süresinin kısa olmasıdır. Bunun yanı sıra plazma metotları, ultraviyole radyasyon ile birleştirilerek daha etkili hale getirilebilir ve istenilen radikaller oluşması kolaylaştırılabilir [48].

Termal olmayan plazma prosesinin en önemli kısmı sistemin kontrolü ve stabilizasyonudur. Bu durum özellikle sıvılarla doğrudan temasta olan plazmalar için önem teşkil etmektedir. Bunun sebebi, sıvılarda oluşan plazmalar için tepkimelerde denge durumunun stabilizasyonunu sağlamanın gaz fazı içerisinde oluşanlara kıyasla daha zor olmasından kaynaklanmaktadır [68].

2.4.3. Reaksiyon mekanizması

Plazmanın etkileşim içerisinde olduğu sıvıya olan deşarj tipine göre reaksiyon mekanizması üç alt başlık altında incelenebilir:

- (i) **Doğrudan sıvı fazına deşarjlar:** Bu ilk grupta sıvı faza doğrudan uygulama yapılmaktadır. Bu proses sıvı flama ya da korona deşarjı olarak isimlendirilmektedir. Termal olmayan plazma prosesinde doğrudan sıvıya plazma deşarjı için iki konfigürasyon vardır. Bunlar; iğneden plakaya ya da plakadan plakaya şeklinde tasarlanmaktadır [69], [70].
- (ii) **Sıvı yüzeyine deşarjlar:** Sıvı yüzeyine deşarj durumunda, plazma oluşturmak için hava ya da başka bir inert gazın kullanılması gerekmektedir [61].
- (iii) **Sıvı içerisine kabarcık deşarj edilmesi:** Sıvı içerisine kabarcıklar ya da buharla birlikte yapılan elektrik deşarjı ile bu baloncuklar sıvı tarafından sarmalanır ve elektrot gibi davranır [61].

2.4.4. Reaksiyon kinetikleri

Suyun başlangıçtaki organik içeriği baz alınarak konsantrasyonun plazma prosesi boyunca kinetiği, bozunma reaksiyon hızı hesaplanarak belirlenir.

- (i) **Yüksek konsantrasyonlu solüsyonlarda:** Reaksiyon hızı, aktif plazma türlerinin yüzey molekülleri ile çarpışmasından yola çıkılarak belirlenir. Proses sonucunda sıfırcıncı dereceden bir reaksiyon ortaya koyar.
- (ii) **Seyreltilmiş solüsyonlarda:** Ayrışma prosesi, difüzyonla kirletici bileşenin teması üzerinden belirlenir. Bu yüzden birinci dereceden bir reaksiyon ortaya çıkar.

Reaksiyon hız sabiti k , aşağıda belirtilen birinci dereceden denklem ile hesaplanmaktadır:

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (2.21)$$

Bu denklemde;

C : Su içerisindeki diklofenak konsantrasyonu,

k : hız sabiti,

t : reaksiyon süresini ifade etmektedir.

Bu denklemin integrasyonu sonucunda aşağıdaki denklem elde edilebilir:

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -kt \quad (2.22)$$

Bu denklemde;

C_t : t anındaki diklofenak konsantrasyonu,

C_0 : diklofenak kimyasalının başlangıç konsantrasyonunu ifade etmektedir.

Diklofenak konsantrasyonu, başlangıç konsantrasyonunun yarısına inene dek geçecek zaman hız sabiti kullanılarak aşağıdaki denklemden kullanılabilir:

$$t_{1/2} = -\ln \frac{2}{k} \quad (2.23)$$

2.4.5. Plazma prosesinin atıksu uygulamalarında kullanımı

Dielektrik bariyer deşarjında plazma teknolojisi son yıllarda sistemin kendine özgü avantajları sebebiyle araştırmacıların ilgisini çekmeye başlamıştır [71]. Katalizör arıtımı [64], [72], yüzey arıtımı, uçucu organik bileşik (VOC) deşarjasyonu [73] ve daha birçok alanda plazma teknolojisi geniş bir yelpazede kullanılmaktadır. Atıksulardaki kontaminasyonlar konusunda da sıklıkla kendine yer bulan plazma teknolojisi, atıksularda bulunan toksik ve ayrışması güç bileşenleri de küçük ve tehlikesiz bileşenlere çevirmektedir.

İlaç bileşenlerinin deşarjının plazma prosesleri ile giderimi konusunda son zamanlarda yapılan çalışmalar incelenmiştir. Yapılan bir çalışmada, pulsed korona deşarjı atmosfer basıncında ve oda sıcaklığında, plazma gazı olarak oksijen kullanımı ile 10 dk. boyunca uygulama yapılmıştır. Başlangıçta diklofenak derişimi 55 mL hacim için 5 mg/L olarak ölçülmüştür. Diklofenak 7 dakikanın sonunda tamamen uzaklaştırılmıştır [47].

Diğer bir çalışmada, ilaç bileşeni ayrıştırılması için dielektrik bariyer deşarjı kullanılmıştır. 2-naphthol bileşeni, 6 dakika sonunda %98,6 oranında giderim verimi sağlanmıştır [63].

Hao ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise 4-klorofenol hedef kirleticisini sulardan uzaklaştırmak üzerine çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda ısı olmayan plazma teknolojisi TiO_2 'in sisteme entegrasyonu ile elde edilen sonuçlarda oluşan aktif türlerin arttığı dolayısıyla 4-klorofenol ve TOC (toplam organik karbon)'nun giderim verimlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Yapılan deneylerde hidrojen peroksit oluşum hızının 1.10×10^{-6} ile 1.50×10^{-6} M/s arasında olduğu tespit edilmiştir [32].

Bruggeman ve Christophe ise atmosfer basıncı altında ısı olmayan plazma prosesinde meydana gelen aktif tür üretim mekanizmaları ve fiziksel karakteristikleri üzerine yazılmış olan makaleler kullanılarak gözden geçirme çalışmaları yapmışlardır. Yapılan gözden geçirme çalışmasında darbeli deşarj reaktörü (glow discharge reactor) kullanımı ile katot alanında elektron yoğunluğu 10^{20} ila 10^{21} m^{-3} olarak tespit edilmiştir [68].

Magureanu ve arkadaşlarının ilaç yapımında kullanılan pentoksifilin sulardan ısı olmayan plazma metodu ile giderilmesi konusu çalışılmıştır. Çeşme suyu ile hazırlanan

200 mL ve 150 mg/L pentoksifilin arıtımı için, plazma gazı olarak oksijen kullanılmış ve 600 sccm akış hızında sisteme beslenmiştir. Bunun sonucunda 60 dakikalık arıtım süresi ile %92,5 giderim verimi elde edilmiş, sisteme beslenen kirleticinin başlangıç derişimi azaldıkça giderim veriminin arttığı ve giderim süresinin kısaldığı görülmüştür [74].

Magureanu ve arkadaşları, üç antibiyotik β -laktam bileşeninin su içerisindeki giderimi ısı olmayan plazma metodu ile giderimi üzerine çalışma yapmışlardır. Oda sıcaklığında, atmosfer basıncında ve sisteme plazma gazı olarak oksijen beslenerek, 100 mg/L konsantrasyonunda çözeltinin beslenmesi sonucu 10 dakikada amoksilin ve 30 dakikanın sonunda oksasilin ve ampisilin bileşenlerinin parçalandığı gözlemlenmiştir [75].

Banaschik ve arkadaşları; karbamazepin, diatrizoat, diazepam, diklofenak, ibuprofen, 17α -etinilestradiyol, trimetoprim kimyasalları ile korona deşarj yöntemini kullanarak çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda ayırışma oranı %45 ila %99 arasında ve arıtım süresi için de 15 dakikadan 66 dakikaya kadar süren arıtım süreleri elde edilmiştir. Bu çalışmayı özel kılan nokta ise çalışmada enerji verimliliği analizlerinin de yapılmış olmasıdır. [76].

Jakob Barz ve arkadaşları tarafından Fraunhofer Enstitüsünde (Stuttgart, Almanya) 2015 yılında yapılan çalışmada ise suların florokarbonların giderimi dielektrik bariyer deşarj reaktörü ile çalışılmıştır. Çalışmalar sonucunda oksijen gazının plazma gazı olarak sisteme beslenmesi sonucu sistemin giderim veriminin arttığı, florin gideriminin de organik karbon gideriminden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Karbamazefin gideriminin ise 1 dakika sürdüğü belirtilmiştir [28].

2016 yılı başlarında DBD reaktörü ile Fraunhofer IGB (Stuttgart, Almanya)'de yapılmış olan çalışmadan elde edilen deney sonuçları Tablo 2.8'de listelenmiştir. Junhuan'ın yaptığı deneylerde [77] model kirletici olarak farklı derişimlere sahip diklofenak bileşeni kullanılmıştır.

Tablo 2.8 *Diklofenak derişimi ve kullanılan plazma gazına göre tepkime hızında meydana gelen değişim.*

Plazma gazı	Başlangıçtaki diklofenak derişimi	Tepkime hızı, k [77]
Oksijen	200 µg/L	9.647
Oksijen	10 mg/L	2.004
Sentetik hava	200 µg/L	0.870
Sentetik hava	10 mg/L	0.442

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kimyasal Materyaller

Tablo 3.1’de bu tez çalışmasında kullanılan kimyasalların formülleri, CAS numaraları ve molekül ağırlıkları bulunmaktadır. Tablo 3.2’de ise listelenen kimyasalların hangi işlem için kullanıldığı belirtilmektedir.

Tablo 3.1 Tez çalışmasında kullanılmış olan kimyasalların listesi.

Bileşen	Formül	CAS Numarası	Molekül Ağırlığı (g/mol)
Kloroform	CHCl ₃	67-66-3	119.38
Sterik Asit	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	57-11-4	284.48
Diklofenak Sodyum Tuzu	C ₁₄ H ₁₀ C ₁₂ NNaO ₂	15307-79-6	318.13
Milli-Q Suyu	H ₂ O		18.02
Asetonitril	CH ₃ CN	75-05-8	41.05
Titanyum İzopropoksit	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	546-68-9	284.22

Kaynak: Sigma Aldrich.

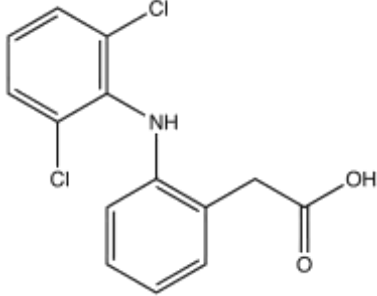
Tablo 3.2 Tez çalışmasında kullanılan kimyasalların deneylerde kullanımı.

Bileşen	Kullanım amacı
Kloroform	Sterik asiti çözerek çözelti oluşturmak için kullanıldı
Sterik Asit	Fotokatalitik kaplama için yapılacak kaplama için kullanıldı.
Diklofenak Sodyum Tuzu	İstenilen derişimde hedef kirletici içeren çözelti hazırlamak için kullanıldı.
Milli-Q Suyu	Çözelti hazırlanmada kullanıldı.
Asetonitril	HPLC cihazında hareketli faz olarak kullanıldı.
Titanyum İzopropoksit	ICP cihazında plazma kaplaması yapımında kullanıldı.

3.1.1. Diklofenak sodyum tuzu

Diklofenak çözeltisi, diklofenak sodyum tuzunun su içerisinde çözülmesi ile hazırlanmıştır. Tablo 3.3'te diklofenak için genel karakteristik özellikler listelenmiştir.

Tablo 3.3 Diklofenak sodyum tuzu.

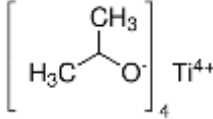
Tedarikçi Firma	Sigma Aldrich, Almanya
CAS numarası	15307-79-6
Molekül ağırlığı	318.13 g/mol
Suda çözünürlük	50 mg/mL
Diklofenak sodyum tuzunun molekül formülü	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NO ₂ Na
Diklofenak sodyum tuzunun molekül yapısı	

Kaynak: Sigma Aldrich.

3.1.2. Titanyum izopropoksit

Titanyum İzopropoksit (Tablo 3.4), cam lamel ve daha sonra alüminyum elektrotun kaplanması için kullanılmıştır.

Tablo 3.4 Titanyum İzopropoksit.

Tedarikçi Firma	Sigma Aldrich, Almanya
CAS numarası	546-68-9
Molekül formülü	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄
Molekül ağırlığı	284.22 g/mol
Kullanıldığı yer	Plazma kaplama (ICP)
Asetonitril kimyasalının yapısal gösterimi	

Kaynak: Sigma Aldrich.

3.2. Deney Süreci

Yapılan çalışma iki ana bölüme ayrılmıştır. İlk kısım, sterik asitin titanyum dioksit ile kaplanmış olan cam lamel üzerindeki fotokatalitik ayrıştırılması ile ilgili çalışmalar yoğunlaşmıştır. İlk kısmın tamamlanması ile birlikte fotokatalitik etkinin belirlenmesinin ardından, ikinci kısımda titanyum dioksit ile alüminyum reaktör üzerine kaplama yapılmış ve DBD reaktörüne diklofenak hedef kirleticisini içeren su beslenerek deneyler yapılmıştır. Arıtım sırasında düzenli aralıklarla alınan örnekler analiz edilmiştir. Yapılan çalışmada bazı parametreler değiştirilerek giderim verimi ve giderim süresine olan etkiler araştırılmıştır.

Diklofenak kirleticisinin sulardan uzaklaştırılması deneyleri aşağıdaki parametreler seçilerek tamamlanmıştır:

- (i) Gaz tipi (oksijen ve hava);
- (ii) Gaz akış hızı (100 sccm ve 200 sccm);
- (iii) DCF derişimi (0,2 mg/L ve 10 mg/L);

Karakterizasyon prosesi ise farklı süreçler için aşağıdaki gibi yapılmıştır:

- (i) Yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC-High Performance Liquid Chromatography), DCF içeren suların arıtımı sonrası ve sırasındaki, suyun DCF derişimini tayin etmek için kullanılmıştır.
- (ii) Fourier Dönüşümlü Kıızılötesi Spektroskopisi (FT-IR - Fourier Transform Infrared Spectroscopy) titanyum dioksit kaplı olan lamel üzerine spin kaplama ile sterik asit kaplanması sonrasında UV spektrasında farklı dalga boylarında ışıklar altında sterik asitin (SA) ayrışması bu cihaz ile belirlenmiştir. Belirleme kaplama kalınlığının derişimi ile orantılı olarak hesaplanmıştır.
- (iii) Su damlacığı temas açısı ölçümü, titanyum dioksit kaplı alüminyum reaktör için yapılmıştır. Bu analiz, titanyum dioksit kaplanan elektrotun fotokatalitik etkinliğinin olduğunu kanıtlamak amacı ile yürütülmüştür.

Deneyde iki temel bölüm bulunmaktadır. Bunlar:

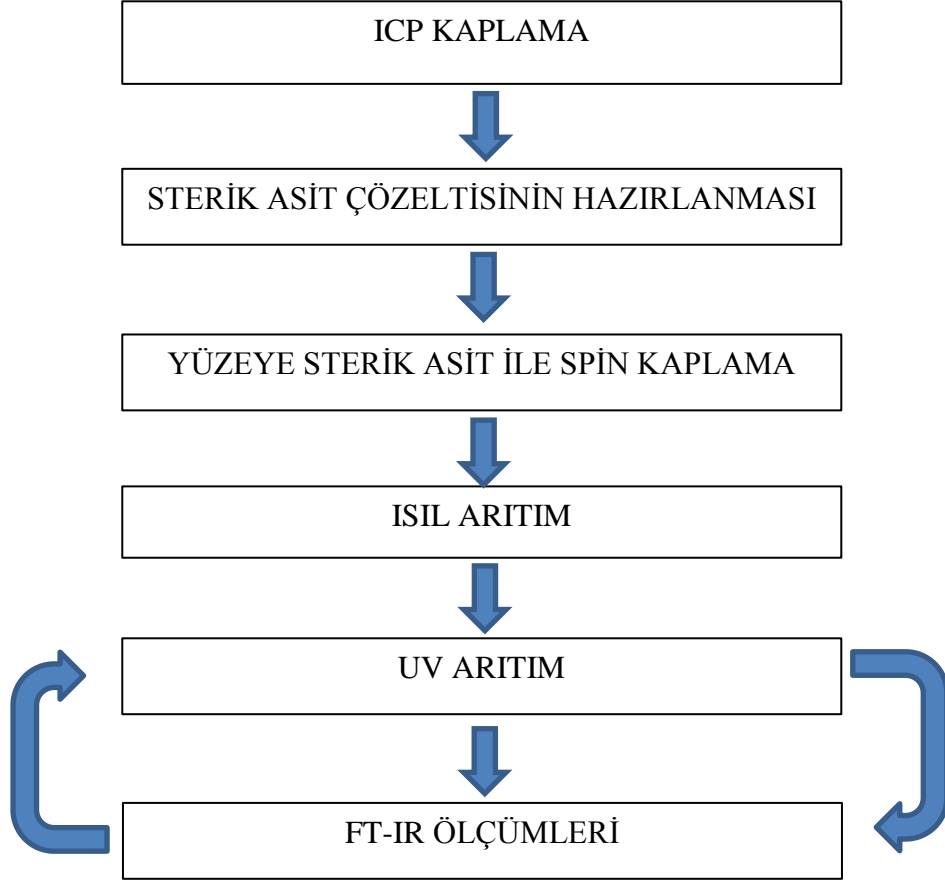
- (i) Titanyum dioksitin (TiO_2) fotokatalitik etkisinin belirlenmesi,
- (ii) DBD reaktörünün, fotokatalitik etki ile birleştirilmesi sonucu ortaya çıkan arıtma veriminin değerlendirilmesi şeklinde sınıflandırılabilir.

