



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**AZO BOYALARIN BOZUNMASINDA ULTRASES VE
OPERASYONEL PARAMETRELERİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

BURCU AKIN

**DANIŞMAN
Doç. Dr. NİHAT AYAR**

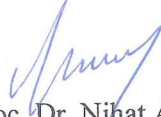
Kimya Anabilim Dalı

Fiziksel Kimya Programı

İSTANBUL-2019

Bu çalışma, 8.07.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı, Fiziksel Kimya Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

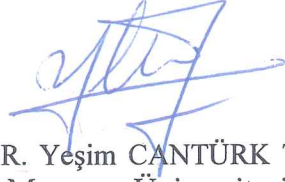
TEZ JÜRİSİ



Doç. Dr. Nihat AYAR
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. R. Yeşim CANTÜRK TALMAN
Marmara Üniversitesi
Eczacılık Fakültesi



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa’nın aboneliği olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

ÖNSÖZ

Bu çalışmada ‘Azo boyaların bozunmasında ultrases ve operasyonel parametrelerin etkisinin incelenmesi’ konusu ele alınmıştır. Belirli bir boya konsantrasyonunun, en düşük miktarda oksidan ve katalizör yardımı ile ultrases etkinin varlığında bozunmasını spektrofotometrik olarak optimize etmek amaçlanmıştır.

Araştırma süreci boyunca yol gösteren ve sabrını esirgemeyen, çalışmayı bilimsel temeller ışığında şekillendiren sayın hocam Doç. Dr. Nihat AYAR’a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca tez jürimde yer alarak tez çalışmamla ilgili katkı ve görüşlerini paylaşan sayın Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU ve Doç. Dr. Yeşim CANTÜRK TALMAN’a saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Çalışmada üzerimde büyük emeği olan değerli arkadaşım yüksek lisans öğrencisi Yücel GİDER’e teşekkürlerimi sunarım. Tüm hayatım boyunca en büyük desteği ve sevgiyi vererek, her zaman yanımda olan canım anneme, babama ve kardeşlerime çok teşekkür ederim.

Temmuz 2019

Burcu AKIN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	vii
TABLO LİSTESİ.....	ix
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ.....	x
ÖZET	xi
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	4
2.1. RENK GİDERİMİNDE KULLANILAN TEKNOLOJİLER	4
2.1.1. Fiziksel Yöntemler	4
2.1.2. Biyolojik Yöntemler	5
2.1.3. Kimyasal Yöntemler.....	5
2.1.4. Gelişmiş Oksidasyon Prosesleri (AOP).....	6
2.1.5. Kavitasyon Temelli, Hibrit Gelişmiş Oksidasyon Teknikleri	12
2.2. SÜLFAT RADİKALİ (SO ₄ ^{•-})	14
2.2.3. Sülfat Radikali Üretiminde Kullanılan Yöntemler.....	14
2.2.4. Aktifleştirilmiş Persülfatla Yapılan Bozunma Çalışmalarında Önemli Değişkenler	17
2.3. KONUYLA İLGİLİ YAPILAN ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	18
2.4. HIZ YASASI VE BİRİNCİ DERECE REAKSİYON KİNETİĞİ	20
3. MALZEME VE YÖNTEM	22
3.1. DENEMELERDE KULLANILAN MADDELER	22
3.2. DENEMELERDE KULLANILAN CİHAZLAR VE DÜZENEKLER.....	22
3.3. DENEMELERİN YAPILIŞI.....	24
4. BULGULAR	26
4.1. ULTRASONİK ETKİ UYGULANMADAN YAPILAN DENEMELER	26
4.1.1. Değişen PS Konsantrasyonunun Hız Sabitine ve Renk Giderimine (RG) Etkisi	26

4.1.2. Değişen Fe ²⁺ Konsantrasyonunun Hız Sabitine ve Renk Giderimine Etkisi	29
4.1.3. Değişen PS ve Fe ²⁺ Konsantrasyonunun Hız Sabitine ve Renk Giderimine Etkisi	32
4.2. ULTRASONİK ETKİ (US) VARLIĞINDA YAPILAN DENEMELER	35
4.2.1. AR66'nın Bozunmasında Değişik Şartlar Altında Yapılan Denemeler	35
4.2.2. AR66'nın Bozunmasında pH Etkisi	37
4.2.3. Ultrasonik Reaktöre Uygulanan Gücün Etkisi	39
4.2.4. Sıcaklık Etkisi.....	41
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	43
5. KAYNAKLAR	46
ÖZGEÇMİŞ	49



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Bir kavitasyon döngüsü [6].....	11
Şekil 2.2: Değişik tipte ultrasonik reaktörler [5].....	11
Şekil 3.1: Ultrasonik deney düzeneği.....	23
Şekil 3.2: Ultrasonik reaktör.....	23
Şekil 3.3: Shimadzu UV-1800 spektrofotometre.....	23
Şekil 4.1: Değişen PS konsantrasyonlarının 0,1 mM AR66'nın renk giderimine etkisi.....	27
Şekil 4.2: Değişen PS konsantrasyonlarının 0,1 mM AR66'nın birinci derece hız sabitlerine etkisi.....	28
Şekil 4.3: Değişen Fe^{2+} konsantrasyonlarının 0,1 mM AR66'nın renk giderimine etkisi.....	30
Şekil 4.4: Değişen Fe^{2+} konsantrasyonlarının 0,1 mM AR66'nın birinci derece hız sabitlerine etkisi.....	31
Şekil 4.5: Değişen Fe^{2+} ve PS konsantrasyonlarının 0,1 mM AR66'nın renk giderimine etkisi.....	33
Şekil 4.6: Farklı PS ve Fe^{2+} konsantrasyonlarının 0,1 mM AR66'nın birinci derece hız sabitlerine etkisi.....	34
Şekil 4.7: AR66'nın bozunmasında değişik şartlar altında yapılan denemeler sonucu $(C/C_0) - t$ ilişkisi.....	36
Şekil 4.8: AR66'nın bozunmasında değişik şartların % RG'ye etkisi.....	36
Şekil 4.9: AR66'nın bozunmasında değişik şartlar altında yapılan denemeler sonucu $\ln(C/C_0) - t$ ilişkisi.....	36
Şekil 4.10: pH - % RG ilişkisi.....	38
Şekil 4.11: pH - hız sabiti ilişkisi.....	38
Şekil 4.12: pH'ın birinci derece hız sabitlerine etkisi.....	38
Şekil 4.13: Ultrasonik reaktöre uygulanan farklı güç şartları altında yapılan denemeler sonucu $(C/C_0) - t$ ilişkisi.....	40
Şekil 4.14: Ultrasonik reaktöre uygulanan güç ile hız sabitlerinin değişimi.....	40

Şekil 4.15: Ultrasonik reaktöre uygulanan gücün değişimi sonucunda $\ln (C/C_o) - t$ ilişkisi..40	
Şekil 4.16: Farklı sıcaklıklarda yapılan denemeler sonucu $(C/C_o) - t$ ilişkisi.....41	
Şekil 4.17: Sıcaklığın renk giderimine etkisi.....41	
Şekil 4.18: Sıcaklığın hız sabitlerine etkisi.....42	



TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3.1: Denemelerde kullanılan asit kırmızı 66'nın özellikleri ve diğer isimleri.....	22
Tablo 4.1: AR66'nın bozunmasında farklı PS konsantrasyonları ile yapılan denemelerden hesaplanan % renk giderimi ve birinci derece hız sabitleri.....	26
Tablo 4.2: AR66'nın bozunmasında farklı Fe ²⁺ konsantrasyonları ile yapılan denemelerden hesaplanan birinci derece hız sabitleri.....	29
Tablo 4.3: 0,01mM AR66'nın bozunmasında değişen Fe ²⁺ ve PS konsantrasyonları için yapılan denemelerden hesaplanan % RG ve birinci derece hız sabitleri.....	32
Tablo 4.4: 0,1mM AR66 bozunmasında değişik şartlar altında yapılan denemeler sonucu % RG ve birinci derece hız sabitleri.....	35
Tablo 4.5: 0,1mM AR66 bozunmasında değişik ortam pH değerlerinde yapılan denemeler sonucu % RG ve birinci derece hız sabitleri.....	37
Tablo 4.6: Ultrasonik reaktöre uygulanan gücün hız sabitine etkisi.....	39
Tablo 4.7: Sıcaklığın hız sabitlerine etkisi.....	41

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Kısaltmalar	Açıklama
AR66	: Asit kırmızı 66
PS	: Persülfat
US	: Ultrases, ultrasonik etki
RG	: Renk giderimi
PMS	: Peroksimono sülfat



ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AZO BOYALARIN BOZUNMASINDA ULTRASES VE OPERASYONEL PARAMETRELERİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

BURCU AKIN

**İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

Danışman : Doç. Dr. NİHAT AYAR

Asit kırmızı 66'nın (AR66) persülfat (PS) ve Fe^{2+} iyonları ile bozunması 40 kHz ultrasonik etki (US) varlığında ve ultrasonik etki olmadan çalışılmıştır. Ultrasonik etki uygulanmadan yapılan çalışmalarda 0,1 mM AR66 için, optimum $[Fe^{2+}] : [S_2O_8^{2-}] : [AR66]$ molar oranı, 3:10:1 bulunmuştur. Reaksiyon hız sabiti $1,656 \times 10^{-2} dk^{-1}$ bulunmuştur. % 94,54 renk giderimi tespit edilmiştir. Ultrasonik etki altında yapılan çalışmalarda 1:1:1 molar oranı sabit tutularak pH, ultrasonik güç ve sıcaklık gibi etkenlerin, reaksiyon hız sabitine ve renk giderimine etkisi incelenmiştir. US etki altında yapılan denemelerde, 156 W ultrasonik güce, pH 1,53 değerinde en yüksek renk giderimi yüzdesine ve reaksiyon hızına ulaşılmıştır. Uygulanan US gücünün ve reaksiyon sıcaklığının artışı, reaksiyon hızını ve renk giderimini önemli ölçüde arttırmıştır. Bozunma reaksiyonlarının takibi, çeşitli zaman aralıklarında alınan numunelerin UV spektrofotometrede, 506 nm'de absorbanlarının ölçümü ile takip edilmiştir.

Temmuz 2019, 61. sayfa.

Anahtar kelimeler: İleri oksidasyon, ultrases, persülfat, sülfat radikali, bozunma, renk giderimi, asit kırmızı 66, kinetik

SUMMURY

M.Sc. THESIS

INVESTIGATION of ULTRASOUND and OPERATIONAL PARAMETERS on DEGREDDATION of AZO DYES

Burcu AKIN

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemistry

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. NİHAT AYAR

Degradation of acid red 66 (AR66) with persulfate (PS) and Fe^{2+} ions was studied in the presence of 40 kHz ultrasonic effect (US) and without ultrasonic effect. In studies without ultrasonic effect, the optimum $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]:[\text{AR66}]$ molar ratio for 0.1 mM AR66 was found to be 3:10:1. The reaction rate constant was found to be $1,656 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. 94,54 % color removal was determined. In studies with ultrasonic effect, the effect of factors such as pH, ultrasonic power and temperature on reaction rate constant and removal of color were examined by keeping the 1:1:1 molar ratio constant. In the experiments performed under the effect of US the highest color removal percentage and reaction rate were observed to 156 W ultrasonic power at pH 1.53. The increase of applied US power and reaction temperature significantly increased reaction rate and removal of color. The degradation reactions were monitored by measuring the absorbance of the samples taken at various time intervals in UV spectrophotometer at 506 nm.

July 2019, 61 pages.

Keywords: Advanced oxidation, ultrasound, persulfate, degradation, color removal, acid red 66, kinetic

1. GİRİŞ

Boyalar, tekstil, deri, matbaa, plastik vb. endüstrilerde yüksek miktarlarda kullanılan önemli bir kimyasal madde grubudur. Boyama proseslerinden arta kalan boyaların çevreye deşarjı önemli çevre sorunlarına yol açmakta ve su kaynaklarını kullanılmaz duruma getirmektedirler. Endüstride kullanılan boyaların yarısına yakın bir kısmı azo boya grubudur. Bu tip maddeler insan ve diğere canlı türlerinin sağlığını kötü yönde etkileme bakımında önemli bir potansiyel taşıyıcı ve bu boyaların bazı türlerinin kanserojenik olduğu gösterilmiştir.

Renkli endüstri atıklarını bertaraf etmek için fiziksel ve kimyasal olmak üzere çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Fiziksel yöntemler olarak değerlendirilen, çöktürme, flokülasyon, filtrasyon, adsorpsiyon, ultrafiltrasyon vb. teknikler aktif olarak uygulanmalarına rağmen, toksik etki yaratan bu atıkların bir ortamdan diğere bir ortama transferi ile gerçekleştirildiğinden, toksisite yaratan molekül, yeni ortam üzerinde var olmaya devam etmektedir.

Boyanın ve diğere organik toksik kimyasalların molekül yapılarına müdahale ederek onların bozulmasına sebep veren kimyasal teknikler diğere deyişle oksidasyon işlemleri, fiziksel yöntemlerden daha etkilidir. Gelişmiş oksidasyon işlemleri (advanced oxidation process) atık suların temizlenmesi için en uygun kimyasal yöntemlerden biridir. Bu yöntemde selektif olmayan bir oksidan; örneğinin en yaygın olarak hidroksil radikali (OH^\bullet , $E = 2,8 \text{ V}$) kullanılır. Günümüzde yapılan çalışmalarda hidroksil radikali gibi oksidanların etkinliğini arttırmak için oksidanların fotokatalitik etki, elektrokimyasal etki ve ultrases etkisi (20-1000 kHz) gibi etkenlerin oksidasyon proseslerine etkisinin incelenmesi oldukça popülerdir.