Birinci kısımda, titanyum dioksit farklı kaplama kalınlıklarında cam lamelin yüzeyine ICP cihazı kullanımı ile kaplanmıştır. Daha sonra bu yüzey spin kaplama yöntemi ile 0.05 M sterik asit ile kaplanmıştır. Hazırlanan bu örnekler farklı dalga boylarında ultraviyole ışıklar uygulanarak sterik asit parçalanması gözlemlenmiştir. Bu kısım, cam yüzeye uygulanan titanyum dioksitin fotokatalitik etkisini gözlemlemek için yapılmıştır.

İkinci kısımda ise, etkisi gözlemlenen titanyum dioksit belirlenen kaplama kalınlığında, DBD reaktörünün içerisine yerleştirilecek olan alüminyum silindirin dış yüzeyine uygulanmıştır. Reaktör devreye alınarak oksijen ve sentetik havanın plazma gazı olarak kullanılması, reaktöre farklı debilerde gaz beslenmesi, farklı hedef kirletici derişimlerinin kullanılması ile deneyler tamamlanarak giderim verimlerinde gerçekleşen değişiklikler gözlenmiştir.

3.2.1. Fotokatalitik etkinin tespit edilmesi

DBD reaktörünün içine yerleştirilecek olan alüminyum elektrotun titanyum dioksit ile kaplanma sürecinin başlatılmasından önce, fotokatalitik etkinin kaplama kalınlığı ile değişiminin gözlemlenmesi gerekmektedir. Bu yüzden, öncelikle cam lamel üzerine uygulamalar yapılmıştır. Yapılan deneyin akış şeması aşağıda (Şekil 3.1) gösterilmektedir.



Şekil 3.1 Fotokatalitik etki tayini için yapılan deneyleri gösteren akış şeması.

3.2.1.1. Cam lamellerin kaplanması için ICP (İndüktif eşleşmiş plazma) metodunun kullanılması

ICP cihazı ile kaplama işlemi, sisteme Argon ve Oksijen gazı beslenerek alçak basınç altında gerçekleştirilmiştir.

Argon ve oksijen gazlarının plazma gazı olarak sisteme beslenmesi sonucu, örneklerin yüzeyine titanyum izopropoksit (IV) ile kaplanması yapılmıştır. Kaplama işlemi her bir örnek takımı için farklı kaplama kalınlığında yapılmıştır. ICP cihazının içine her farklı kaplama kalınlığı için lamel ve bir küçük alüminyum kaplı metal

yerleştirilmiştir (Görsel 3.1). Lamellere aşağıdaki süreçler uygulanırken, metal parçacıklarda da titanyum dioksit kaplamasının kalınlığı elipsometre cihazı ile ölçüldü.



Görsel 3.1 ICP ile yapılan kaplama sonrası örneklerin görünümü

3.2.1.2. Sterik asit solüsyonunun hazırlanması

Yapılan çalışmalarda, 0,05 M (14,3 mg/mL) sterik asit kullanılmıştır. İhtiyaç duyulan sterik asit (Tablo 3.5) solüsyonunu hazırlamak için, hassas terazide 0,286 gram sterik asit tartılarak 20 mL kloroformun içerisinde eklenir. Kapağı kapatılan şişe içerisinde homojen bir karışım elde edilene dek çalkalama işlemi yapılır. Gerekli solüsyon bu şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözelti spin kaplama prosesi ile daha önceden TiO₂ kaplanmış olan cam lamel yüzeye uygulanmıştır.

Sterik asit bu çalışmada model bileşik olarak seçilmiştir. Bunun sebebi, sterik asitin UV radyasyonu altında parçalanma prosesinin diğer kimyasal bileşiklere kıyasla daha az karmaşık olmasıdır ve bunun sonucunda kolay bir şekilde izlenebilmesidir.

Tablo 3.5 Sterik asit.

Tedarikçi Firma	Sigma Aldrich, Almanya
CAS Numarası	57-11-4
Molekül Ağırlığı	284.48 g/mol
Molekül Formülü	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH

Kaynak: Sigma Aldrich.

Kloroform (Tablo 3.6), yüksek sterik asit çözme yeteneğine sahip olduğu için 0,5 M'lık sterik asit / kloroform çözeltisi hazırlanmak amacıyla seçilmiştir [78].

Tablo 3.6 *Kloroform çözeltisi.*

Tedarikçi Firma	J.T. Baker; ABD
CAS Numarası	67-66-3
Molekül Ağırlığı	119.38 g/mol
Molekül Formülü	CHCl ₃

3.2.1.3. Sterik asit ile titanyum dioksit kaplı cam yüzeye spin kaplama işlemi

Sterik asidin titanyum dioksit kaplanmış olan cam lamel yüzeye uygulaması spin kaplama işlemi SCS P6700 model spin kaplayıcı ile yapılmıştır. İstenilen uniform kaplamayı elde etmek için farklı devir hızları uygulanarak kaplama işlemi yapılmış ve yapılan kaplamalar farklı noktalardan FT-IR cihazı ile transmisyon modunda analiz edilmiştir. Kaplama kalınlığının eşit olarak dağılımı; kaplamada kullanılacak olan kimyasalın viskozitesine, kuruma hızına, içerisindeki katı yüzdesine, yüzey gerilimine ve dönme hızı gibi parametrelerle değişim göstermektedir.

Derişimi 14,3 mg/mL olacak şekilde hazırlanmış olan kloroform içerisinde çözülmüş sterik asit ile yapılan kaplama ortalama 20 °C sıcaklığında altında yürütülmüştür. Kloroform çok çabuk buharlaştığı için kullanılacak çözelti kaplama işleminden hemen önce hazırlanmalı ve uygulama işlemine başlanmalıdır.

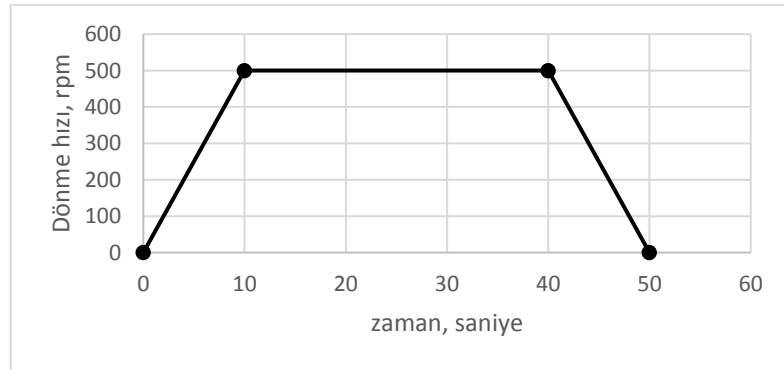
Kaplama sırasında çözeltinin lamelin tam orta noktasına uygulanabilmesi için cihazın üzerine uygulamada kullanılacak olan pipetin tam sığabileceği ve orta noktayı hedefleyen ek bir aparat tasarlanarak (Görsel 3.2) sisteme monte edilmiştir. Bu sayede merkeze uygulanan çözeltinin lamelin merkezinden kenarlara doğru eşit biçimde dağılması hedeflenmiştir.



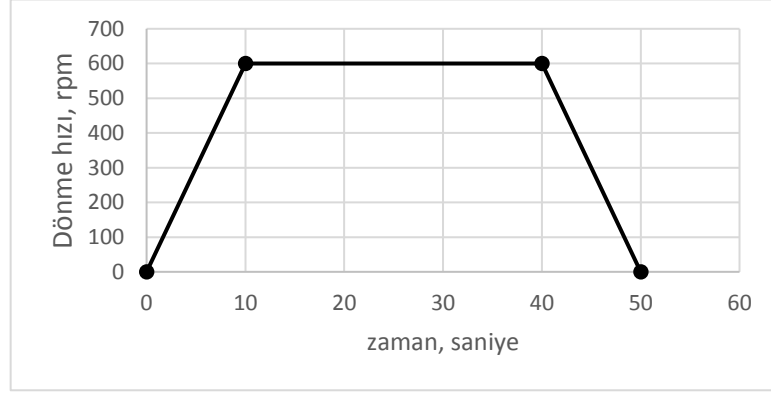
Görsel 3.2 Spincoater Model P6700 spin kaplayıcı üzerinde yapılan modifikasyon

Ayrıca yapılan laboratuvar çalışmalarında lamel yüzeyi için gerekenden fazla çözelti uygulanması durumunda çözeltinin lamelin dışına ve lamelin üzerine yerleştirildiği aparatın üzerine döküldüğü ve bu yüzden de lamelin iki yüzeyinin çözelti ile kesinlikle homojen olmayacak biçimde kaplandığı görülmüş ve görsel olarak yapılan çalışmalarda 150 μ L çözelti miktarının seçilen alan için ideal hacimde olduğu tespit edilmiştir.

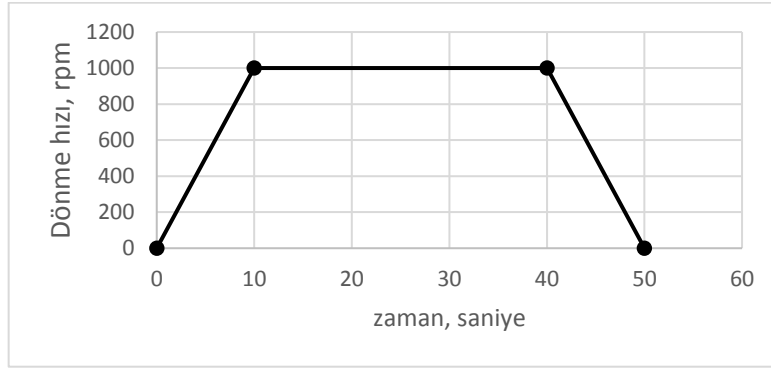
Spin kaplama prosesi; 500 rpm, 600 rpm ve 1000 rpm dönme hızlarında uygulanmıştır. Tüm bu uygulamalarda 10 saniye istenilen dönme hızına ulaşma süresi, 30 saniye istenilen dönme hızında bekleme süresi ve 10 saniye dönmenin tamamen durması için belirlenen süreler olarak belirlenmiştir. Dönme hızının arttığı ve azaldığı aralıklarda hızlar doğrusal olarak değişim göstermektedir (Şekil 3.2, Şekil 3.3, Şekil 3.4).



Şekil 3.2 500 rpm dönme hızı için spin kaplayıcının hızının zamana göre değişimi



Şekil 3.3 600 rpm dönme hızı için spin kaplayıcının hızının zamana göre değişimi



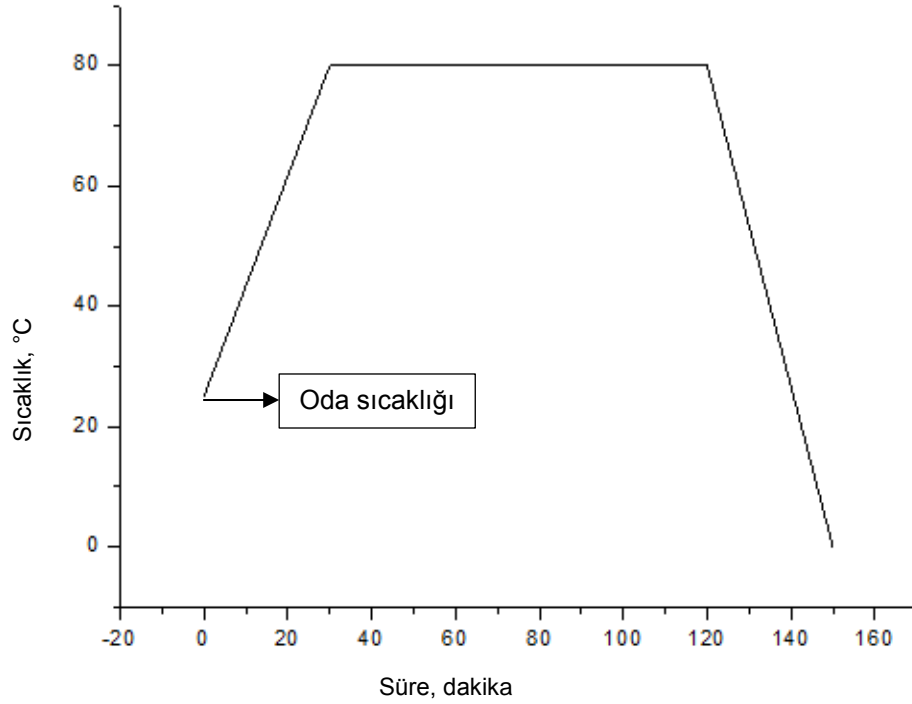
Şekil 3.4 1000 rpm dönme hızı için spin kaplayıcının hızının zamana göre değişimi

Sterik asit solüsyonu dönme hızı maksimuma ulaştığında uygulanmıştır. Uygulamanın ardından, kloroformun buharlaşması ve sterik asitin yüzeyde stabilizasyonunun sağlanması için örnekler ısıtma girmeye girmeden önce 15 dakika bekletilmiştir.

3.2.1.4. Isıl arıtım

Kaplama prosesinin tamamlanmasının ardından yüzeye yapılmış olan kaplamanın daha homojen olmasını sağlamak için ısıtma süreci uygulanmıştır. Isıl arıtım, 1 saat

süresince örneğin 80 °C sıcaklığında kül fırınında muamele edilmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Hedeflenen sıcaklığa ulaşmak için sıcaklığın artış hızı 2 °C/dakika olarak seçilmiştir. Sıcaklığın zamanla değişimi Şekil 3.5'te gösterilmiştir. Isıl arıtma süresince kül fırınına atmosferik hava beslenmiştir.



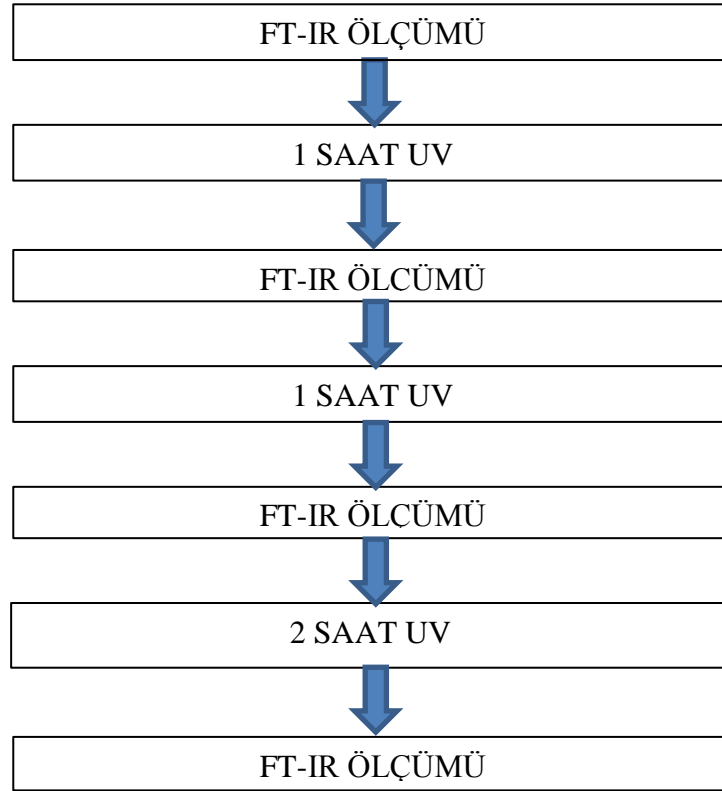
Şekil 3.5 Kül fırınının zamana göre sıcaklığının değişimi

Kullanılmış olan kül fırını (Nabertherm, ABD) tamamen kapalı bir sistem olmayıp, içerisine belirlenen debide atmosferik hava verilerek aynı oranda da baca bağlantısı ile salınım yapılmaktadır.

3.2.1.5. UV arıtımı ve FT-IR ölçümleri

Başlangıçta 500 rpm, 600 rpm ve 1000 rpm dönme hızlarında spin kaplama ile kaplanan örnekler hazırlandıktan sonra yukarıda belirtilen proseslerden geçen örnekler ile UV sürecine geçilmiştir. Şekil 3.6'de akım şeması verilen süreç şu şekilde gerçekleşmiştir:

- Isıl sürecin ardından daha şeffaf görünüm kazanan örnekler FT-IR cihazında transmisyon modunda her bir örnek için 10 farklı noktadan yapılan ölçümlerle analiz edilmiştir.
- Ardından örnekler 254 nm dalga boyundaki UV ışık kaynağı ile 90 derece açı yapacak şekilde yerleştirilerek 1 saat boyunca UV ışığına maruz bırakılmıştır.
- Örnekler üzerindeki sterik asit miktarı FT-IR ile transmisyon modunda her bir örnek için 10 farklı noktadan yapılan ölçümlerle analiz edilmiştir.
- Yapılan FT-IR transmisyon ölçümü sonrasında tekrar 1 saat UV uygulaması yapılmaktadır.
- Bu süreci takiben FT-IR transmisyon ölçümü sonrasında tekrar 2 saat UV uygulaması ve son FT-IR ölçümü yapılarak proses tamamlanır.



Şekil 3.6 UV artırımı akış şeması

Ultraviyole ışığa maruz kalan sterik asitin parçalanması daha önceden titanyum dioksit ile kaplanmış olan yüzeyin fotokatalitik etkisinin ne kadar güçlü olduğunu göstermektedir.

FT-IR cihazı ile yapılan transmisyon modunda analiz sonuçları baz alınarak en homojen yüzeye sahip olan örnek takımı 500 rpm dönme hızında kaplanan örnek takımı olarak belirlenmiştir.

Aynı deney titanyum dioksit kaplı olmayan bir lamel üzerine sterik asit kaplanarak yapılmış ancak herhangi bir sterik asit giderimi gözlenmemiştir.

FT-IR cihazı ile yapılan deneylerde, sterik asit 3000 cm^{-1} - 2700 cm^{-1} arasında kaydedilmiş ve pik noktalar genellikle 2950 cm^{-1} - 2875 cm^{-1} ve 2863 cm^{-1} - 2830 cm^{-1} arasında görülmüştür.

Aynı örneğe her UV uygulamasının ardından yapılan transmisyon analizinde sonucun farklı çıkmasının sebebi fotokatalitik etki ile karbon ve hidrojen arasındaki karakteristik frekansın gerilmesidir.

Bu çalışmada, 254 nm'den kısa dalga boyu salınımı yapan ultraviyole kaynakları kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda, sterik asit ile kaplanan titanyum dioksitin fotokatalitik verimi incelenmiştir. Tablo 3.7'de uygulamalarda kullanılmış olan UV ışığına (Görsel 3.3) ait bilgiler bulunabilir.

Tablo 3.7 Orca UV-pro TS 40-2 UVC ışık kaynağına ait özellikler.

Tedarikçi Firma	Orca, Almanya
Model	UV-pro TS 40-2
Malzeme	Paslanmaz çelik
Çalışma Sıcaklığı	0 - 40 °C
Giriş Gücü	16 W
UVC	254 nm
Borunun vidadan uzaklığı	814 mm
Borunun çapı	34 mm
UV Yoğunluğu	150 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$



Görsel 3.3 Orca UV-pro TS 40-2 UVC ışık kaynağı

FT-IR ölçümü sonucu elde edilen absorbans değerinin integralinin alınması ile örnek yüzeyindeki sterik asit bozunması gözlemlenir. Sterik asitin UV ışığına maruz bırakılması sonucu bozunması aşağıdaki denklemde gösterildiği gibi hesaplanmıştır:

$$\text{Bozunma yüzdesi (\%)} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} * 100 \quad (3.1)$$

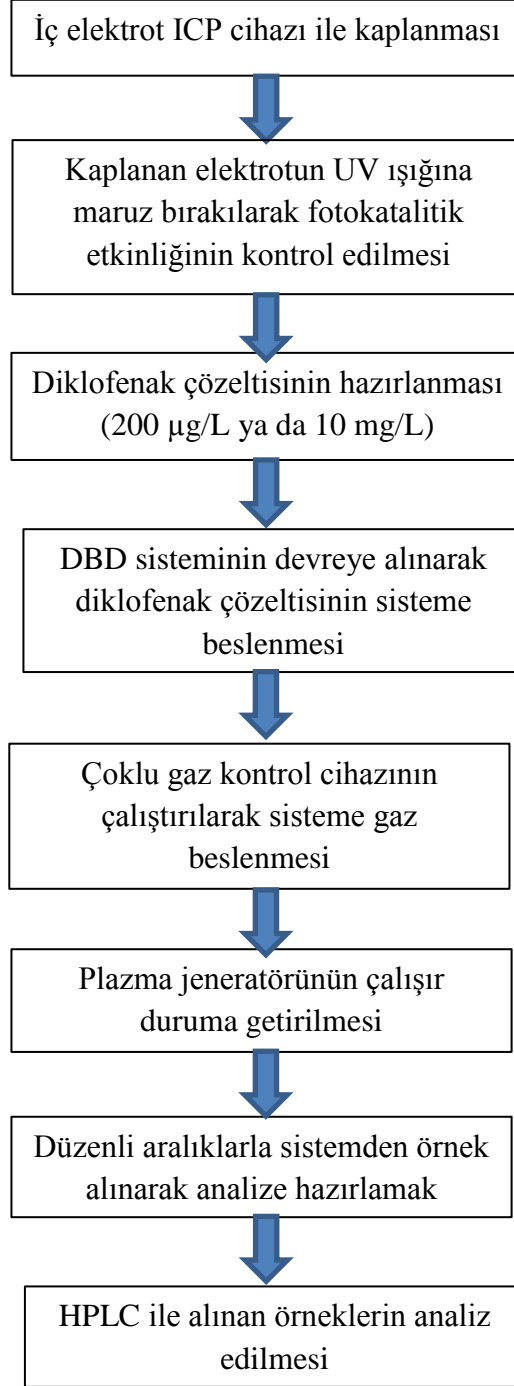
Bu denklemde;

A_0 : Başlangıçta ölçülen absorbans değeri

A_t : UV prosesi sonrasında ölçülen absorbans değeri.

3.2.2. DBD reaktörü ile su arıtma prosesi

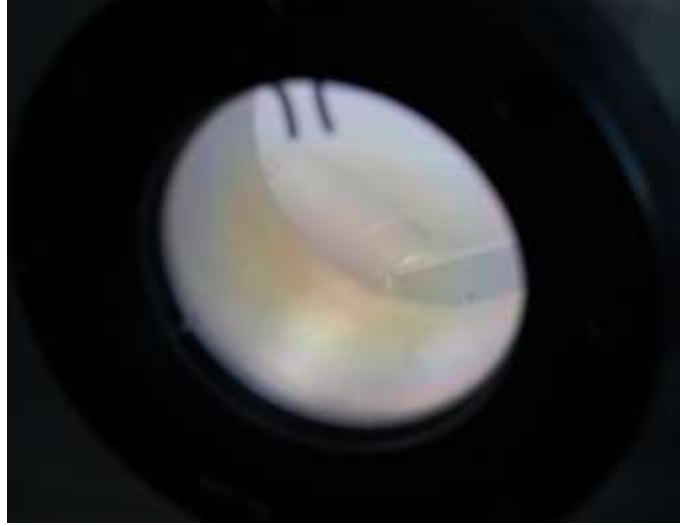
Titanyum dioksitin fotokatalitik etkisinin belirlenmesinin ardından deneyin ikinci kısmına geçilmiştir. İkinci kısım aşağıdaki akım şemasındaki gibidir (Şekil 3.7):



Şekil 3.7 DBD reaktöründe diklofenak arıtımı konusunda yapılan deneylerin akış şeması.

3.2.2.1. Elektrotun ICP (inductively coupled plasma) cihazı ile kaplanması

ICP cihazı ile kaplama işlemi (Görsel 3.4), sisteme Argon ve Oksijen gazı beslenerek alçak basınç altında gerçekleştirilmiştir. Argon ve oksijen gazlarının plazma gazı olarak sisteme beslenmesi sonucu, örneklerin yüzeyi titanyum izopropoksit (IV) ile kaplanması yapılmıştır. Kaplama kalınlığı ile fotokatalitik etkideki artış sebebi ile yapılan kaplamanın kalınlığı önceki deneylerden fazla seçilmiştir. Kaplama kalınlığının tayini için, elektrotla birlikte ICP içerisine bir alüminyum levha yerleştirilerek aynı süre kaplama işlemine maruz bırakılmış ve ardından alüminyum levha üzerinden elipsometre kullanılarak kaplama kalınlığı ölçümü yapılmıştır.



Görsel 3.4 Kaplama işlemi sırasında alınan görüntü

Ayrıca kaplamanın metal yüzeyde uniform olmasını sağlamak amacı ile elektrot için Görsel 3.5'te gösterilen ayaklık tasarlanmış ve bu şekilde yerleştirilerek kaplama işlemi tamamlanmıştır.



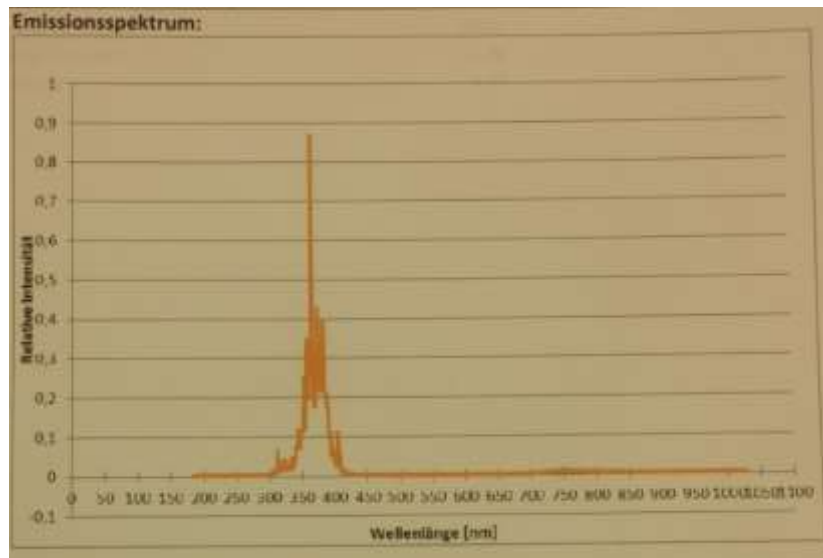
Görsel 3.5 Titanyum dioksit kaplama yapılmış olan DBD reaktörünün iç elektrotu

3.2.2.2. *DBD reaktörünün içerisinde bulunan elektrotun UV radyasyonuna maruz bırakılması*

Elektrota uygulanan UV arıtması alüminyum silindirin her yüzeyine 15 dakika boyunca uygulanmıştır. Uygulamada Hartmann UV-H 255, Almanya cihazı kullanılmış olup cihazın görünümü Görsel 3.6’da görülebilir. Ayrıca Görsel 3.7’de uygulanan UV ışığının emisyon spektrumu ve Tablo 3.8’de ışık kaynağının özellikleri görülebilir.



Görsel 3.6 Hartmann UV-H 255



Görsel 3.7 Hartmann UV-H 255 ışık kaynağı için emisyon spektrumu

Tablo 3.8 Hartmann UV-H 255 ışık kaynağının özellikleri.

Tedarikçi Firma	Hartmann Feinwerkbau GmbH
Model	ES 250
Çalışma Sıcaklığı	15 - 40 °C
UVA 315-400 nm	30 W
UVB 280-315 nm	3 W
Lambaların boyutları	218x165x260 mm
Yansıma materyali	Alüminyum
UV yoğunluğu	29.58 mW/cm ²
Cihazın ağırlığı	4.8 kg

3.2.2.3. Elipsometre ile fotokatalitik etkinliğin belirlenmesi

Elipsometre, optik tekniklerin kullanılması ile dielektrik özelliklerini örneğin ince filmlerin reaktif indeksini belirlemede kullanılır. Bu çalışmada elipsometre kaplama kalınlığının fotokatalitik etkisini karakterize etmede kullanılmıştır. Ölçümlerde kullanılan elipsometre Sentech SE801, Almanya modeli kullanılmış olup, cihaza ait resim Görsel 3.8’de görülebilir.



Görsel 3.8 Sentech SE801 Elipsometre

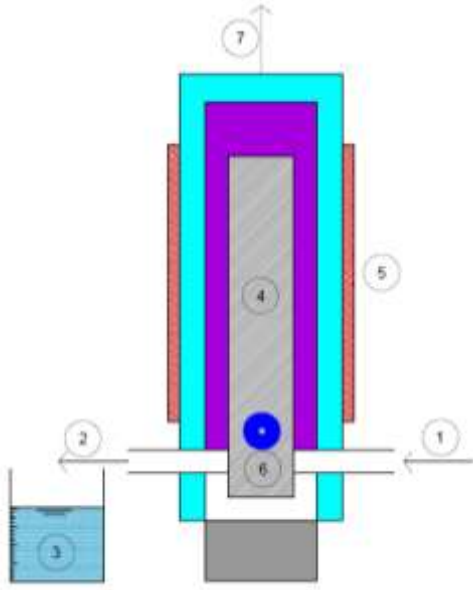
3.2.2.4. DBD reaktörünün hazırlanması

Plazma arıtım sistemi aşağıdaki dört ana birimden oluşmaktadır:

- (i) DBD reaktörü,
- (ii) Plazma jeneratörü,
- (iii) Su pompası,
- (iv) Çoklu gaz kontrol cihazı.

Dielektrik Bariyer Deşarj Reaktörü; Fraunhofer IGB enstitüsünde, Almanya'nın Stuttgart şehrinde tasarlanmıştır (Görsel 3.9). Laboratuvar ölçeklerinde ve küçük hacimler için tasarlanmış olan bu reaktörün iç kısmında bulunan alüminyum elektrot, içi boş bir silindir şeklinde tasarlanmıştır. En dış kısımda bulunan sıcak elektrot ile iç kısımda bulunan alüminyum elektrot arasına, yine silindir biçiminde cam bir tüp yerleştirilmiştir. Cam tüpün dış duvarları, yaklaşık 123 cm² alana sahip bakır örgü şeklinde sıcak elektrot ile sarılmıştır.

Cam tüp sisteme simetrik olarak yerleştirilmiştir. Cam ile metal silindir arasında yaklaşık 3.5 mm'lik bir mesafe bulunmaktadır. Bu mesafe yukarıdan aşağı süzülen su ile cam arasında plazma oluşumu için gerekli alanı ifade ettiği için çok kritiktir. Dış kısımda bulunan bakır örgü elektrota yüksek voltaj verilerek cam tüpün iç yüzeyinde plazma oluşması sağlanır. Sistem çalıştırılmadan önce tüm boru bağlantı noktaları herhangi bir sızıntı ihtimaline karşı kontrol edilmeli, topraklama, elektrik ve gaz bağlantıları kontrol edilmeli ve sistem çalışırken kesinlikle dışarıdan temas ve müdahale edilmemelidir.



- 1 Su girişi
- 2 Su çıkışı
- 3 Su toplama beheri
- 4 TiO₂ kaplanmış iç reaktör
- 5 Elektrot
- 6 Gaz girişi
- 7 Gaz çıkışı



Görsel 3.9 Tez çalışmasında kullanılan DBD reaktör şeması ve fotoğrafı

Elektrotlara yapılacak olan deşarj tipi ve şiddeti plazma oluşacak alanın büyüklüğü göz önüne alınarak belirlenmelidir. Bu belirlemenin yanlış yapılması durumunda, reaktörde plazma oluşumu sırasında kıvılcımlar oluşarak elektrotun korozyonuna ve aşınmasına sebep olarak plazma deşarjın elektrot üzerinde eşit yayılmasının önüne geçilmiş olur [61]. Çünkü kıvılcım oluşması durumunda bazı noktalarda çok yoğun plazma formasyonu görülürken, bazı noktalarda da plazma oluşumu görülmez. Bu durum, plazma sonucu oluşacak olan serbest radikallerin artılmak istenilen sıvı içerisinde eşit biçimde dağılamamasına ve verimin düşmesine sebep olur.

Su örneği, reaktörün iç kısmında bulunan metal elektrotun altından beslenmektedir. Elektrotun ortasından pompalanan su, silindirin ortasındaki boş hacmi doldurarak yukarı doğru yükselir ve üst noktaya ulaştığında su elektrotun dış yüzeyinden aşağı doğru süzülür. Burada suyun dış yüzeyde eşit olarak yayılması, istenilen giderim veriminin elde edilebilmesi için çok önemlidir. Buradan süzülen su sistemin hemen sol tarafına yerleştirilmiş olan beherin içerisine deşarj olur. Sisteme yaklaşık bir dakikalık beslemenin ardından, örnek çekilen hortumun ucu da reaktörün yanına yerleştirilmiş olan behere yerleştirilerek suyun sistemde sirkülasyonu sağlanır.

Güncel durumda, iyonize olacak gaz (oksijen ya da sentetik hava) iki elektrot arasında yukarıda bahsedildiği gibi plazmanın oluşacağı noktada yer alır. Plazma oluştuğunda bazı oksijen atomları tepkimeye girerek önce O₂ molekülü daha sonra da O₃ molekülü oluştururlar [63], [79].

Sistemde plazma oluşturmak için, Redline Technologies Elektronik GmbH, Almanya firmasından temin edilen G 2000 High Voltage Pulse Generator (Görsel 3.10) model plazma jeneratörü kullanılmıştır. Jeneratörün yapılan deneylerde kullanılan parametreleri Tablo 3.9’de listelenmiştir.

Tablo 3.9 Plazma jeneratöründe tez çalışması için kullanılan parametreler.

Tedarikçi Firma	Redline Technologies, Almanya
Model	G 2000 Yüksek Voltaj Jeneratörü
Voltaj	300V
Frekans	96.6 KHz
d	45.0 %
t _{on}	0.2 ms
t _{off}	4.2 ms



Görsel 3.10 G 2000 Yüksek Voltaj Jeneratörü, Redline Technologies, Almanya

3.2.2.5. *Diklofenak solüsyonunun hazırlanması*

Tezde kullanılan 200 µg/L ve 10mg/L derişimindeki çözeltiler aşğıdaki şekilde hazırlanmıştır:

- (i) **200 µg/L DCF solüsyonunun hazırlanması:** 10 mg diklofenak sodyum tuzu (Sigma Life Science CAS: 15307-79-6) hassas terazide tartılır, tartılan kimyasal 100mL Milli-Q su içerisinde çözüdür. Ardından, Eppendorf pipeti ile 1 mL çözeltili 500 mL'lik bir kaba alınır ve 500 mL su eklenir. Böylece 200 µg/L DCF solüsyonu hazırlanmış olur.
- (ii) **10 mg/L DCF solüsyonunun hazırlanması:** 1 g diklofenak sodyum tuzu hassas terazide tartılır. Tartılan diklofenak 100 mL Milli-Q su içerisinde çözüdür. Hazırlanan bu çözeltiliden pipet kullanılarak 2 mL alınır ve 2 L Milli-Q su ile karıştırılarak seyreltilir. Böylece 10 mg/L derişiminde diklofenak çözeltilisi elde edilmiş olur.

Diklofenak çözeltilisi reaktörün içerisine 0.43 L/dakika debi ile giriş yapmaktadır. Sisteme giriş yapan çözeltili içte bulunan elektrotun ortası delikten yükselerek yukarıda elektrotun yüzeyinde film şeklinde ince bir tabaka halinde yayılarak aşğı akış gerçekleştirir. Buradan sonra su çıkış suyu beherine deşarj edilmiştir.