Diğere gelişmiş oksidasyon işlemleri arasında oksidanlarla birlikte kullanılan ultrases, uygulandığı ortamda hidroksil radikali üretimi ve diğere reaktif oksijen radikali türevlerini oluşturmak için uygun bir yöntemdir. Ultrases, reaksiyon ortamında, mikro baloncukların oluşması, büyümesi ve patlaması döngüsü sonucu oluşan ekstrem koşulların (1000 atm, 5000K) yaratılmasını sağlar. Bu döngü mili saniyeler içerisinde olur ve biter. Bu ekstrem koşullar, reaksiyon ortamında suyu pirolize uğratarak hidroksil radikali ve diğere radikallerin oluşmasına sebep olur. Bu aktif türler de ortamda bulunan boya veya diğere toksik moleküllerle yeni bileşikler vermek üzere reaksiyona girerler.

Son zamanlarda çeşitli avantajlarından dolayı sülfat radikali ($\text{SO}_4^{\bullet-}$, $E = 2,6 \text{ V}$), hidroksil radikaline karşı bir alternatif olarak öne sürülmüştür. Sülfat radikali genellikle, persülfat ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) ve peroksimonosülfatın, geçiş metalleri, ısı, fotokatalitik etki ve ultrases etkisi ile aktivasyonu sonucu üretilir. Persülfat tek başına oldukça iyi bir oksidan olmasına rağmen reaksiyon hızı limitlidir.

Düşük frekanslı (20-100 kHz) ultrases ve persülfatın birlikte kullanımı oldukça geniş ölçüde incelenmiştir ve endokrin bozucu kimyasallar, boyalar, klorlu hidrokarbonlar, aromatik hidrokarbonlar vb. kimyasal grupların bertarafı üzerine etkisi kanıtlanmıştır [1].

Persülfatın geçiş metalleri ile aktivasyonu oldukça geniş ölçüde çalışılmıştır. Özellikle demir ile aktivasyon diğer metallere göre toksik olmayan, çevre dostu ve ekonomik bir seçimdir. Persülfatın demir ile aktivasyonu metalik demir (Fe^0) / Fe^{2+} tuzları ile yapılabilir. Bu yöntemle aktive edilen persülfat, boya moleküllerinin bozunmasını/renk giderimini sağladığı gibi farmatik kimyasalların ve diğer organik toksik moleküllerin bozunması için de uygundur [2].

Demir iyonları ile aktivasyon yani homojen bir sistem, avantajlarına rağmen dezavantajları da mevcuttur. Örneğin demir iyonlarının geri kazanımı, pH'a yüksek oranda bağımlılığı, yüksek miktarda demir gerektirmesi, bazik şartlarda çökme olasılığının olması vb. demir iyonlarının performansını düşürür [3].

Bu çalışmanın ilk denemelerinde çeşitli azo boya tiplerinin Fe^{2+} ve düşük frekanslı ultrases ile PS'nin aktivasyonu sonucu bozunması/renk giderimi çalışılmıştır. Denemelerin başında seçilen bir molar oranda çeşitli boya tiplerinin bozunması denenmiş ve en uygun örnek boya olarak asit kırmızı 66 (AR66) seçilerek diğer bütün denemeler bu boya üstünde gerçekleştirilmiştir. AR66'nin bozunması/renk giderimi denemeleri iki grupta yürütülmüştür. Birinci grupta ultrasonik etki olmadan ve boya konsantrasyonu sabit tutularak farklı molar oranlarda karıştırılan PS ve Fe^{2+} ile denemeler yapılarak en uygun molar oran tespit edilmiştir. İkinci grup ise PS, Fe^{2+} ve ultrasonik etkinin birlikte kullanıldığı çalışmalardır. Ultrases ile ilgili denemelerde kullanılan deney düzeneği, araştırma ekibimiz tarafından bir kısmı elde üretilerek bir araya getirilmiştir. Kullanılan ultrasonik deney düzeneğindeki ultrasonik ses verici/hoparlör (sensör, "transducer") sanayide sıklıkla kullanılan 40 kHz katalog değerine sahip bir güç ultrasonik sensörüdür (power transducer). Bu çalışmanın temel objektifi, en düşük miktarda

katalizör kullanımı ve sanayi tipi bir ultrasonik sensör kullanarak AR66'nın en hızlı ve en yüksek oranda bozunmasını/rengi giderimini sağlayan optimal koşulları saptamaktır.



2. GENEL KISIMLAR

2.1. RENK GİDERİMİNDE KULLANILAN TEKNOLOJİLER

Doğal sularda sentetik organik bileşiklerin miktarının artışı organik sentezin ve kimyasal teknolojinin gelişmesi ile olmuştur. Boya endüstrisi göreceli olarak bu teknolojinin küçük bir bölümünü oluşturur. Boyalar ve pigmentlerin çok düşük miktarları dahi çevrede görünür işaretler bırakırlar.

Renkli boyalı atık sular, boya endüstrisi ve boyaların tekstil endüstrisinde kullanımı sonucu oluşur. Dünya genelinde ticari olarak kullanılan 100000 tür boyanın, yılda 700000 ton civarından üretimi yapılır. Bunların %2'si boyanın üretimi sırasında, %10'u tekstilde ve diğer endüstrilerde boyanın kullanımından sonra çevreye deşarj edilir. Deşarj edilen boyalar, çevresel sular içinde çözünmeden, süspansiyon olarak kalırlar. Çevresel sular içinde bulunan boyaların direkt etkileri; alerji, dermatit, deri problemleri, kanser ve mutajenik problemlerin yanında estetik olmayan görünüm ve su altı yaşam için büyük önem taşıyan güneş ışığını absorplaması gibi doğrudan olmayan etkileri mevcuttur. Tekstil atık sularında bulunan boyaların biyo bozunmaya, kompleks yapıları sebebiyle dirençleri vardır.

Atık sulardaki boyalar etkili bir biçimde geleneksel metodlarla dekolorize (renk giderimi) edilemezler. Renk gideriminde kullanılan teknolojiler fiziksel, biyolojik ve kimyasal olmak üzere üç kategoriye ayrılırlar [4].

2.1.1. Fiziksel Yöntemler

Adsorpsiyon, filtrasyon, membran-filtrasyon (nanofiltrasyon, ters ozmoz, elektrodializ), iyon değişimi vb. fiziksel yöntemler, düşük işletme giderleri ve yüksek boya giderim potansiyelleri nedeniyle geniş ölçüde kullanılırlar. Adsorpsiyon proseslerinde, aktif karbon, kömür, uçucu kül (fly ash), silika, odun, kil, zirai atıklar vb. geniş bir adsorban seçeneği mevcuttur. Adsorpsiyon diğer fiziksel yöntemlere göre maliyet, esneklik, basit tasarım, kolay işletim gibi konularda daha avantajlıdır.