DBD reaktörüne, oksijen ya da sentetik gaz ile beslemek ve plazma oluşumunu sağlamak için çoklu gaz kontrol cihazı kullanılmıştır. Kullanılan cihaz, 647 C MKS, ABD modeldir (Görsel 3.11 ve Tablo 3.10). Bu cihaz ile sisteme beslenen gazın veya gazların tek tek debileri girilerek istenilen gaz karışımları kolaylıkla elde edilebilmektedir. Bu çalışmada sisteme oksijen beslemek için %100 oksijen ve sentetik hava karışımı için %79 Azot gazı ve %21 Oksijen gazı ayarlanarak sisteme besleme yapılmıştır. Seçilen 100 sccm ve 200 sccm debilerinde ayarlanarak sisteme besleme yapılmıştır.



Görsel 3.11 Çoklu gaz kontrol sistemi, 647 C - MKS

Tablo 3.10 Çoklu Gaz Kontrol Sisteminin Özellikleri

Tedarikçi Firma	MKS, ABD
Model	647 C
Kanal sayısı	4
Çalışma Sıcaklığı	15 - 40 °C

3.2.2.6. DBD reaktörünün çalıştırılması

DBD reaktörünün çalıştırılması aşağıdaki şekilde yapılır:

- (i) Sisteme beslenecek olan çözelti behere boşaltılır.
- (ii) Su giriş borusu beherin içerisine yerleştirilir.
- (iii) Deşarj borusu başka bir beherin içerisine yerleştirilir.
- (iv) Tüm elektrik bağlantılarının doğru biçimde yapıldığından emin olunur.
- (v) DBD reaktörünün topraklama bağlantısının yapıldığı kontrol edilir.
- (vi) Plazma jeneratörü açılır ve Tablo 3.10'da belirtilen değerler ayarlanır.
- (vii) Çoklu gaz kontrol cihazı açılır.
- (viii) Kullanılacak gazların vanaları açık duruma getirilir.
- (ix) Çoklu gaz kontrol cihazından istenilen gaz veya gazların debisi ayarlanır.
- (x) Pompa 9 V değerine ayarlanır ve başlatılır.
- (xi) Pompa çalıştırdıktan sonra 60 saniye boyunca akan su ayrı bir behere deşarj edilir.
- (xii) 60 saniyenin sonunda deşarj borusu beslemenin yapıldığı behere yerleştirilir.

- (xiii) Belirlenen aralıklarla deşarj yapılan beherden arıtılmış su örnekleri alınır ve HPLC ölçümü için uygun örnekler hazırlanır.
- (xiv) Örnekler HPLC cihazının örnek bölmesine yerleştirilir.
- (xv) HPLC cihazı saat yönünde tek tek açılır ve cihazın yazılımından yapılmak istenen analizler doğrultusunda komutlar girilir.
- (xvi) Örneklerin analizi tamamlandığında bütün bileşenler açılışın tam tersi sıra ile kapatılır.

Şekil 3.16’da 3 numaralı bileşen olarak gösterilen beherden örnekler alınmıştır. Bir dakikalık su sirkülasyonunun ardından gaz tipine göre ve giriş konsantrasyonuna göre meydana gelen değişimleri tespit etmek için arıtma süreci boyunca eşit aralıklarla deşarj yapılan beherden örnekler alınarak analiz edilir. Yaklaşık 1 mL hacminde alınan örnekler HPLC-UV detektöründe analiz edilmek üzere uygun biçimde hazırlanır.

3.3. Karakterizasyon Metotları

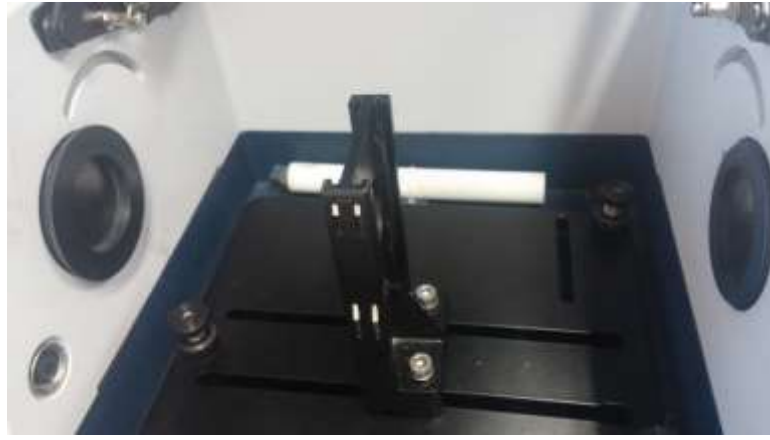
3.3.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (fourier transform infrared spectroscopy/FT-IR)

FTIR cihazı (Görsel 3.12) katı, sıvı veya gaz fazındaki örneklerde kızılötesi spektrum ile analizler yapmayı sağlar. Optik izomerler hariç, bütün bileşikler bu teknikle birbirinden farklı karakteristik sağlarlar.



Görsel 3.12 FT-IR Equinox 55 Bruker

Bu çalışmada kullanılan FT-IR cihazı (Bruker Equinox 55, Almanya), titanyum dioksit kaplı cam ve daha sonra sterik asit ile kaplanmış örneklerde meydana gelen bozulmanın tayini için kullanılmıştır. Kızılötesi spektrumda ölçülen her bir sterik asit örneği 3000-2700 cm^{-1} aralığında kaydedilmiş olup pik değerleri ise 2950-2875 cm^{-1} ve 2863-2830 cm^{-1} arasında tespit edilmiştir. Pik değerler, sterik asitte bulunan karbon ve hidrojen arasındaki bağlar gerildiğinde meydana gelmektedir. Sterik asit ile kaplanmış olan örnekler analiz noktasına gelen ışık ile 90 °'lik açı yapacak şekilde yerleştirilmiştir (Görsel 3.13).



Görsel 3.13 FT-IR cihazında örnek yerleştirme noktası

Örneklerin yerleştirilmesinin ardından okunan absorbans değerlerinden oluşan grafiğin altında kalan alanın integrali alındığında, doğrudan yüzeyde depolanmış olan sterik asitin konsantrasyonu belirlenebilmektedir. Bu sayede UV ışığı radyasyonuna maruz bırakılan örneklerde meydana gelen foto-mineralizasyon derecesi ölçülebilmektedir. Örnekler her bir UV prosesinin ardından FT-IR cihazında on farklı noktadan ölçülmüştür.

Sonuçları karşılaştırmak için yapılan analiz sonuçlarının mümkün olduğunca doğru sonuçlara varabilmek için hesaplanan pik alanları başlangıç değerine göre normalize edilmiştir.

3.3.2. Sıvı damlası temas açısı ölçümü

Bu çalışmada, TiO_x ile kaplanmış olan alüminyum elektrot, DBD reaktörüne monte edilmeden önce fotokatalitik etkinliğini test etmek için UV ışığına maruz bırakılmıştır. Yapılan deneylerde Hartmann UV-H 255, Almanya cihazı tercih edilmiştir. 254 nm spektrumunda, alüminyum silindirin her yüzü 15 dakika boyunca UV ışığına maruz bırakıldıktan sonra, sıvı damlası temas açısı ölçüm cihazı (Görsel 3.14) ile ölçüm yapılmıştır.



Görsel 3.14 Dataphysics PSL250 Sıvı damlası temas açısı ölçüm cihazı

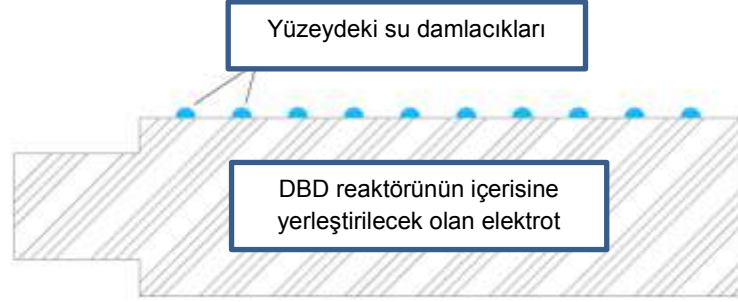
Tablo 3.11 PSL250 Sıvı damlası temas açısı ölçüm cihazının özellikleri

Tedarikçi Firma	Dataphysics, Almanya
Model	PSL250
Dozlama hacmi	2 μ L ve 3 μ L
Dozlama hızı	0.5 μ L/saniye
Seçilen sıvı	Milli-Q suyu
Ortam sıcaklığı	20 °C

Cihazda örnek bölümüne yerleştirilen elektrot üzerine Milli-Q suyu ile 2 μ L ve 3 μ L hacimlerinde damlalar damlatılarak elektrot yüzey ile yaptığı açılar incelenmiştir. Yapılan ölçüm için sıvı damlası temas açısı ölçüm cihazında kullanılan parametreler Tablo 3.11’de listelenmiştir. Temas açısında meydana gelen değişimi gözlenmeyebilmek

için elektrot UV ışığına maruz bırakılmadan ve maruz bırakıldıktan sonra bu işlem tekrarlanmıştır.

Su damlası temas açısı ölçümü için kullanılan silindirik alüminyum (Şekil 3.8) elektrot cihazda bulunan kameradan yüzey düz görünecek biçimde yerleştirildi. Sonuçların kesinliğini sağlamak için, deney 10 farklı nokta için tekrarlanmıştır.



Şekil 3.8 Su damlacığı ölçüm noktalarının elektrot üzerindeki gösterimi.

Bu metot sonucunda DBD reaktör içerisine yerleştirilecek olan elektrotun fotokatalitik etkinliği kontrol edilmiştir.

3.3.3. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC)

Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) (Görsel 3.15). Analitik yöntemler ile çözelti içerisinde bulunan bileşenleri tanımlamada, ayrıştırmada ve miktarını belirlemede kullanılır. Sistemin çalışma prensibi, absorban materyal ile doldurulmuş olan basınçlandırılmış kolona sıvı çözeltinin pompa ile basılması şeklinde gerçekleşir. Çözelti içerisindeki her bir bileşenin absorban ile reaksiyonu birbirinden farklıdır. Her bir bileşen için farklı akış hızları kullanılması bileşenin akış sonunda ayrışılmasını sağlamaktadır. Cihazın bileşenleri Tablo 3.12’te listelenmiştir.

Bu çalışmada, HPLC su içerisindeki diklofenak derişimini analiz etmek amacı ile kullanılmıştır.

Tablo 3.12 HPLC cihazının bileşenleri.

DGU-20As	Online degasser
LC-20AT	Solvent teslimat birimi
SIL-20AC	Otomatik örnek alma birimi
CTO-20AC	Kolon fırını
SPD-M20A	Sistem kontrol birimi
RF-10A XL	Spektroflometrik detektörü

HPLC cihazının parametreleri Tablo 3.13'te belirtildiği şekilde seçilmiştir.

Tablo 3.13 Diklofenak ölçümü için kullanılan HPLC parametreleri.

Fırın sıcaklığı	35 °C
Kolon	Superspher10RP-18 4 µm, 125 mm
Mobil faz	55% Asetonitril + 45% Milli-Q suyu
Akış hızı	1.0 mL/dakika
Enjeksiyon hacmi	100 µL
Pompa basıncı	88 bar
Örnek hacmi	0.75 mL



Görsel 3.15 Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), Shimadzu.

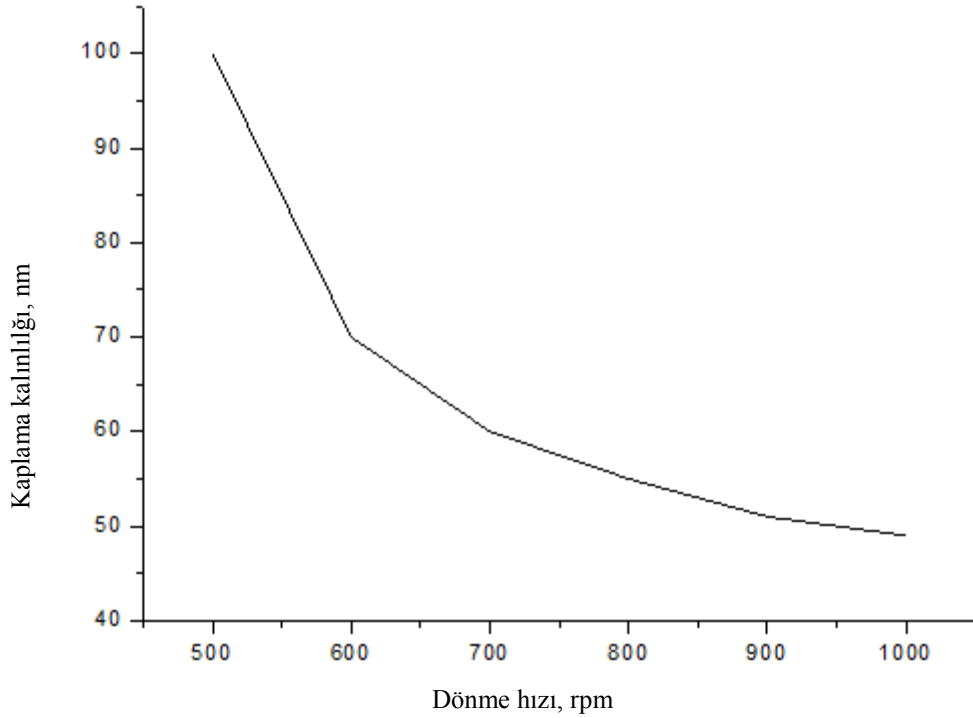
4. BULGULAR

4.1. TiO₂ Kaplanmış Yüzeyde Fotokatalitik Etkinin İncelenmesi

4.1.1. Spin kaplama cihazının dönme hızının kaplama kalınlığı üzerindeki etkisi

Dönme hızı, kaplama kalitesini ve kalınlığını en çok etkileyen faktörlerden bir tanesidir. Kullanılan spin kaplama cihazında dönme hızı rpm birimi üzerinden seçilip ayarlanmıştır.

Yüzeyin dönme hızı ile orantılı olarak merkeze uygulanan merkezkaç kuvveti arttığı için kaplama yapılacak olan çözeltinin hızı ve hemen üzerindeki hava ile arasında oluşan karakteristik türbülansı değişmektedir [80].



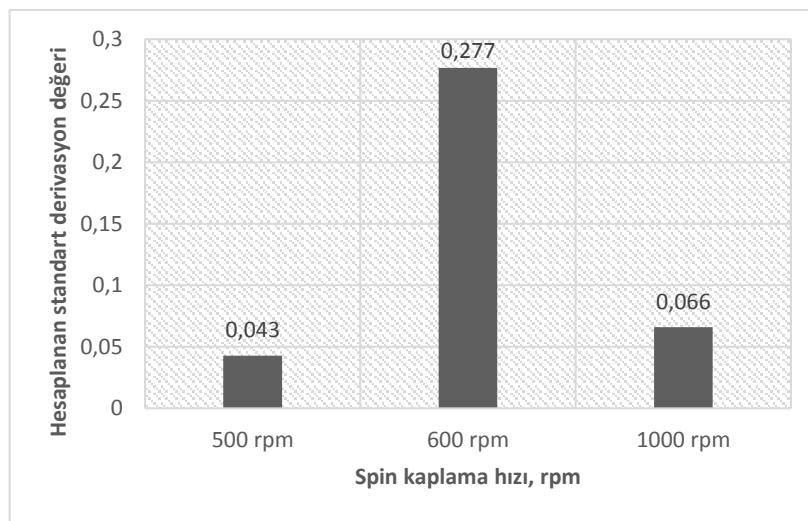
Şekil 4.1 Kaplama kalınlığının dönme hızı ile orantılı olarak değişimi.

Kaplama kalınlığının dönme hızı ile değişimi analizi; 500 rpm, 600 rpm, 1000 rpm dönme hızlarında yapılan kaplamaların FT-IR cihazında analizi sonucu (Tablo 4.1) sterik asit ile yapılan kaplama kalınlığının dönme hızı arttıka azaldığı tespit edilmiştir.

4.1.2. Dönme hızının kaplamanın homojenliği üzerindeki etkisi

Yapılacak olan çalışmanın sağlıklı bir şekilde yürütülebilmesi ve sonuçların yorumlanabilmesi için kaplamanın cam yüzey üzerinde mümkün olduğunca homojen olması gerekmektedir. Yalnızca yüzey yeterince homojen olursa cam yüzey üzerinde UV kullanımı ile sterik asit gideriminin gözlenmesi sonucunda, titanyum dioksitin fotokatalitik etkisi ile ilgili bir sonuca varılması mümkün olabilir. Bunun sağlanabilmesi için 500 rpm, 600 rpm ve 1000 rpm dönme hızlarında hazırlanan, titanyum dioksit kaplı cam yüzeylere sterik asit kaplamaları FT-IR cihazı ile incelenmiştir. İncelemede, yukarıda bahsedilen  farklı kaplama hızında aynı kaplamadan  kez yapılarak örnekler hazırlanmış ve her bir örnek on farklı noktadan FT-IR cihazı ile transmisyon modunda llmştir.

Transmisyon sonuçları toplandıktan sonra, her bir dönme hızı için standart sapma değerleri hesaplanmıştır.



şekil 4.2 Kaplama kalınlığının farklı dönme hızlarında hesaplanan standart sapma değerleri.

En homojen kaplama yüzeyinin 500 rpm dönme hızında elde edilmesi sonucunda buradan sonraki deneylere 500 rpm dönme hızı kullanılarak kaplamalara devam edilmesine karar verilmiştir.

4.1.3. TiO₂ kaplı yüzeyde sterik asit giderimi

Sterik asit bu çalışmada model kirletici olarak belirlenmiş ve 254 nm dalga boyuna sahip UV lambası (Orca UV-pro TS 40-2 UVC ışık kaynağı, Almanya) ile yapılan uygulamanın sonunda titanyum dioksit kaplı yüzeydeki sterik asit giderimi incelenmiştir. Sterik asitin parçalanması sonucu son ürün olarak karbon dioksit ve su oluşmaktadır [81]. Tablo 4.1’de örneklere uygulanan 4 saatlik maruz bırakma sonucu oluşan değişim listelenmiştir. Tabloda A, B, C, vb. harfler, örneklerin isimlerini temsil etmektedir. Bu örnekler farklı titanyum dioksit kaplama kalınlıklarında kaplanmış olup, yapılan analizlerin kesinliğini sağlamak amacıyla her farklı titanyum dioksit kaplama kalınlığı için üçer adet örnek analiz edilmiştir.

Tablo 4.1 UV prosesi boyunca sterik asitte meydana gelen yüzde indirgenme.

Proses/Örnek adı	A	B	C	D	E	F	G	H	J
HT	100	100	100	100	100	100	100	100	100
UV1	85.1	77.0	96.6	89.6	64.3	53.1	54.4	34.2	60.9
UV2	69.1	42.1	93.4	76.6	41.3	29.0	30.8	10.9	43.7
UV4	52.0	36.0	91.4	65.1	26.4	10.8	20.2	4.7	22.2

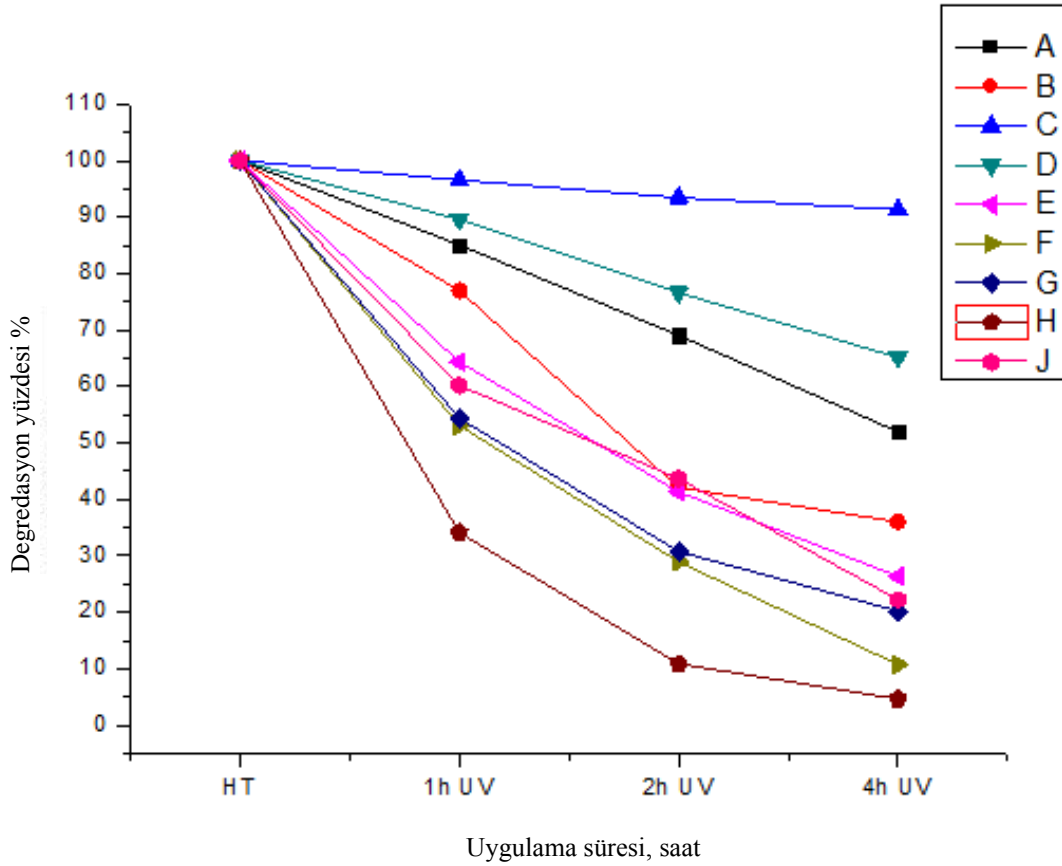
HT: Isıl Arıtım

UV1: 1 saat UV işlemi

UV2: 2 saat UV işlemi

UV4: 4 saat UV işlemi

Yukarıda bildirilen sonuçlar, başlangıç sterik asit kaplama kalınlığı %100 kabul edilerek hazırlanmış ve 4 saatlik UV işlemi boyunca meydana gelen sterik asit ayrışmaları bu doğrultuda değişim göstermiştir. Sonuçlar incelendiği zaman, fotokatalitik etkinliğin titanyum dioksit kaplama kalınlığı ile orantılı olarak arttığı görülmüştür (Şekil 4.3).



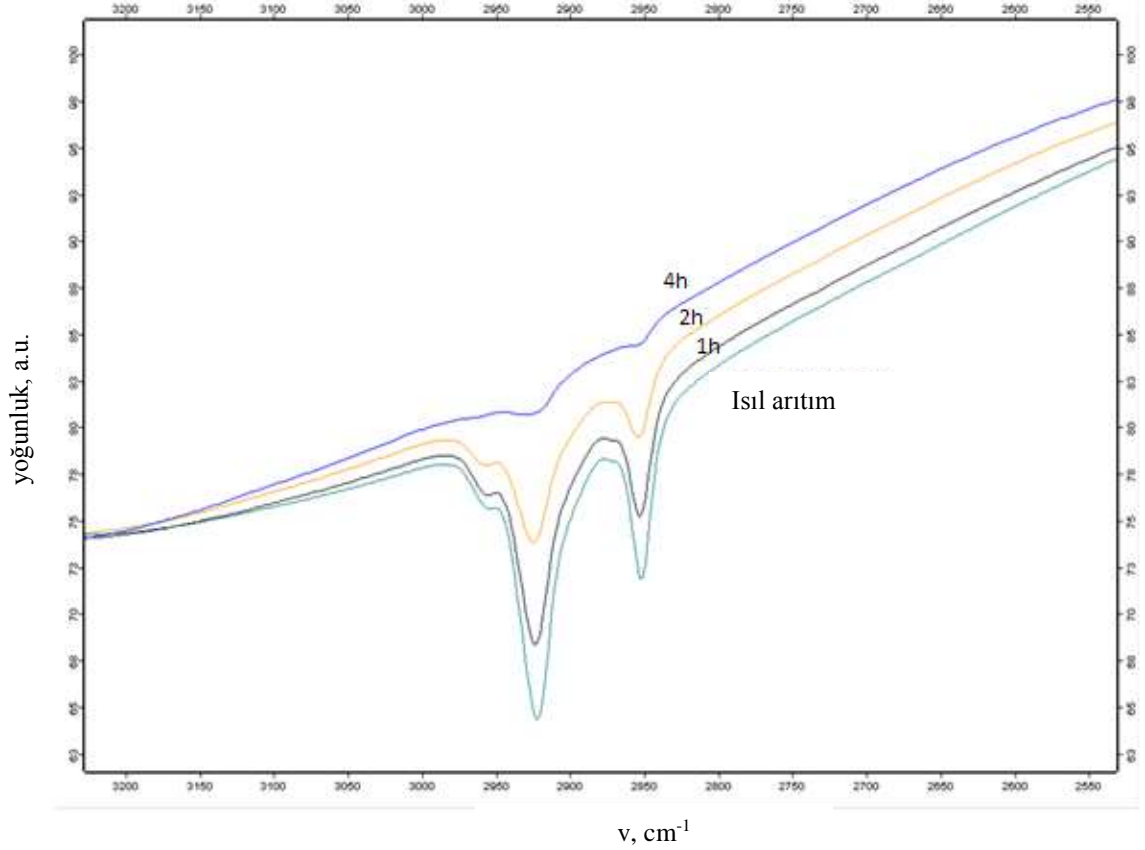
Şekil 4.3 Sterik asitin farklı titanyum dioksit kaplama kalınlıklarında UV ışığı altında verdiği sonuçlar

Yukarıda belirtilen sonuçlara FT-IR spektroskopi cihazı kullanılarak ulaşılmıştır. Örnekler spektroskopinin örnek bölmesine 90°'lik açı ile yerleştirilmiş ve yapılan okumalar 3000-2700 cm⁻¹ arasında gerçekleşmiştir.

FT-IR transmisyon ölçümü:

- 1 saat UV uygulaması ve ardından FT-IR analizi
- 1 saat UV uygulaması ve ardından FT-IR analizi
- 2 saat UV uygulaması ve ardından FT-IR analizi sıralaması ile yapılmıştır.

Yukarıda listelenen her bir UV işleminin ardından yapılan FT-IR ölçümünde, sterik asite ait olan pik değeri her seferinde Şekil 4.4'te görülebileceği üzere biraz daha küçülmüştür. Sterik asit piklerinin altındaki alanın hesaplanması ile ne kadar degradasyon olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.4 FT-IR ölçümü sonucunda fotodegradasyon prosesi boyunca TiO₂ yüzeyde meydana gelen değişim

4.2. Sulardan Diklofenak Gideriminin İncelenmesi

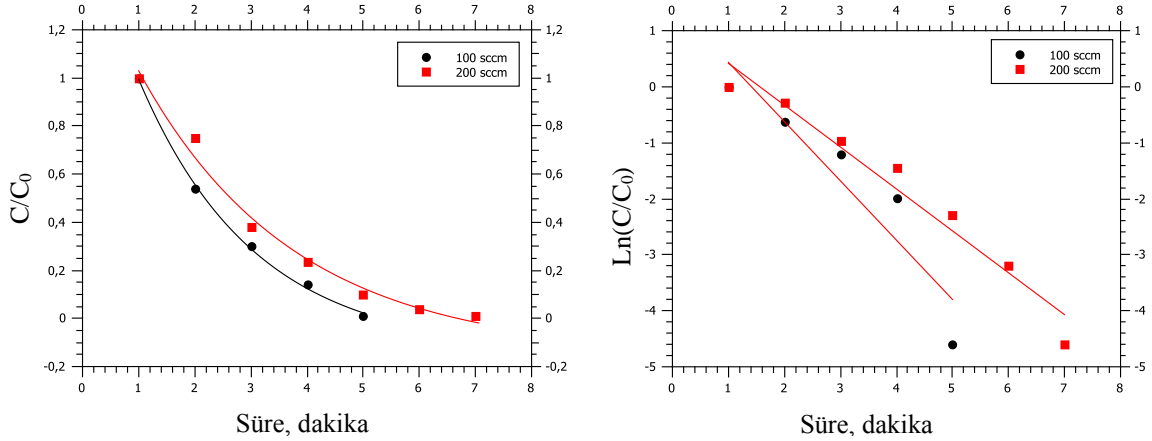
Plazma prosesinde farklı gaz tipi ve debisi, farklı giriş diklofenak konsantrasyonları incelenerek en verimli metot tespit edilmiştir. Yapılmış olan çalışmalarda sentetik hava ve oksijen plazma gazı olarak sisteme beslenirken, giriş suyundaki diklofenak

konsantrasyonu da 200 µg/L ve 10 mg/L olacak şekilde DBD reaktörüne beslenmiştir. Farklı iki diklofenak derişiminin kullanılmasının sebebi, yüksek ve düşük giriş derişimlerin sisteme girişinin DBD reaktörünün giderim verimini ve arıtım süresini ne şekilde etkilediğini belirlemek için yapılmıştır.

Arıtma boyunca alınan örnekler HPLC cihazında UV-Vis spektrometresinde 180-400 nm arasındaki dalga boylarında tespit edilmiştir.

4.2.1. Gaz akış hızının giderim üzerindeki etkisi

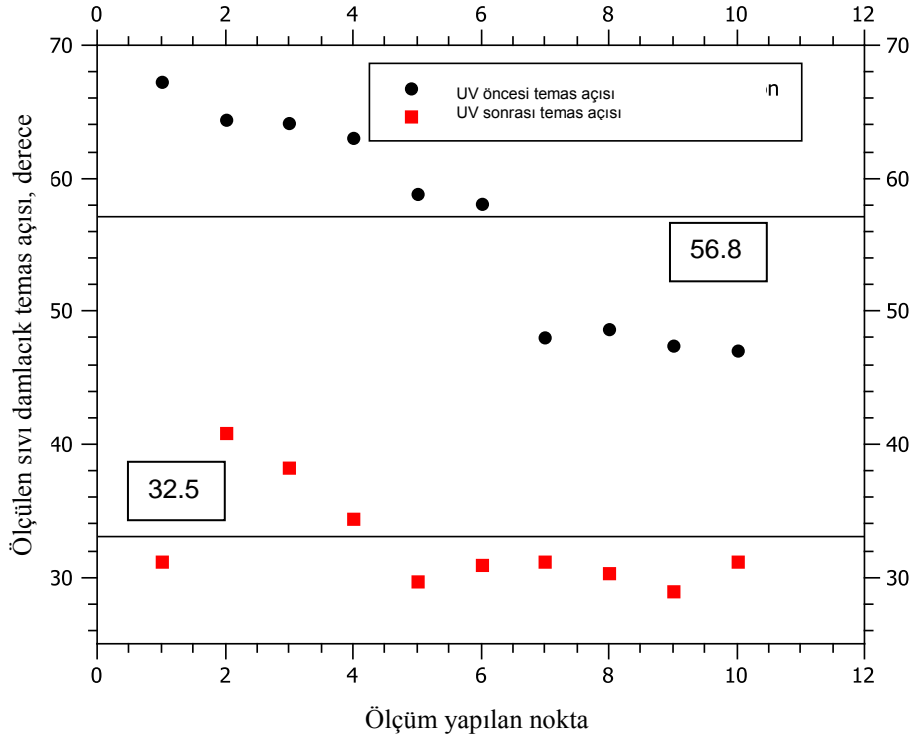
Gaz akış hızının diklofenak giderim prosesi üzerindeki etkisini belirlemek için 100 sccm ve 200 sccm gaz akış hızlarında oksijen gazı sisteme beslenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda Şekil 4.5'te görülebileceği üzere kullanılan debinin artması giderim veriminin de artması ile sonuçlanmaktadır ancak meydana gelen fark oldukça azdır. Bu yüzden yapılacak olan deneylerde 100 sccm faz akış hızı kullanılmıştır.



Şekil 4.5 a) 10 mg/L DCF çözeltisi için 100 sccm ve 200 sccm gaz akış hızlarında oksijen beslenmesi sonucu oluşan giderim verimlerinin karşılaştırılması b) 10 mg/L DCF çözeltisi için 100 sccm ve 200 sccm gaz akış hızlarında oksijen beslenmesi sonucu oluşan reaksiyonların karşılaştırılması

4.2.2. Titanyum dioksit kaplı alüminyum elektrota UV ışığı uygulaması

Su damlası temas açısının ölçümü titanyum dioksit kaplı yüzey üzerinde UV uygulamasından önce ve sonra yapılmıştır. Sıvı damla temas açısı ölçümünde kullanılan cihaz (PSL250 Dataphysics, Almanya) kamerası ile okuduğu temas açısını bilgisayara aktaran ve sonrasında gerekli yüzey özellikleri ve damlacığın bazı noktalarının işaretlenmesinin ardından yüzey ile temas açısını hesaplayan yine Dataphysics firmasına ait bir yazılıma sahiptir. Yapılan analizler, bu yazılımda elde edilen sonuçlar doğrultusunda yorumlanmıştır.



Şekil 4.6 UV uygulamasından önce ve sonra ölçülen damlacık temas açıları

4.2.3. Plazma gazı olarak oksijen kullanılması

Yapılan deneylerde oksijenin plazma gazı olarak kullanılması işlemleri, aşağıdaki proseslerde listelenen biçimde yürütülmüştür:

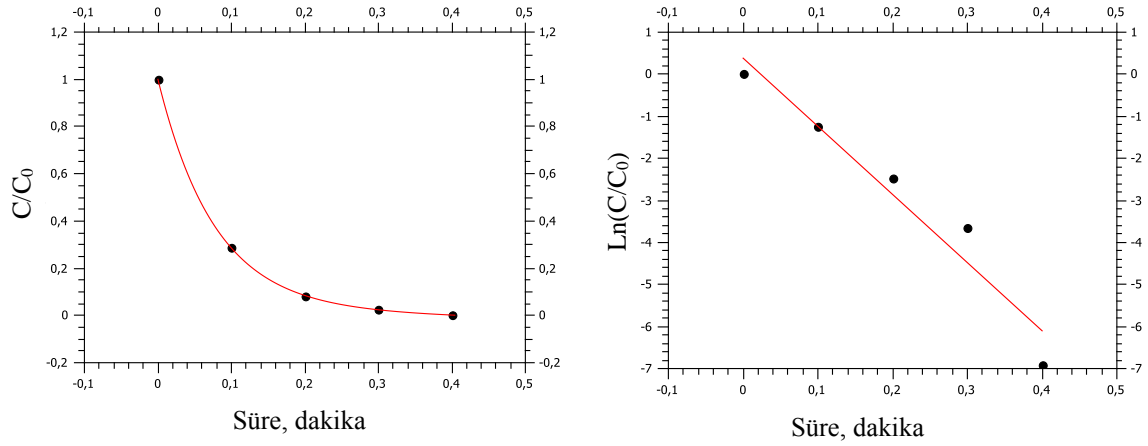
- (i) 100 sccm hacmine sahip oksijen gazının 200 µg/L diklofenak beslenen reaktöre beslenmesi.
- (ii) 200 sccm hacmine sahip oksijen gazının 200 µg/L diklofenak beslenen reaktöre beslenmesi.
- (iii) 100 sccm hacmine sahip oksijen gazının 10 mg/L diklofenak beslenen reaktöre beslenmesi.