Ağırlıklı olarak sentetik boyaların adsorpsiyonu Van der Waals bağları ile oluşan zayıf fiziksel etkileşimlerdir. Yüksek oranda gözenek yapısı ve geniş yüzey alanı nedeni ile aktif karbon en çok kullanılan adsorbanlardan biridir. Aktif karbonun yanı sıra bataklık kömürü, ağaç kabukları, uçucu kül kömür karışımı, silika jel, doğal killer ve daha pek çok düşük maliyetli

adsorban geliştirilmiştir. Bunların yanında en geniş ölçüde kullanılan adsorban aktif kömürün granül ve toz formudur.

İyon değişimi atık su arıtımında, anyonik veya katyonik boyalar, içinde reçine dolu kolonlara gönderilir ve arıtım sağlanır. Bu yöntemde kullanılan reçineler tamamen rejenere edilebilirler ancak bütün boya tipleri için uygun değildir ve kullanılan çözücüler nedeniyle oldukça maliyetlidir.

Boya arıtımında diğer bir yöntem elektrokinetik koagülasyondur. Fe tuzları ile yapılan bu yöntemde asit boyalar haricinde diğer boyaların arıtımı mükemmel bir biçimde yapılabilir. Dezavantajı ise işlem sonunda ortaya çıkan büyük miktarda çamur veya birikintinin transferi maliyetlidir [4].

2.1.2. Biyolojik Yöntemler

Atık sulardaki boyaların, mantarlar, bakteriler ve algler ile biyo bozunması ve adsorpsiyonu geniş ölçüde çalışılmıştır. Bu yöntemin çevre dostu olması, düşük maliyetli oluşu, işlem sonucundan daha az, toksik olmayan atık ortaya çıkarması ve komple minerlizasyonu sağlaması önemli avantajlarından. Ancak dezavantajlı tarafı bu yöntem geniş bir arazi üstünde uygulanabilmesidir. Ayrıca kompleks kimyasal yapıları organik toksik moleküller için bu yöntem sonuç vermemiştir. Bu yöntem aerobik (oksijen varlığında) ve anaerobik (oksijen olmadan) olarak iki sınıfa ayrılır [4].

2.1.3. Kimyasal Yöntemler

Kimyasal yöntemler, koagülasyon, veya flokülasyon yöntemlerinin flotasyon ve filtrasyonla kombine edilmesi, Fe, Al ve Ca ile çöktürme-flokülasyon, elektroflotasyon, elektrokinetik koagülasyon vb. olarak sayılabilir. Kimyasal yöntemler, yüksek maliyetli olmasının yanı sıra işlem sonunda yüksek oranda çürüf çıkarması nedeniyle ikinci bir çevre kirliliği sorununa da yol açmaktadır.

Kimyasal yöntemler içerisinde oksidasyon, bir oksidan varlığında indirgenme ve yükseltgenme işlemlerinin olması ile bozunması istenilen toksik molekülün oksitlenerek mineralize olması beklenir. Mineralize olması ifadesi, organik molekülün CO₂ ve H₂O'ya kadar indirgenmesini ifade eder. Kimyasal oksidasyonda kullanılan oksidanlar; klor, ozon, hidrojen peroksit, sodyum hipoklorit vb. yükseltgen olarak kullanılırlar. Bu yöntemin dezavantajlarına rağmen

uygulanması kolaydır. Oksidasyon sonucunda boya molekülünün renkli olmasını sağlayan kromofor grupların bozunarak renk giderimi sağlanır ve oluşan yeni ara ürünler, biyolojik oksidasyon için uygun bir hale gelirler. Aromatik bağlar içeren her tür boya bir oksidan ile muamele edilebilir ve oksidan molekülün doymamış bağ içeren kısmı ile reaksiyon vererek molekülü daha küçük moleküllü bileşiklere indirger.

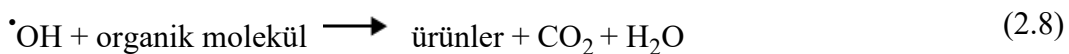
Gelişmiş oksidasyon işlemleri/prosesleri (advanced oxidation process, AOP) hidroksil radikali gibi güçlü ve selektif olmayan oksidanların üretilmesi üstünden yürür ve oldukça etkilidir [4]. AOP, oksijen, ozon ve klor ile basit kimyasal oksidasyon sonucu bozunması sağlanamayan kompleks yapıli bileşikler için geniş olarak çalışılan bir konudur.

2.1.4. Gelişmiş Oksidasyon Prosesleri (AOP)

Fotokatalitik oksidasyon, kavitasyon (akustik ve hidrodinamik kavitasyon), Fenton kimyası gibi ileri teknikleri içeren AOP'ler aynı zamanda hibrit yöntemler de denilebilecek çeşitli kombine yöntemleri de içerirler. Örneğin, ultrases destekli Fenton, sono-fotokatalitik bozunma, foto-Fenton, ozon-hidrojen peroksit vb. teknikler AOP'lerin tekil olarak kullanılması ile çözülmesi zor olan problem ve kısıtlamaları çözmek için kullanılırlar [5].

2.1.4.1. Fenton Kimyası

Fenton işlemi Fe tuzlarının H_2O_2 ile muamelesi sonucu hidroksil radikalleri oluşturması ile olur. Fe^{2+} iyonu H_2O_2 ile okside olarak Fe^{3+} iyonuna yükseltgenir ve bir hidroksil anyonu (OH^-) ortaya çıkar. Fe^{3+} ise indiregenerek ve peroksit radikali ve bir proton verir. Fenton reaksiyonu pH 2-4 arasında asidik bir ortamda gerçekleştirilir.



Denklem 2.1'in hız sabiti yaklaşık olarak $63 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ denklem 2.2'nin hız sabiti de sadece 0,01-0,02 $\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ arasındadır. Bu değerlere göre demir II iyonları yeni oluşan demir II iyonlarından daha hızlı tüketilirler. Hidroksil radikalleri organik bileşiklerin bozunmasını denklem 2.8'e göre gerçekleştirir.

Fenton kimyası aromatik ve fenolik bileşikler, pestisitler, herbisitleri ve organik boyaların bozunması/oksidasyonu için pek çok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Fenton kimyası hidrojen peroksit-demir konsantrasyonunun optimizasyonunu, pH düzenlemesi ve toksik molekülün konsantrasyonunun dikkate alınmasını gerektirir. Laboratuvar koşullarında başarıyla uygulanan Fenton kimyası, endüstriyel ölçekte bazı zorlu moleküller; örneğin asetik asit, aseton, karbon tetraklorür, metilen klorür, n-parafinler, maleik asit, malonik asit, okzalik asit gibi bileşikler için yüksek maliyetli kimyasal maddeler nedeniyle efektif değildir [5].