DBD reaktörünün çalışma parametreleri Tablo 4.2’de listelenmektedir.

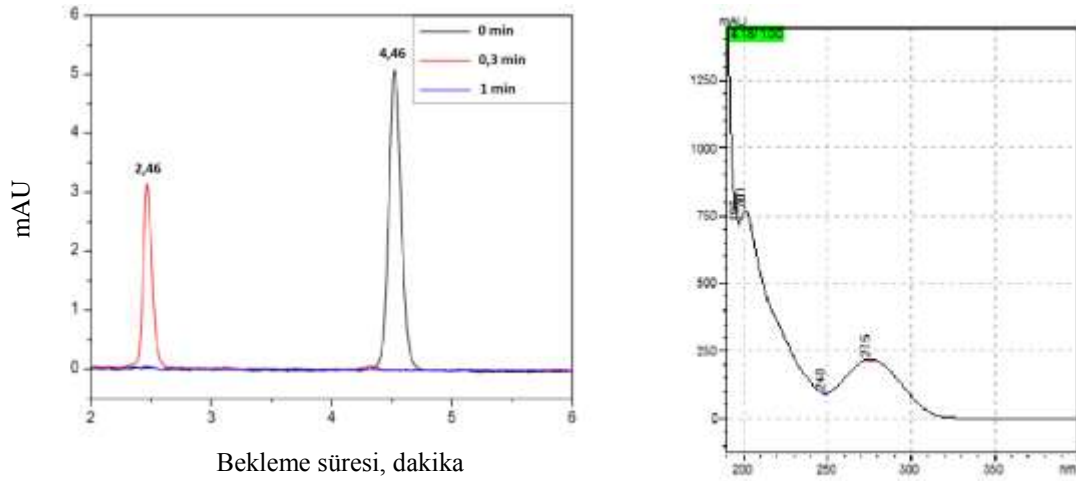
Tablo 4.2 Oksijen gazı beslenen DBD reaktörünün çalışma koşulları ve özellikleri

Sisteme Beslenen Hacim	500 mL + 500 mL
Pompa Voltajı	9V
Pompa Debisi	0.43 L/dakika
Jeneratör	Güç: 300V f: 96.6 KHz d: 45.0 % t _{on} : 0.2 ms t _{off} : 4.2 ms
Gaz Debisi	100 sccm
Gaz Tipi	Oksijen
DCF çözelti konsantrasyonu	200 µg/L ve 10 mg/L

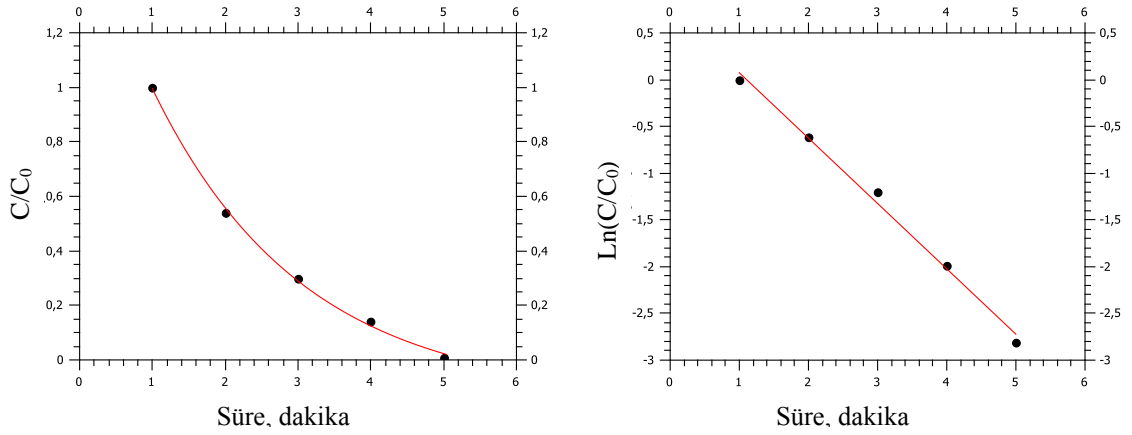
200 µg/L konsantrasyonundaki diklofenak çözeltisinin, DBD reaktöründen 6 saniyede bir alınan örneklerde 15 ile 20 saniye arasında tamamen giderildiği görülmüştür. Sonuçlar Şekil 4.8’de gösterilmektedir.



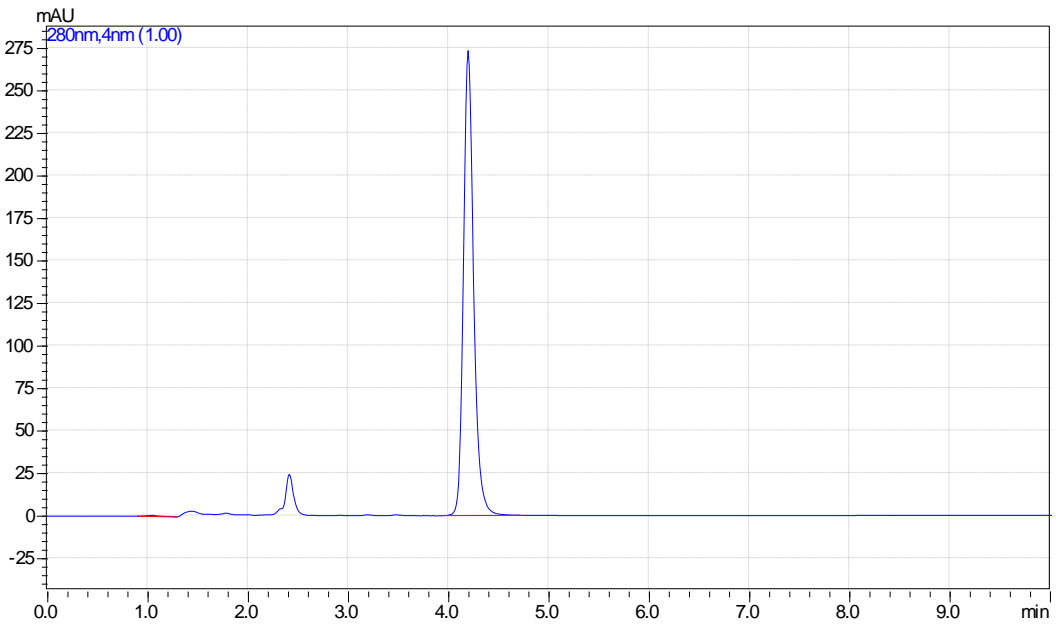
Şekil 4.7 a) 200 µg/L DCF çözeltisinin DBD reaktöründe, reaktöre plazma gazı olarak oksijen gazı beslendiğinde giderimi **b)** 200 µg/L DCF çözeltisinin DBD reaktöründe, reaktöre plazma gazı olarak oksijen gazı beslendiğinde reaksiyon kinetiği



Şekil 4.8 200 µg/L diklofenak çözeltisinin DBD reaktöründe, reaktöre plazma gazı olarak oksijen gazı beslendiğinde ortaya çıkan kromatogram ve UV spektral ölçümü



Şekil 4.9 a) 10 mg/L DCF çözeltisinin DBD reaktöründe, reaktöre plazma gazı olarak oksijen gazı beslendiğinde giderimi b) 10 mg/L DCF çözeltisinin DBD reaktöründe, reaktöre plazma gazı olarak oksijen gazı beslendiğinde reaksiyon kinetiği.



Şekil 4.10 10 mg DCF çözeltisinin DBD reaktöründe, reaktöre plazma gazı olarak oksijen gazı beslendiğinde HPLC kromatogramdan alınan sonuç.

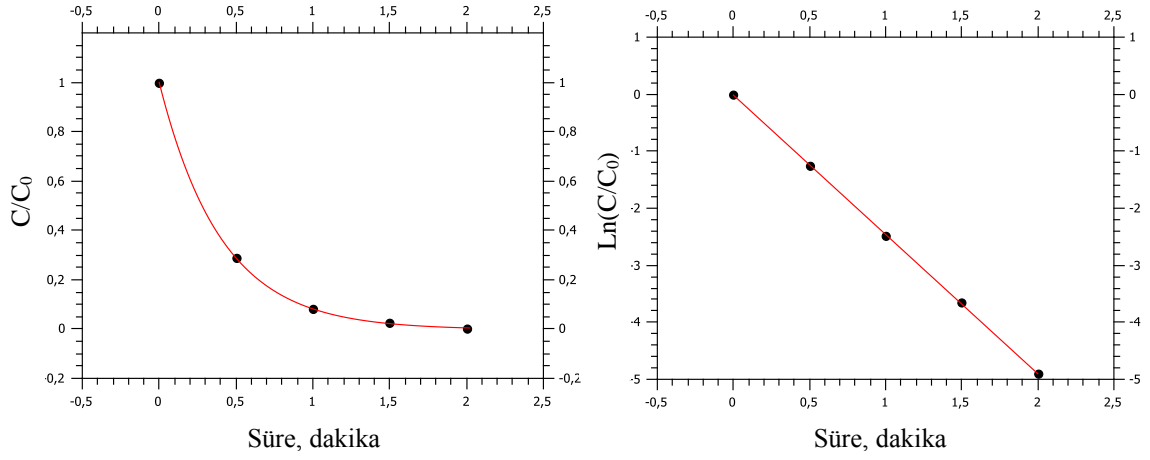
4.2.4. Plazma gazı olarak sentetik hava kullanılması

DBD reaktörünün diklofenak giderim verimi konusunda oksijen gazı ile oldukça başarılı sonuçlar alınmasının ardından, gelecekte yapılacak çalışmalarda sistemin daha büyük ölçeklerde planlanabilmesi açısından giriş gazı olarak havanın kullanılabilmesi ekonomik olarak ciddi avantaj sağlayacağı için sentetik hava ile aşağıdaki çalışmalar yapılmıştır.

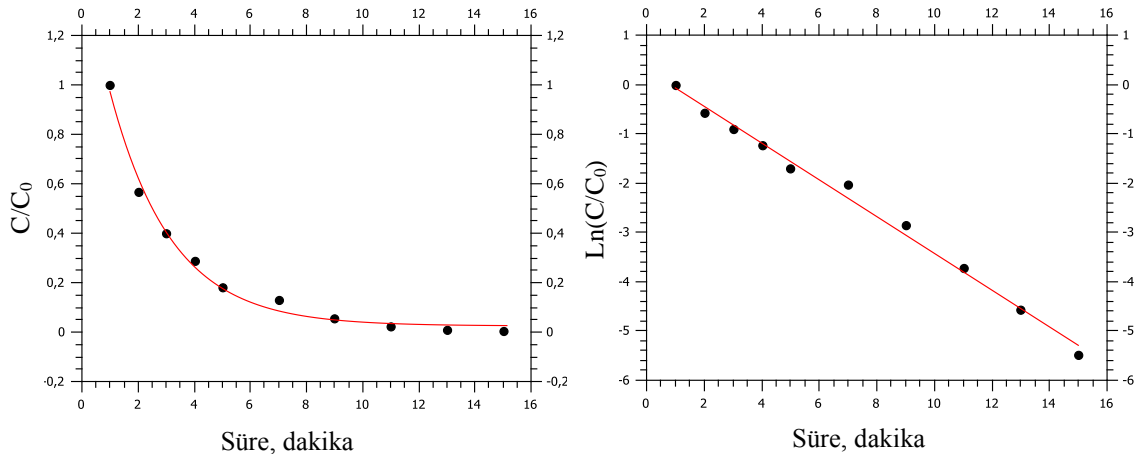
- (i) 100 sccm akış hızında sentetik havanın 200 µg/L derişimindeki diklofenak çözeltisinin gideriminde kullanılması,
- (ii) 100 sccm akış hızında sentetik havanın 10 mg/L derişimindeki diklofenak çözeltisinin gideriminde kullanılması şeklinde yürütülmüştür.

Tablo 4.3 *Sentetik gaz beslenen DBD reaktörünün çalışma koşulları ve özellikleri.*

Sisteme Beslenen Hacim	500 mL + 500 mL
Pompa Voltajı	9V
Pompa Debisi	0.43 L/dakika
Jeneratör	Güç: 300V f: 96.6 KHz d: 45.0 % t _{on} : 0.2 ms t _{off} : 4.2 ms
Gaz Debisi	100 sccm
Gaz Tipi	Sentetik Hava (%79 Azot ve %21 Oksijen)
DCF çözelti konsantrasyonu	200 µg/L ve 10 mg/L



Şekil 4.11 a) 200 µg/L DCF çözeltisinin DBD reaktöründe, reaktöre plazma gazı olarak sentetik hava beslendiğinde giderimi. b) 200 µg/L DCF çözeltisinin DBD reaktöründe, reaktöre plazma gazı olarak sentetik hava beslendiğinde reaksiyon kinetiği.



Şekil 4.12 a) 10 mg/L DCF çözeltisinin DBD reaktöründe, reaktöre plazma gazı olarak sentetik hava beslendiğinde giderimi b) 10 mg/L DCF çözeltisinin DBD reaktöründe, reaktöre plazma gazı olarak sentetik hava beslendiğinde reaksiyon kinetiği.

5. BULGULARIN TARTIŞILMASI

5.1.1. Dönme hızının kaplamanın homojenliği üzerindeki etkisi

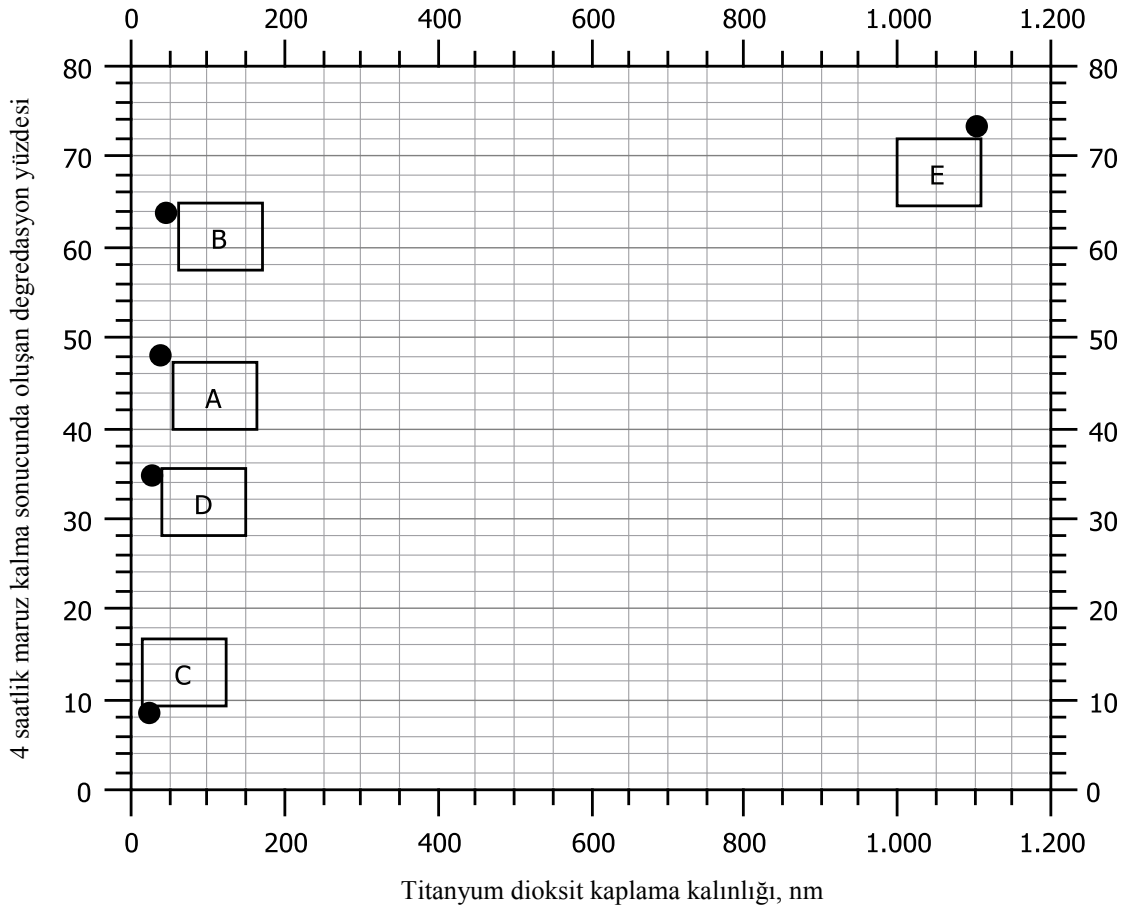
Dönme hızının kaplama kalınlığına etkisi üzerine yapılan deneylere istinaden yapılan hesaplamalar sonucunda Şekil 4.2’de da görülebileceği üzere 500 rpm hızında yapılan kaplamalar en homojen kaplamalar olarak belirlenmiştir.

5.1.2. TiO₂ kaplama kalınlığının sterik asit degradasyonu üzerindeki etkisi

Tablo 5.1’de TiO₂ kaplama kalınlıkları ile sterik asit parçalanmasında meydana gelen değişim yüzdeleri listelenmiştir. Şekil 5.1’de ise kaplama kalınlığının sterik asit degradasyonu üzerindeki etkisi belirlenmiştir.