2.1.4.2. Fotokatalitik Oksidasyon

Fotokimyasal bozunma çalışmaları diğerlerine göre daha düşük sıcaklıklarda ve basınçta gerçekleştirilmeleri bakımından önem kazanmıştır. Foto-aktive edilmiş kimyasal reaksiyonlar yeterli enerjiye sahip fotonlar tarafından oluşturulan radikaller tarafından bir katalizör varlığında veya katalizör olmadan gerçekleştirilir. Bu radikaller UV ışınları ile kolaylıkla hidrojen peroksit ve ozonun bozunması sonucu elde edilebilirler. Bunlara ek olarak bu radikaller, titanyum dioksit gibi yarı iletkenlerin yüzeyinde de elde edilebilirler. Fotokatalitik oksidasyonun en önemli avantajı UV ışık kaynağı olarak güneşin kullanılmasıdır ve bu, endüstriyel boyutta uygulamalar için önemli ölçüde ekonomi sağlar. Çeşitli oksitler (TiO_2 , ZnO , ZrO_2 ve CeO_2) ve sülfürler (CdS ve ZnS) fotokataliz olarak çeşitli çalışmalarda kullanılmışlardır. Fotokatalizörlerin yüzey alanının büyük olması ve yüzeydeki aktif bölümlerin/sitelerin çokluğu öncelikle bu bölgelere adsorbe olarak yerleşen toksik molekülün bozunma performansında önemli kazanımlar sağlar. Fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında katalizör konsantrasyonu, fotokatalitik reaktörün tasarımı, gelen ışımının dalga boyu ve şiddeti, ortam pH'ı, ortamda bulunabilecek iyonik türler önemli değişkenlerdir [5].

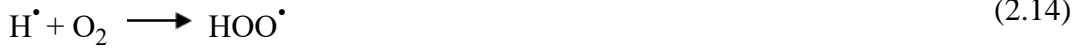
2.1.4.3. Kaviteasyon

İçinde sıvı bulunan bir reaktörde, mikro baloncukların (microbubbles) milisaniyeler gibi son derece düşük bir zaman aralığında oluşması, büyümeleri ve patlamaları sebebiyle oluşan bir olaydır. Bu döngünün son adımı olan patlama sonrasında ortama büyük miktarda enerji salınır. Patlamanın olduğu noktalara, sıcak noktalar (hot spot) da denir ve 5000 – 10000 K ve 1000-2000 atm gibi ekstrem şartlar ortaya çıkar (Şekil2.1). Patlama etkisi çok yüksek hızlı (100-300

m/s) su jeti de oluşur. Milisaniyeler gibi bir sürede olup biten ve tekrar eden bu şartlardan, kimyasal bağlar kırılabilir ve radikal oluşumu gerçekleşir, kütle transfer hızını arttırdığından katı yüzeylerin temizliği yapılabilir. Kavitasyon sonucu toksik bir molekülün oksidasyonu/bozunması iki tür mekanizma ile gerçekleşir;

1. Uçucu toksik organik molekülün patlayan baloncuğun içinde ve çevresinde termal bozunması/pirolizi,
2. Kavitasyon sonucu oluşan radikallerle (hidroksil ve peroksit radikalleri) moleküllerin oksidasyonu sağlanır.

Bir kavite içerisinde bulunan gazlar, su buharı ve diğer uçucu maddeler kavitasyon sırasında disosiye olurlar. Örneğin su molekülleri H^\bullet ve OH^\bullet radikalleri verir oksijen disosiye olur ve oksijen radikali O^\bullet üretir. Aşağıdaki reaksiyonlar bir kavitenin patlaması sonucu oluşabilecek reaksiyonlardır.



Kavitasyon etkisi dört değişik yöntemler üretilebilir. Bunlar, akustik, hidrodinamik, optik ve parçacık yöntemleridir. Bunlardan akustik ve hidrodinamik yöntemler ekonomik olmaları yanında istenilen kimyasal ve fiziksel değişiklikleri vermeleri bakımından önemlidirler [5].

2.1.4.4. Akustik Kaviteasyon (US)

Akustik kaviteasyon yüksek frekanslı ses dalgaları ile üretilirler. Ultrasonik ses de denilen bu ses dalgaları insanların duyma sınırının bittiği frekans olan 16 kHz'den başlar ve 2 MHz'e kadar genişleyebilir. Bu tip yüksek frekanslı ses dalgaları ortamda devamlı olarak sıkıştırma ve genişleme döngüleri yaratarak kaviteasyon döngüsünün oluşmasını sağlar. Sıkıştırma adımında moleküller arası ortalama mesafe azalırken genişleme adımında bu mesafe artar. Eğer yeterli miktarda negatif akustik basınç sıvıya uygulanırsa, moleküller arası kritik mesafe aşılarak moleküler bağların kırılması sağlanır ve bir kaviteasyon oluşur. Bu olaylar son derece kısa sürelerde (mikro, nano saniyeler içinde) oluşur ve çok yüksek lokal sıcaklıklar (10000 K'e kadar) ve çok yüksek lokal basınçlar oluşturur (2000 atm'e kadar) (Şekil 2.1).

Bu fenomen, son zamanlarda bu konuyu, organik kirletici moleküllerin giderilmesi ile ilgili olarak oldukça popüler yapmıştır. Pek çok araştırmacı fenolik bileşikler, pestisitler, kloroaromatik bileşikler, karbon tetraklorür, benzen temelli bileşikler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar ve organik boyaların bozunmasını akustik kaviteasyonla çalışmışlardır. Akustik kaviteasyonla bozunmada operasyonel parametreler önemlidir. Bunlar; akustik kaviteasyonun reaktör tasarımı, verilen ultrasonik sesin şiddeti ve frekansı, ultrasonik ses veren sensörün yüzey alanı, ortamın fizikokimyasal özellikleri (yüzey gerilim, viskozite vb.), havanın varlığı veya havaya açık olarak yapıp yapılmadığı ve ortamda bulunabilecek iyonların varlığı olarak sayılabilir. En etkili sonucu alabilmek için bu parametreler önemli düzenlenmelidir.

Farklı tiplerde akustik kaviteasyon reaktörleri mevcuttur. Bunlar ultrasonik çubuk (horn), ultrasonik banyo ve farklı frekansların aynı anda uygulanabildiği akış hücreli reaktörlerdir. Reaktörlerde ultrasonik ses veren cihaz diğer deyişle ultrasonik sensörün ses verme yüzeyinin geniş olması tercih edilen bir özelliktir. Daha geniş yüzey daha büyük bir sıvı hacmine akustik dalgaların ulaşması için önemlidir. Şekil 2.2'de farklı tipte akustik kaviteasyon reaktörleri (ultrasonik reaktörler, sonokimyasal reaktörler) gösterilmiştir.