Tablo 5.1 *TiO₂ kaplama kalınlığının sterik asit degradasyonu üzerindeki etkisi.*

Örnek Adı	TiO ₂ kaplama kalınlığı nm	Sterik Asit Degradasyon Yüzdesi
A	37.90	48.04
B	42.20	64.00
C	23.42	8.66
D	25.54	34.89
E	1100	73.62



Şekil 5.1 *TiO₂ kaplama kalınlığının sterik asit degradasyonu üzerindeki etkisi*

5.1.3. Titanyum dioksit kaplı alüminyum elektrota UV ışığının etkisi

UV uygulaması öncesinde yapılan analizlerde 46.82°-67.32° arasında değişen temas açıları ölçülmüştür. 15 dakikalık süreler boyunca silindir şeklinde olan elektrotun her yüzeyi UV ışığına maruz bırakılmıştır (Hartmann UV-H 255, Almanya). Bu prosesin ardından tekrarlanan sıvının yüzeye açısının ölçümü sonucunda 28.78°-41.20° (Şekil 4.7) aralığında değişiklik gösteren damla-yüzey açıları hesaplanmıştır. Tablo 4.6’da gösterilen sonuçlar yüzeyin daha hidrofilik hale geldiği anlamına gelmektedir. Sonuç olarak, yapılan testler sonucunda elektrotun fotokatalitik etkinliği elde edilen sonuçlarla kanıtlanmıştır.

5.1.4. Plazma gazı olarak oksijen kullanılmasının giderim verimine etkisi

Plazma gazı olarak oksijen kullanılmasının giderim verimi üzerindeki etkisinin tespiti için yapılan çalışmalarda, 10 mg/L derişimindeki diklofenak giderimi (Şekil 4.9), 200 µg/L derişimindeki diklofenak giderimine (Şekil 4.7) kıyasla oldukça yavaştır. Şekil 4.10'de görülebileceği üzere 10 mg/L diklofenak arıtımı için yaklaşık 5 dakikalık bir süre gerekmektedir. Alıkoyma süresi yaklaşık 251 saniye olarak belirlenmiştir (Şekil 4.8).

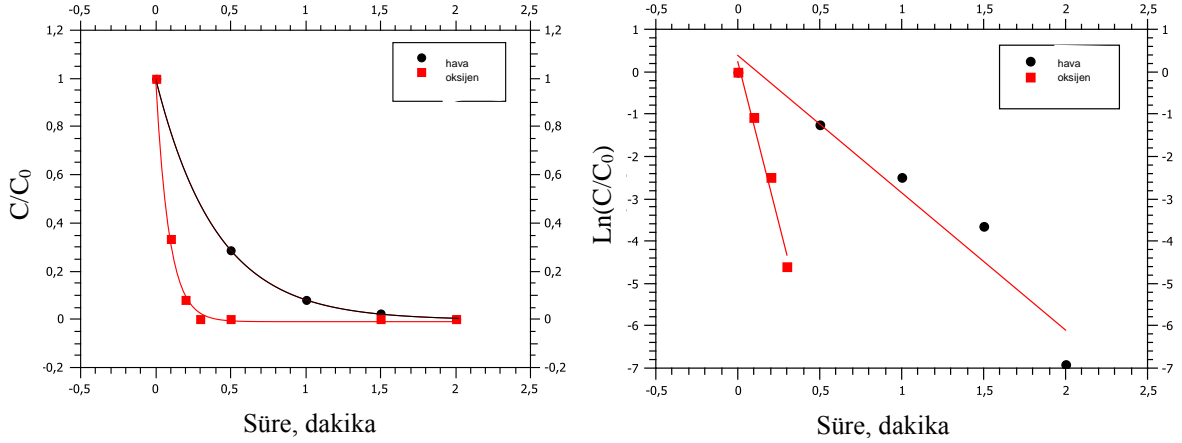
10 mg/L derişimindeki diklofenak çözeltisinin DBD reaktörüne 100 sccm sentetik havanın da plazma gazı olarak beslenmesi sonucunda, diklofenak bileşenin sudan tamamen uzaklaştırılması yaklaşık 10 dakika sürmüştür (Şekil 4.12).

5.1.5. Plazma gazı olarak sentetik hava kullanılmasının giderim verimine etkisi

Plazma gazı olarak sentetik hava kullanılmasının giderim verimi üzerindeki etkisinin tespiti için yapılan çalışmalarda, DBD reaktörüne sentetik hava (79% N₂ ve 21% O₂) beslenmiştir. Sistemin çalışma koşulları ve özellikleri Tablo 4.4'te listelenmiştir. Yapılan çalışmalarda gaz akış debisi 100 sccm olarak belirlenmiş ve 200 µg/L diklofenak derişimi için yapılan deneyde, diklofenak bileşenin sudan tamamen giderimi 2 dakika sürmüştür (Şekil 4.12).

5.1.6. Sentetik hava ve oksijen gazının giderim verimlerinin karşılaştırılması

Giderim verimi yüksek olan plazma gazının belirlenmesi için sentetik hava ve oksijen gazı ile yapılan deney sonuçları karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.2 a) 200 µg/L derişimindeki diklofenak bileşenin su içerisindeki degradasyonunun sisteme oksijen ve sentetik hava beslenmesi durumunda eksponansiyel değişimi b) 200 µg/L derişimindeki diklofenak bileşenin su içerisindeki degradasyonunun sisteme oksijen ve sentetik hava beslenmesi durumunda reaksiyon kinetikleri.

5.1.7. Reaksiyon kinetiklerinin hesaplanması

Oksijen gazı ve sentetik hava kullanılarak yapılan deneyler süresince ayrıca düzenli aralıklarla örnekler alınmıştır. Alınan örneklerin HPLC cihazıyla analizi sonucu reaksiyon kinetiklerinin hesaplanabilmesi için gerekli veriler elde edilmiştir. Elde edilen bütün veriler normalize edilmiştir. Ardından aşağıdaki denklem ile birinci dereceden denklem kinetiği hesaplanmıştır:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (5.1)$$

Bu denklemde;

C: Son konsantrasyon,

C₀: Başlangıç konsantrasyonu,

k: birinci dereceden hız sabitini (min⁻¹) ifade etmektedir.

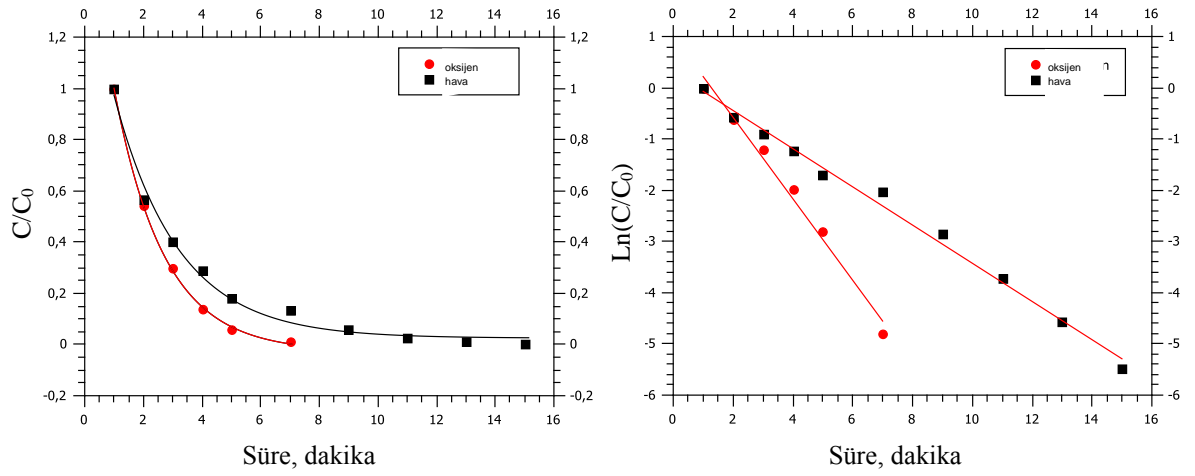
Bu denklemde bulunan k değeri, deneyler sonucunda bulunan konsantrasyon ve örnek alma zamanı değerlerinden yola çıkılarak hazırlanan, ln(C/C₀) değerlerinin zamana göre grafiğinin eğiminden bulunmaktadır.

Tablo 5.2 Oksijen ve sentetik hava ile yapılan deney sonuçlarına göre diklofenak giderimi reaksiyon kinetikleri.

Plazma Gazı	Diklofenak Konsantrasyonu	k	R ²
Sentetik hava	200 µg/L	9.008	0.988
Sentetik hava	10 mg/L	1.036	0.993
Oksijen gazı	200 µg/L	15.216	0.978
Oksijen gazı	10 mg/L	2.208	0.987

Tablo 5.2’de hesaplanmış olan reaksiyon kinetiklerini inceleyerek aşağıdaki sonuçlara varılabilir:

- (i) Plazma gazı olarak oksijen gazı, sentetik havaya kıyasla diklofenak bileşeninin sulardan gideriminde daha etkilidir. Oksijen gazı ile 200 µg/L derişimindeki diklofenak bileşeninin sudan uzaklaştırılması 20 saniyeden az sürmüştür.
- (ii) Başlangıç derişimindeki artış ile k değerinde azalma görülmektedir.



Şekil 5.3 a) 10 mg/L derişimindeki diklofenak bileşenin su içerisindeki degradasyonunun sisteme oksijen ve sentetik hava beslenmesi durumunda eksponansiyel değişimi b) 10 mg/L derişimindeki diklofenak bileşenin su içerisindeki degradasyonunun sisteme oksijen ve sentetik hava beslenmesi durumunda reaksiyon kinetikleri.

Yapılan karşılaştırmalar sonucunda oksijen gazının diklofenak gideriminde daha etkin olduğu görülmüştür. Şekil 4.7 ve Şekil 4.9’da gösterilen reaksiyonlar birinci dereceden reaksiyonlardır. Deneylerden yola çıkarak belirlenen reaksiyonlara göre hesaplanan sonuçlar Tablo 5.2’de gösterilmektedir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılmış olan bu tezde, sulardan diklofenak bileşenin giderimi konusu çalışılmıştır. Diklofenak giderimi deneyleri, pilot ölçekte tasarlanmış olan dielektrik bariyer deşarj reaktörü ile yapılmıştır.

Diklofenak giderimi çalışmalarından önce, giderim verimini fotokatalitik etki ile artırmak için DBD reaktörünün içerisinde bulunan alüminyum elektrot titanyum dioksit ile kaplanması için titanyum dioksitin fotokatalitik etkisi araştırılmıştır. Cam lamellerin titanyum dioksit ile farklı kalınlıklarda kaplanmasının ardından spin kaplama ile sterik asit çözeltisi ile işlem gören örnekler UV ışığına maruz bırakıldıktan sonra FT-IR cihazında transmisyon ölçümleri yapılarak sterik asitin kaplama kalınlığı ile orantılı olarak ayrışma hızı incelenmiştir.

Deneyin ilk kısmından alınan sonuçlar titanyum dioksit kaplama kalınlığının fotokatalitik etkiyi artırdığı görülmüş ve DBD reaktörünün içerisine yerleştirilecek olan alüminyum elektrot titanyum dioksit ile kaplanmıştır. Kaplanan elektrot UV ışığına maruz bırakılmadan önce ve sonra su damlacığı temas açısı ölçülerek kaplamanın fotokatalitik etkinliği ispatlanmıştır. Elektrot yerleştirilerek hazırlanan DBD reaktörüne farklı derişimlerde diklofenak ve farklı debilerde, farklı gaz türleri beslenerek yapılan çalışmalarda, diklofenak bileşenin sulardan uzaklaştırılması için en uygun parametreler belirlenmiştir.

Yapılan deneyler sonucunda diklofenak giderimi başarılı bir şekilde sağlanmıştır. Sonuçlar, DBD reaktöründeki elektroda titanyum dioksit ile kaplanması sonucu fotokatalitik özellik kazandırılması ile, fotokatalitik etkinin sisteme eklenmesi ile diklofenak giderim veriminin ve reaksiyon hızının göz ardı edilemeyecek oranda artırdığını göstermektedir.

Yapılan deneyler sonucunda ortaya çıkan indirgenme reaksiyonları, birinci dereceden denklem kinetiği oluşturacak biçimdedir. Başlangıç kirletici derişiminin artması daha fazla hidroksil radikali ihtiyacı ortaya çıkardığı için doğrudan oksijen gazının sisteme beslenmesi ile oluşan radikal sayısı fazla olduğundan, giderim veriminin

artması ve bekleme süresinin kısalmasını sağlamaktadır. Bu yüzden başlangıç derişimi arttığında reaksiyon hız sabiti (k) azalmaktadır.

Diklofenak giderimi için ileri oksidasyon süreçlerine ek olarak fotokatalitik etkisi sebebi ile yarı iletken titanyum dioksit kullanımı, sinerjik etkinin artırılması oldukça etkin ve çevre dostu bir proses olarak tanımlanabilir.

Atıksu arıtma uygulamalarında plazma çalışmaları hala son yıllarda yapılan çalışmalar ile geliştirilmektedir. Gelecekte bu konuda yapılacak çalışmalarda aşğıdaki konularda çalışılması bu konuda yapılacak gelişmeler ile plazma teknolojisinin atıksu uygulamalarında yaygınlaşmasını ve arıtım proseslerinde kullanılmasını sağlayabilir.

- (i) Plazma proseslerinde hala birçok bilinmeyen proses bulunmaktadır. Aktif türlerin oluşumu net bir şekilde araştırılmalıdır. Tuzlar, iyonlar ve elektronların oluşma şartlarının ve bu oluşuma etki eden parametrelerin net bir biçimde belirlenmesi oksidasyon prosesinin optimize edilmesine yardımcı olacaktır.
- (ii) Proseslerde oluşacak olan ara ürünlerin belirlenmesi ve oksidasyon prosesinin daha iyi bilinmesi sonucunda hangi proseslerde biyolojik olarak çözünmesi kolay ara ürünler oluştuğunun belirlenmesi prosesin geliştirilmesi için faydalı olacaktır.
- (iii) Genellikle plazma konusunda yapılan çalışmalarda araştırmacılar tek bir kirleticiye odaklanmış ve onun giderimi konusunda çalışmalar yapmıştır. Ancak genellikle atıksularda hedef kirletici birden fazladır ve plazma teknolojisinin evsel veya endüstriyel kaynaklardan gelen atıksular üzerinde çalışılması farklı sonuçlar doğurabilir. Bu durumda, kirleticiler arasında meydana gelebilecek tepkimeler ile beklenmedik yüksek giderim verimleri elde edilebilir.
- (iv) Prosesin daha büyük ölçeklerde tasarlanması ve çalışma koşulları üzerinde detaylı çalışılması, bu sistemin ileride arıtma tesislerine entegre bir sistem olarak kullanılması için büyük bir fırsat doğuracaktır. Ayrıca büyük ölçeklerde tasarlanan sistemin giderim verimleri ve maliyet hesapları ileride arıtma sistemlerinde olabilecek entegrasyonlarda kolaylık sağlayacaktır.

KAYNAKÇA

- [1] Chandana, L., Reddy, P.M.K., Subrahmanyam, C. (2015). Atmospheric pressure non-thermal plasma jet for the degradation of methylene blue in aqueous medium. *Chemical Engineering Journal* 282, 116-122.
- [2] Moreira, F.F.N., Orge, C.A., Ribeiro, A.R., Faria, J.L., Nunes, O.C., Pereira, M.F.R., Silva, A.M.T. (2015). Fast mineralization and detoxification of amoxicillin and diclofenac by photocatalytic ozonation and application to an urban wastewater. *Water Research* 87, 87-96.
- [3] Langford, K.H., Reid, M., Thomas, K.V. (2011). Multi-residue screening of prioritised human pharmaceuticals, illicit drugs and bactericides in sediments and sludge. *J. Environ. Monit.* 13, pp. 2284-2291.
- [4] Sattelberger, R. (1999). Arzneimittelrückstände in der Umwelt, Bestandsaufnahme und Problemdarstellung," Umweltbundesamt, Wien.
- [5] Khan, S.J., Ongerth, J.E. (2004). Modelling of pharmaceutical residues in Australian sewage by quantities of use and fugacity calculations," *Chemosphere*, vol. 54, 355-367.
- [6] Jones, O.A.H., Voulvoulis, N., Lester, J.N. (2002). Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals. *Water Research*, 5013-5022.
- [7] Huschek, G., Hansen, P.D., Mauer, H.H., Kregel, D., Kayser, A. (2004). Environmental risk assessment of medicinal products for human use according to European Commission recommendations. *Environmental Toxicology*, 19, (3), 226-240.
- [8] Fent, K., Weston, A.A., Caminada, D. (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*, 76, 122-159, 2006.
- [9] Cotruvo, J., Couper, M., Cunliffe, D., Fawell, J., Giddings, M., Ohanian, E., Ong, C.N., Sanerson, H., Simizaki, D., Velo, G. (2011). Pharmaceuticals in Drinking Water. *WHO Public Health and Environment Water, Sanitation, Hygiene and Health*, 0-49.

- [10] Cleuvers, M. (2004). Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid. *Ecotoxicological and Environmental Safety* 59, 309–315.
- [11] Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., Hartemann, P. (2011). Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 214, 442-448.
- [12] Watkinson, A.J., Murby, E.J., Costanzo, S.D. (2007). Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling. *Water Research* 41, 4164-4176.
- [13] Rehman, M.S., Khalid, A., Liaquat, S., Mehmood, C.T., Mahmood, T., Mehmood, S. (2012). Color and COD removal from poultry litter leachate using an ozonation process. *Environmental Engineering and Management Journal* 11, 1467-1474.
- [14] Lonappan, L., Pulicharla, R., Rouissi, T., Brar, K.S., Verma, M., Surampalli, Y.R., Valero, J.R. (2016). Diclofenac in municipal wastewater treatment plant: quantification using laser diode thermal desorption atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry approach in comparison with an established liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 106-113.
- [15] Valsero, H.V., Molina, R., Montras, A., Müller, M., Bayona, M. (2014). Decontamination of waterborne chemical pollutants by using atmospheric pressure nonthermal plasma: a review. *Environmental Technology Reviews*, vol. 3, no. 1, pp. 71-91.
- [16] Andreozzi, R., Canterino, M., Marotta, R., Paxeus, N. (2005). Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin. *Journal of Hazardous Materials*, 243-250
- [17] Eisenhauer, H.R. (1970). Dephenolization by ozonolysis. *Public Health Engineering Division, Department of National Health and Welfare*.
- [18] Canizares, P., Paz, R., Saez, C., Rodrigo, M. A. (2009). Costs of electrochemical oxidation of wastewaters: A comparison with ozonation and Fenton oxidation processes. *Journal of Environmental Management* 90, 410-420.
- [19] Panizza, M., Cerisola, G. (2009). Electro-Fenton degradation of synthetic dyes. *Water Research* 43, 339-344.

- [20] Sakugawa, H., Hasan, N., Olasehinde, E.F., Takeda, K., Kondo, H. (2013). Applicability of solar photo-Fenton process to the remediation of water polluted with pesticides. *Nature and Science* 11, 144-152.
- [21] Glaze, W., Kang, J.W., Chapin, D.H. (1987). The Chemistry of water treatment processes involving Ozone, Hydrogen peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone science & Engineering* 9, 335-352.
- [22] Ince, N.H. (1999). Critical effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation. *Water Research*, 33, 1080-1084.
- [23] Beltran, F.J., Aguinaco, A., Garcia-Araya, J.F., Oropesa, A. (2008). Ozone and photocatalytic processes to remove the antibiotic sulfamethoxazole from water," *Water Research* 42, 3799-3808.
- [24] Beltran, F.J., Pocostales, P., Alvarez, P., Oropesa, A. (2009). Diclofenac removal from water with ozone and activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 163, 768-776.
- [25] Rivas, F.J., Beltran, F., Gimeno, O., Acedo, B., Carvalho, F. (2003). Stabilized leachates: ozone-activated carbon treatment and kinetics. *Water Research* 37, 4823-4834.
- [26] Petrovic, M., Radjenovic, J., Barcelo, D. (2011). Advanced oxidation processes (AOPs) applied for wastewater and drinking water treatment. Elimination of pharmaceuticals In: The Holistic Approach to Environment 1. *The Holistic Approach to Environment* 1, 63-74.
- [27] Bergendahl, J., O'Shaughnessy, J. (2004). Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment. *Journal of the New England Water Environment Association*.
- [28] Barz, J.P. (2015). Decomposition of fluorocarbons and medical compounds in water by means of open plasma processes. *International Symposium on Plasma Chemistry*.
- [29] Li, M., Qiang, Z., Pulgarin, C., Kiwi, J. (2016). Accelerated methylene blue degradation by fenton reagent exposed to UV or VUV-UV light in an innovative micro photo reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*.

- [30] Reddy, P.M.K., Raju, B.R., Karuppiah, J., Reddy, E.L., Subrahmanyam, C. (2013). Degradation and mineralization of methylene blue by dielectric barrier discharge non-thermal plasma reactor. *Chemical Engineering Journal* 217, 41-47.
- [31] Lukes, P., Appleton, A.T., Locke, B.R. (2004). Hydrogen peroxide and ozone formation in hybrid gaseliquid electrical discharge reactors. *IEEE Trans. Ind. Appl.* 40, 60-67.
- [32] Hao, X.L., Zhou, M.H., Lei, L.C. (2007). Non-thermal plasma-induced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol in water. *Journal of Hazardous Materials* 141, 475-482.
- [33] Schulte, P., Bayer, A., Kuhu, F., Luy, T., Volkmer, M. (2009). H₂O₂/O₃, H₂O₂/UV and H₂O₂/Fe³⁺ process for the oxidation of hazardous wastes. *Ozone Science and Engineering* 17, 119-134.
- [34] Munter, R. (2001). Advanced Oxidation Process current status and prospects.
- [35] Kernani, R., Mameri, N., Lounici, H. (2014). The use of TiO₂ as catalyst in thin film fixed bed reactor for the treatment of landfill water," *Mediterranean Journal of Chemistry*, 3(1), 780-788.
- [36] Brillasa, E. (1998). Aniline mineralisation by AOPs: anodic oxidation, photocatalysis, electrofenton and photoelectrofenton.
- [37] Vogna, D., Marotta, R., Napolitano, A., Andreozzi, R., d'Ischia, M. (2004). Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone. *Water Research*, vol. 38, 414-422.
- [38] Feng, L., Hullebusch, E.D., Rodrigo, M.A., Esposito, G., Oturan, M.A. (2013). Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. *Chemical Engineering Journal* 228, 944-964.
- [39] Epold, I., Dulova, N., Trapido, M. (2012). Degradation of diclofenac in aqueous solution by homogeneous and heterogeneous photolysis. *Journal of Environmental Engineering & Ecological Science*.
- [40] Lindqvist, N., Tuhkanen, T., Kronberg, L. (2005). Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters. *Water research* 39, 2219-2228.

- [41] Titus, M.P., Molina, V.G., Banos, M.A., Gimenez, J., Esplugas, S. (2004). Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental* 47, 219-256.
- [42] Radjenovic, J., Petrovic, M., Barcelo, D. (2007). Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor," *Anal Bioanal Chemistry* 387, 1365-1377.
- [43] Bouju, H., Natold, P., Beck, B., Hollender, J., Corvini, P.F.X., Wintgens, T. (2016). Elucidation of biotransformation of diclofenac and 4'hydroxydiclofenac during biological wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 301, 443-452.
- [44] Sutar, R.S., Rathod, V.K. (2016). Ultrasound assisted enzymatic degradation of diclofenac sodium: Optimization of process parameters and kinetics. *Journal of Water Process Engineering*, 9, e1-e6.
- [45] Naddeo, V., Ricco, D., Scannapieco, D., Belgiorno, V. (2012). Degradation of Antibiotics in wastewater during Sonolysis, ozonation, and t simultaneous application: operation conditions effects and processes evaluation. *International Journal of Photoenergy*, 7.
- [46] Chong, S., Zhang, G., Zhang, N., Liu, Y., Zhu, J., Huang, T., Fang, S. (2016). Preparation of FeCeOx by ultrasonic impregnation method for heterogenous Fenton degradation of diclofenac. *Ultrasonics Sonochemistry*, 32, 231-240.
- [47] Dobrin, D., Brandu, C., Magureanu, M., Mandache, N.B., Parvulescu, V.I. (2013). Degradation of diclofenac in water using a pulsed corona discharge. *Chemical Engineering Journal*, 234, 389-396.
- [48] Yang, Y., Cho, Y., Fridman, A. (2012). *Plasma Discharge in Liquid Water Treatment Applications*, USA: CRC Press.
- [49] Kabuyama, Y., Hamaya, M., Homma, Y. (1998). Wavelength specific activation of PI 3-kinase by UVB irradiation. *FEBS Letters*, 441, 297-301.
- [50] Xiao, L., Ang, F., Zhijun, Z., Jingtai, Z. (2014). VUV spectroscopic properties of rare-earth (RE=Eu, Tb and Dy)-doped A₂Zr(PO₄)₂ (A=Li, Na and K) phosphates. *Journal of Rare Earths* (32) - 10, 946-952.

- [51] Suzuki, H., Araki, S., Yamamoto, H. (2015). Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O₃, UV, and TiO₂ for the degradation of phenol in water. *Journal of Water Process Engineering* (7) 54-60.
- [52] Audenaert, W.T.M., Vermeersch, Y. (2011). Application of a mechanistic UV/hydrogen peroxide model at full scale sensitivity analysis, calibration and performance evaluation.
- [53] Beltran, F.J. (2004). Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems. *Lewis Publishers*.
- [54] Fatima, H.A., Rauf, M.A., Salman, S. (2009). Degradation studies of Rhodamine B in the presence of H₂O₂/UV. *Desalination*, 239, 159-166.
- [55] Gregor, K.H. (1992). Oxidative decolorization of textile waste water with Advanced Oxidation Processes, in Proc. of the 2nd International Symposium on Chemical Oxidation Technology for the Nineties, 19-21.
- [56] Perez-Estrada, L.A., Maldonado, M.I., Gernjak, W., Aguera, A., Fernandez-Alba, A.R., Ballesteros, M.M., Malato, S. (2001). Decomposition of diclofenac by solar driven photocatalysis at pilot plant scale. *Catal. Today* (101), 219-226.
- [57] Kohno, M., Mokudai, T., Ozawa, T., Niwano, Y. (2011). Free radical formation from sonolysis of water in the presence of different gases. *J. Clin. Biochem. Nutr.* , 49 (2), 96-101.
- [58] Acosta-Silva, Y.J., Nava, R., Hernande-Morales, V., Macias Sanchez S.A., Gomez-Herrera, M.L., Pawelec, B. (2011). Methylene blue photodegradation over titania-decorated SBA-15. *Applied Catalysis B: Environmental* 110, 117.
- [59] Jung, W.Y., Noh, B.H., Baek, S.H., Lee, G.D., Park, S.S., Hong, S.S. (2007). Hydrothermal synthesis of titanium dioxides from peroxotitanate solution using different amine group-containing organics and their photocatalytic activity. *React. Kinet. Catal. Lett.* 91, 223-231.
- [60] Tennakone, K., Tilakaratne, I.R.M., Kottegoda, J. (1995). Photochem. Photobiol. A 87. 177-179.
- [61] Jiang, B., Zheng, J., Qiu, S., Wu, M., Zhang, Q., Yan, Z., Xue, Q. (2014) Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation. *Chemical Engineering Journal* 236, 348-368.

- [62] Locke, B.R., Sato, M., Sunka, P. (2005). Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment.
- [63] Krugly, E., Martuzevicius, D., Tichonovas, M., Dalia, J., Rumskaitė, I., Sedlina, J., Viktoras, R., Baltrusaitis, J. (2015). Decomposition of 2-naphthol in water using a non-thermal plasma reactor. *Chemical Engineering Journal*, vol. 260, pp. 188-198.
- [64] Huang, F., Chen, L., Wang, H., Yan, Z. (2010) Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. *Chemical Engineering Journal* 162, 250-256.
- [65] Valsero, M., Molina, R., Schikora, H., Müller, M., Bayona, J. (2013). Removal of priority pollutants from water by means of dielectric barrier discharge atmospheric plasma. *Journal of Hazardous Materials* 262, 664–673.
- [66] Trovo, A.G., Melo, S.A.S., Nogueira, R.F.P. (2006) Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-Fenton process application to sewage treatment plant effluent. *J. Photochem Photobiol A: Chem*, cilt 198, 215-220.
- [67] Gomez, E., Rani, D.A., Cheeseman, C.R. (2009). Thermal plasma technology for the treatment of wastes: a critical review.
- [68] Bruggeman, P., Leys, C. (2009) Non-thermal plasmas in and in contact with liquids. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42, 28.
- [69] Sunka, P. (2001). Pulse electrical discharges in water and their applications. *Phys. Plasmas* 8, 2587–2594.
- [70] Akiyama, H. (2000). Streamer discharges in liquids and their applications. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 7, 646–653.
- [71] Xu, G.M., Ma, Y., Zhang, G.J. (2008). DBD plasma jet in atmospheric pressure argon. *IEEE Transactions on Plasma Science* 36 (4), 1352-1353.
- [72] Kuai, P.Y., Liu, C.J., Huo, P.P. (2009). Characterization of CuO-ZnO catalyst prepared by decomposition of carbonater using Dielectric Discharge Plasma. *Catalysis Letters* 129 (3-4), 493-498.
- [73] He, Z.H., Ding, L.H., Deng, D. (2005) Application of dielectric barrier discharge in decomposing formaldehyde gas. *High Voltage Engineering* 31 (12), 37-44.

- [74] Magureanu, M., Piroi, D., Mandache, N.B., David, V., Medvedovici, A., Parvulescu, V.I. (2010). Degradation of pharmaceutical compound pentoxifylline in water by non-thermal plasma treatment. *Water Research* 44, 3445-3453.
- [75] Magureanu, M., Piroi, D., Mandache, N.B., David, V., Medvedovici, A., Bradu, C., Parvulescu, V.I. (2011). Degradation of antibiotics in water by non-thermal plasma treatment. *Water Research* 45, 3407-3416.
- [76] Banaschik, R., Lukes, P., Jablonowski, H., Hammer, M.U., Weltmann, K.D., Kolb, J.F. (2015). Potential of pulsed corona discharge generated in water for the degradation of persistent pharmaceutical residues. *Water Research* 84, 127-135.
- [77] Junhuan, Z. (2016). Degradation of diclofenac as a wastewater pollutant by dielectric barrier discharge non-thermal plasma reactor. Master thesis, Fraunhofer, Stuttgart.
- [78] Seidell, A. (1919). Solubilities of Inorganic and organic substances: A compilation of quantitative solubility data from the periodical literature. Washington, D.C., D. Van Nostrand Company.
- [79] Magureanu, M., Mandache, N.B., Parvulescu, V.I., (2015). Degradation of pharmaceutical compounds in water by non-thermal plasma treatment. *Water Research*, vol. 81, 124-136.
- [80] Hellstrom, S.L. (2016). Basic Models of Spin Coating. (Erişim tarihi: 20.03.2016) <http://large.stanford.edu/courses/2007/ph210/hellstrom1/>.
- [81] Vicente, J.P., Gacoin, T., Barboux, P., Boilot, J.P., Rondet, M., Gueneau, L. (2003). Photocatalytic decomposition of fatty stains by TiO₂ thin films. *International Journal of Photoenergy* 05.
- [82] Zhang, N., Liu, G., Liu, Y., Wang, Y., He, Z., Wang, G. (2011). Diclofenac photodegradation under simulated sunlight: Effect of different forms of nitrogen and Kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 411-418.
- [83] Bagal, M.V., Gogate, P.R. (2014). Degradation of diclofenac sodium using combined processes based on hydrodynamic cavitation and heterogeneous photocatalysis. *Ultrasonics Sonochemistry* 21, 1035-1043.

- [84] Bestetti, M., Sacco, D., Brunella, M.F., Franz, S., Amadelli, R., Samiolo, A.L. (2010). Photocatalytic degradation activity of titanium dioxide sol-gel coatings on stainless steel wire meshes. *Materials Chemistry and Physics* 124, 1225-1231.
- [85] Hao, X.L., Zhou, M.H., Lei, L.C. (2007). Non-thermal plasma-induced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol in water. *Journal of Hazardous Materials* 141, 475-482.
- [86] Lonappan, L., Pulicharla, R., Rouissi, T., Brar, K.S., Verma, M., Surampalli, Y. R., Valero, J. R. (2016). Diclofenac in municipal wastewater treatment plant: quantification using laser diode thermal desorption atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry approach in comparison with an established liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 106-113.
- [87] Moreira, F.F.N., Orge, C.A., Ribeiro, A.R., Faria, J.L., Nunes, O.C., Pereira, M.F.R., Silva, A.M.T. (2015). Fast mineralization and detoxification of amoxicillin and diclofenac by photocatalytic ozonation and application to an urban wastewater. *Water Research* 87, 87-96.
- [88] Osorio, V., Sanchis, J., Abad, J.L., Ginebreda, A., Farre, M., Perez, S., Barcelo, D. (2016). Investigating the formation and toxicity of nitrogen transformation products of diclofenac and sulfamethoxazole in wastewater treatment plants," *Journal of Hazardous Materials* 309, 157-164.
- [89] Reddy, P.M.K., Raju, B.R., Karuppiah, J., Reddy, E.L., Subrahmanyam, C. (2013). Degradation and mineralization of methylene blue by dielectric barrier discharge non-thermal plasma reactor. *Chemical Engineering Journal* 217, 41-47.
- [90] Jung, W.Y., Noh, B.H., Baek, S.H., Lee, G.D., Park, S.S., Hong, S.S. (2007). *React. Kinet. Catal. Lett.* 91, 223-231.
- [91] Fatima, H.A., Rauf, M.A., Salman, S. (2009). Degradation studies of Rhodamine B in the presence of H₂O₂/UV. *Desalination*, 239, 159-166.
- [92] Bergendahl, J., O'Shaughnessy, J. (2004). "Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment," *Journal of the New England Water Environment Association*.
- [93] Walid, K. L., Al-Qodah, Z. (2006). Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 137, 489-497.

- [94] Sakugawa, H., Hasan, N., Olasehinde, E.F., Takeda, K., Kondo, H. (2013). Applicability of solar photo-Fenton process to the remediation of water polluted with pesticides. *Nature and Science 11*, 144-152.
- [95] Petrovic, M., Radjenovic, J., Barcelo, D. (2011). Advanced oxidation processes (AOPs) applied for wastewater and drinking water treatment. Elimination of pharmaceuticals In: The Holistic Approach to Environment 1. *The Holistic Approach to Environment 1*, 63-74.
- [96] Oaks, J.L., Gilbert, M., Virani, M.Z., Watson, R.T., Meteyer, C.U., Rideout, B.A., Shivaprasad, H.L., Ahmed, S., Iqbal, Chaudhry, M.J., Arshad, M., Mahmood, S., Ali, A., Ahmed, Khan A. (2004). Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature 427*, 630-633.
- [97] Kunkel, U., Radke, M. (2012). Fate of pharmaceuticals in rivers: deriving a benchmarkdataset at favorable attenuation conditions. *Water Resources 46*, 5551–5565.
- [98] Rehman, M. S., Khalid, A., Liaquat, S., Mehmood, C. T., Mahmood, T., Mehmood, S., (2012). Color and COD removal from poultry litter leachate using an ozonation process. *Environmental Engineering and Management Journal 11*, 1467-1474.