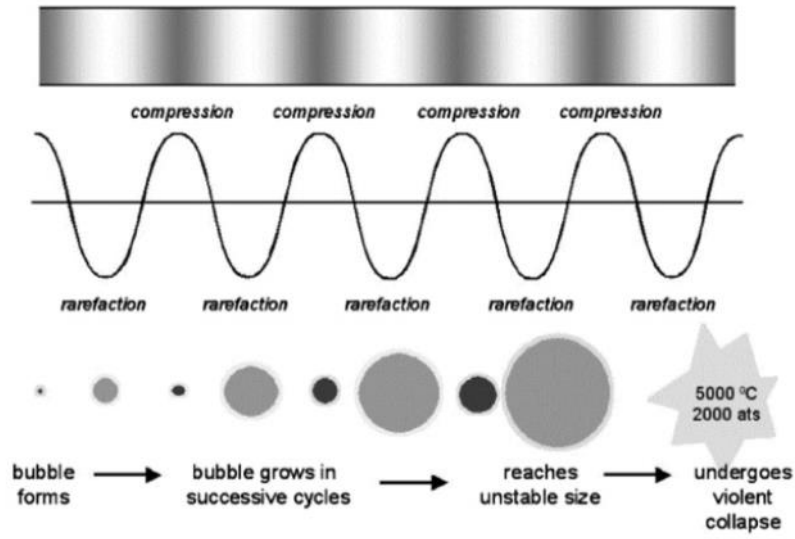
Kaviteasyon veya diğer ismiyle ultrasonik reaktörlerin etkinliği aynı zamanda reaktöre gönderilen ultrasonik frekansa önemli derecede bağlıdır. Yüksek frekanslar daha yüksek kaviteasyonel patlamalara sebep verir. Ancak çok yüksek frekanslar da kaviteasyonel döngü sırasında; döngünün oluşa gelmesi süresini kısaltacağından oluşan mikro baloncuğun boyutunu

düşürür ve dolayısıyla yaratılmak istenen sıcaklık ve basınç etkisi de düşer. Bu bozunma verimini de düşürmektedir. Akustik kavitasyonla yapılan AOP'lerde frekans, kullanılan reaktör tipine, bozunması istenilen molekülün türüne ve konsantrasyonuna bağlı olarak seçilmelidir.

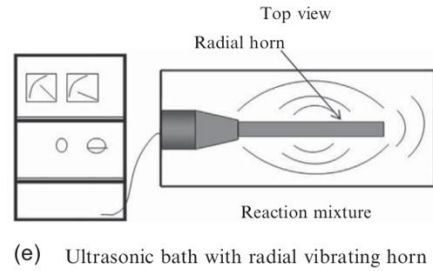
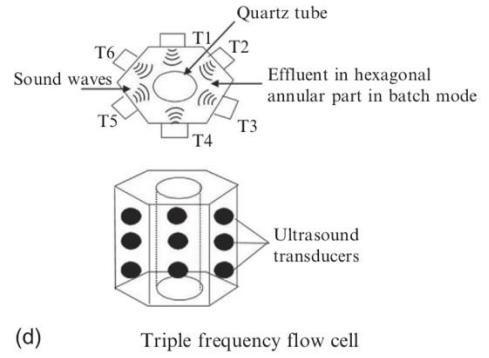
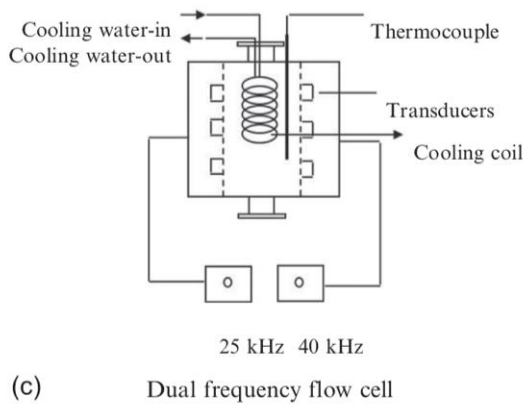
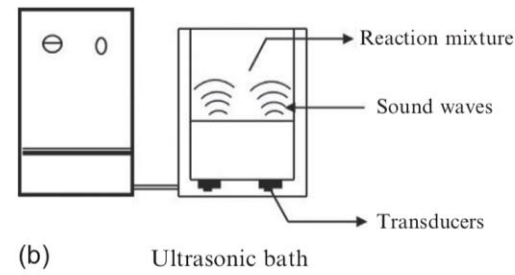
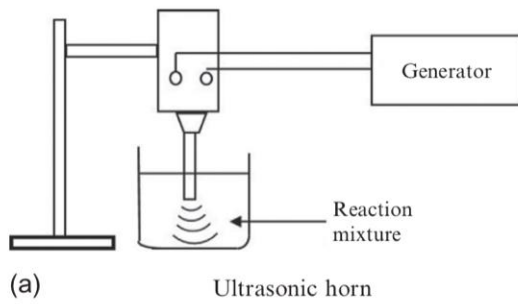
Bir ultrasonik reaktörde moleküllerin bozunması en çok ultrasonik sensörün yüzeyine yakın bölgelerde gerçekleşir. Ultrasonik sensörün ses yayma alanının genişlemesi bozunma verimini artırır. Bu ifade diğer bir şekilde yazılacak olursa; aynı elektriksel gücün gönderildiği iki farklı ultrasonik reaktördeki, birinin diğerine göre daha geniş ultrasonik ses verme alanına sahip sensör daha küçük alana sahip olan sensöre göre daha yüksek bozunma etkinliği sağlar.

Akustik kavitasyonun oluşması için diğer bir önemli parametre olan sisteme verilen gücün/enerjinin yeterli eşik sınırı geçilerek kavitasyonu başlatabilmesidir. Bu ultrasonik sensörün yüzeyinin genişletilmesi veya sisteme gönderilen gücün artırılması ile yapılabilir. Bunların aralarından her zaman bir denge olmalıdır. Oluşması istenilen serbest radikallerin miktarı bu iki parametre ile yakından ilgilidir. Ancak ultrasonik reaktöre verilen enerjinin çok fazla olması da çok fazla kavitasyonun oluşmasını sağlar ve bunlar bir araya gelip birleşerek küçük bir alanda daha büyük baloncuklar oluştururlar. Büyüyen baloncukların patlaması daha düşük basınç etkisi yaratır.

Bozunması istenilen sıvının buhar basıncı, yüzey gerilimi, viskozite, çözülmüş safsızlıklar/gazlar, sonokimyasal bir reaktörün verimini etkileyen önemli etkenlerdir. Kavite formasyonu ve oluşan kavitasyon sayısı, ilk oluşan çekirdeğin başlangıç büyüklüğü ve patlamadan/çökmeden ulaşabileceği maksimum büyüklüğü, yukarıda sayılan bu fizikokimyasal özelliklere bağlıdır. Kavitasyon çekirdeğinin (mikro baloncukların ilk oluştuğu andaki hali) mümkün olduğu kadar küçük olması kavitasyonel olayların sayısını arttıran bir etkidir. Ayrıca daha yüksek yüzey gerilim, düşük viskozite ve daha düşük buhar basıncı kavitasyonun etkinliği bakımında tercih edilmelidir [5].



Şekil 2.1: Bir kavitasyon döngüsü [6].



Şekil 2.2: Değişik tipte ultrasonik reaktörler [5].

2.1.5. Kavitasyon Temelli, Hibrit Gelişmiş Oksidasyon Teknikleri

Laboratuvar ölçeğinde yapılan çalışmalarda alınan sonuçların pozitif olmasına rağmen endüstri ölçeğinde yapılan uygulamalardaki başarısızlıklar, ultrases ile yapılan sonoliz çalışmalarını geliştirilmesini ve diğer bilinen yöntemlerle kombine edilmesini gündeme getirmiştir. Özellikle kompleks bir organik molekülün mineralizasyonundaki verimin düşük olması bu konudaki sonokimyasal çalışmaların geliştirilmesini gerektirmiştir. İki veya daha fazla gelişmiş oksidasyon prosesinin bir arada kullanılması ile radikaller gibi reaktif türlerin miktarını arttırarak toksik moleküllerin bozunma oranlarını arttırmıştır [7].

2.1.5.1. US / H₂O₂

Organik toksik moleküllerin bozunmasında kullanılmak üzere hidrojen peroksit, hidroksil radikallerinin oluşumu için iyi bir başlangıç noktasıdır. Çevre dostu olmasının yanı sıra düşük maliyetli ve kolay uygulanabilir olması hidrojen peroksiti popülerleştirmiştir. Ancak H₂O₂ kararsızdır, pH'a, sıcaklığa ve metalik safsızlıklara karşı hassastır. Hidrojen peroksitteki O-O bağı göreceli olarak zayıftır (213 kJ mol⁻¹). Termal, fotolitik, metal-redoks reaksiyonlarına ve sonolize karşı dayanıklı değildir. Ancak yüksek oksitleme potansiyeli olan hidroksil radikalleri, hidrojen peroksitin bu göreceli hassasiyetini tolere edebilir. Oluşan hidroksil radikalleri sadece bozunması istenen moleküllere değil hidrojen peroksitin kendisine de saldırır. Hidrojen peroksit bir bozunma çalışmasında hem hidroksil radikali üretimi için kaynak teşkil eder hem de oluşan radikallerini bir kısmını da kendi tüketir. Bu tip çalışmalarda hidrojen peroksit konsantrasyonunun izlenmesi ve ayarlanması etkili sonuçlar yaratılması için önemlidir. Bozunması sırasında oluşan hidroksil radikallerinin bir kısmı kendi aralarında birleşerek hidrojen peroksit oluştururlar. Ultrasonik bir etki altında bu olay hızlanır bu nedenle uygulanacak ultrasonik frekansın ve gücün iyi seçilmesi gerekir [7].

2.1.5.2. US / O₃

Ozon, özellikle güçlü moleküler yapıya sahip organik toksik bileşiklerin bozunmasında kullanılabilen güçlü bir oksidandır. Oksidan etkisi hidroksil radikali oluşturabilmesinden ileri gelir. Ultrasonik etki ile, ozonun kavitasyon baloncuklarının buhar fazı içerisinde parçalanması bir atomik oksijenin ortaya çıkar. Oksijen atomu da su buharı ile birleşerek gaz-fazı hidroksil radikalini oluşturur [7].



Ozonun bozunma hızı ultrasonik olarak önemli ölçüde yükseltilebilir. Ancak ozonun kendisi oluşan atomik oksijenle reaksiyona girerek oluşması istenen radikal miktarına negatif yönde etki edebilir. Ozonun ultrasonik etki ile performansının yani reaksiyon hızının arttırıldığı bozunma reaksiyonlarında bulunan reaksiyon hızı, ozonun tek başına ve ultrasonik etkinin tek başına uygulandığı reaksiyonlardan bulunan reaksiyon hızlarının toplamından düşüktür [7].

2.1.5.3. US / UV

Mekanik, akustik dalgalarla elektromanyetik vibrasyonların karıştırıldığı bu tip çalışmalar oldukça günceldir. Burada ortamda bulunan bir molekülün ilk absorpladığı enerji ışıktan gelen elektromanyetik enerjidir. Akustik, mekanik enerji ışık yanında çok yavaş kalır. Bu ikiliye hidrojen peroksitin ilavesi bütün sistemin bozunma performansının oldukça arttırır [7].

2.1.5.4. US / Adsorpsiyon

Adsorpsiyon etkili ve ekonomik bir kirlilik gideren yöntem olmasının yanında işlemden kullanılan adsorbanların rejenerasyonu sorun olmaktadır. Zamanla satüre olan adsorbanların geri kazanımı için ultrasonik etki kullanılabilir. Ayrıca ultrasonik etki, ortama verdiği mekanik ve sürekli ses dalgalarının yardımı ile adsorban-adsorbat ilişkisini geliştirerek kapasite ve/veya adsorpsiyonun hızını arttırabilir [7].

2.1.5.5. US / Elektrokimyasal oksidasyon (EO)

Çevre dostu olmasının yanında ikincil bir kirlilik yaratmaması bakımından elektrokimyasal oksidasyon önemlidir. EO'da bozunma iki yolla olur; ilki toksik molekülün anot üstündeki adsorpsiyonu ve ardında anodik elektron transfer reaksiyonu sebebiyle bozunması, ikincisinde sıvı içinde elektrokimyasal olarak oluşan oksidanlarla doğrudan olmayan oksidasyonudur.

US ve EO kombine edildiğinde US, elektrodun yüzeyinde olması beklenen katı-sıvı ara yüzeyindeki kütle transferini hızlandırır. Diğer yöntemlerde olduğu gibi uygun frekansın seçimi bozunması istenilen toksik moleküle göre yapılır.

Yukarıdakilere ek olarak US ve mikrodalga kombinasyonu da güncel konulardan biridir [7].

2.2. SÜLFAT RADİKALİ (SO₄•⁻)

Sülfat radikalinin oksidasyon reaksiyonlarında kullanımı, yarım yüzyıla ulaşan çeşitli çalışmalar sonucu artan bir ilgi ile günümüze kadar gelmiştir. Sülfat radikali için yapılan çalışmaların çoğu akademik olup endüstriyel ölçekte yapılan çalışmalara görece daha azdır [6].

2.2.3. Sülfat Radikali Üretiminde Kullanılan Yöntemler

Sülfat radikali üretimi için pek çok bilimsel çalışma yayınlanmıştır. Bunlar homojen veya heterojen, kimyasal ve/veya termal, fotokimyasal veya fiziksel işlemler olarak genel gruplar altında toplanabilirler. Ancak sülfat radikalini üretiminin en yaygın yolu persülfatın (S₂O₈²⁻) aktivasyonu sonucu yapılır. Persülfat güçlü bir oksidandır (E^o = 2,01 eV) ve göreceli olarak taşınması ve depolanması sırasında kararlılığını korur. Persülfatın aktivasyonu ile kendisinden daha reaktif olan sülfat radikali (E^o = 2,6 eV) oluşur. Aktivasyon UV fotoliz, termal aktivasyonu ve metal aktivasyonu olmak üzere çeşitli yöntemlerle yapılabilir. Ayrıca okzon da denilen (Oxone) peroksimonosülfatın aktivasyonu ile sülfat radikali üretmek, etkili ve günceldir [6].

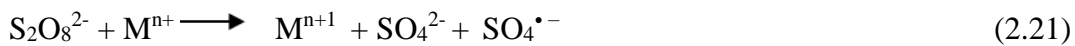


Aktive edilmiş persülfat geniş ölçüde çevre kirliliği yaratan toksik moleküllerin bozunmasında kullanılabilir. Hidroksil radikali ile kıyaslandığında sülfat radikali daha kararlı olmasından dolayı tercih edilebilir.

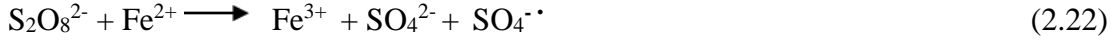
Persülfat anyonu bozunma reaksiyonlarında aktive ederek kullanılırsa sülfat radikaline göre daha düşük olan oksidasyon potansiyeli (E^o = 2,01 eV) nedeniyle daha düşük performans gösterir. Persülfatı aktive eden teknikler ve analitlerin türü ve özellikleri bozunması istenilen molekülün mineralizasyon oranında önemlidir.

2.2.3.1. Geçiş Metalleri ile Persülfat Aktivasyonu

Persülfat elektron transferi ile geçiş metalleri olan gümüş, bakır, demir, çinko, kobalt ve mangan ile sülfat radikali oluşturacak biçimde aktive edilebilir.



Demir bunlar arasında toksik olmaması nedeniyle aktivatör olarak en çok çalışılmış olan geçiş metalidir. Fe^{2+} iyonları sülfat radikali oluşturmak üzere persülfat ile $50,23 \text{ kJ mol}^{-1}$ aktivasyon enerjisi ile reaksiyona girer. Persülfat demir II iyonları ile olduğu gibi indirek olarak metalik demir (Fe^0) ile de aktive edilebilir.



Demir konsantrasyonunun yetersiz olması ortamdaki persülfatın yeteri kadar kullanılamamasına, fazla demir ise oluşan radikallerin bir kısmının tekrar demirle reaksiyona girerek bozunmanın veriminin düşmesine sebep olur.



Demirle aktivasyon, uygulanacak demir konsantrasyonun başlangıçta tek doz olarak eklemeyip, belirli zaman aralıklarında reaksiyon ortamına ilavesi ile de mümkündür. Bu şekilde yapılan aktivasyonla bisfenol gibi bir molekülün bozunmasında % 49'dan % 97'ye verim artışı sağlanmıştır.

Fe (II) iyonu kaynağı olarak metalik demir kullanmak, persülfatın aktivasyonu sırasında demirin daha kontrollü bir biçimde tüketilmesini sağlar. Nano boyutta metalik demir kullanılırsa da artan yüzey alanı nedeniyle aktivasyon daha yüksek bir performansla gerçekleştirilebilir.

Kontrollü demir salınımı için çelat yapmak da endüstriyel ölçekli uygulamalarda aktivasyon için kullanılabilir. Bunun için ; örneğin EDTA, sitrik asit ve okzalik asit ile demirin güçlü kompleks bileşikler yapması sağlanır. Demirin bir çelat formu ile yapılan aktivasyonlarda anilin ve sülfometozol için yüksek bozunma oranlarına ulaşılmıştır [8].

2.2.3.2. Minerallerle Persülfat Aktivasyonu

Manyetit (Fe_3O_4), nano-manyetit, geotit ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) ve birnesit (mangan temelli bir oksit) PS'nin aktivasyonu denenmiştir. Mineraller toprakta ve suda doğal olarak bulunurlar. Ancak

bu tip çalışmalarda etkinlik gösterebilmeleri için konsantrasyonları yeterli değildir. Mineraller PS'yi yavaşça aktive edebilirler [8].

2.2.3.3. Isı ile Persülfat Aktivasyonu

Persülfat ısı enerjisini absorplayarak, peroksit bağının kırılması ile aktive olabilir. Bu reaksiyon için aktivasyon enerjisi nötral şartlarda $119-129 \text{ kJ mol}^{-1}$, bazik şartlarda $134-139 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve asidik şartlarda $110-116 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'dir. Sülfat radikali oluşma hızı (reaksiyon hız sabiti) $25 \text{ }^\circ\text{C}$ de $1 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ iken, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ de ve pH 1.3'de $5,7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 'dir.



Persülfatın ısı ile aktivasyonunda hangi sıcaklığın uygun olduğu enerji ekenomisi bakımından önemlidir. Geleneksel yöntemlerle ısıtmak yerine mikrodalga etkisi ile ısıtmak daha hızlı sonuç vermiştir [8].

2.2.3.4. UV Işık ile Persülfat Aktivasyonu

Persülfat UV ışık ile sülfat vermek üzere aktive edilebilir.



UV ışınları, ısı ile aktive edilen PS'de olduğu gibi O-O bağlarını kırarak radikal oluşumuna sebep olur. UV ile aktivasyonda gelen ışığın dalga boyu ve UV akış (fluence) önemli rol oynar. Bu konuda en çok kullanılan dalga boyu 254 nm 'dir. Diğer dalga boyları ile karşılatırmalı çalışmalar neticesinde 254 nm 'nin daha hızlı ve yüksek verim verdiği görülmüştür [8].

2.2.3.5. Bazlarla Persülfat Aktivasyonu

Endüstriyel uygulamalarda PS'nin aktivasyonu için en çok kullanılan yöntemdir. Sodyum veya potasyum hidroksit ile ortam pH'ı 11-12 arasına ayarlanır ve baz bir persülfat molekülünü katalizler ve bir hidroperoksit meydana gelir. Bu da diğer persülfat molekülü reaksiyona girerek sülfat radikalini oluşturur [8].

2.2.3.6. Elektrokimyasal Persülfat Aktivasyonu

Elektrokimyasal reaksiyonlar katodda sülfat radikali meydana getirir. Burada reaksiyon mekanizması demir ile aktivasyonda görülen redoks reaksiyonu ile aynıdır. Bu yöntem ortama

demir (Fe (II) veya Fe (0)) ilavesinin yapılması ile geliştirilebilir. Demir ilavesinin diğer daha önce bahsedildiği gibi kontrollü biçimde yapılması reaksiyonun kontrolüne katkı sağlar. Ayrıca kullanılan demirin elektrokimyasal olarak rejenerasyonu bu işlem için gerekli demir miktarını düşürürerek ekonomi sağlar. Persülfatın elektrokimyasal yöntemle aktivasyonu ile yapılan bozunma çalışmalarında yüksek mineralizasyon/bozunma oranlarına ulaşılmıştır [8].

2.2.3.7. Ultrasonik Etki İle Persülfat Aktivasyonu

Laboratuvar ölçeğinde yapılan ultrasonik etki altında persülfatın aktivasyonu umut verici önemli sonuçlar vermiştir. Ultrasonik etki ile oluşturulan ve milisaniyeler içinde var olup yok olan sıra dışı ortam şartları; örneğin 5000-10000 K sıcaklık ve 1000-2000 atm basınç, persülfatın O-O bağını, UV aktivasyonunda olduğu gibi kırar ve iki adet sülfat radikali meydana gelir. Diğer aktivasyon yöntemlerinde olduğu gibi bu yöntemlerin kombine edilerek kullanılması; örneğin demir varlığında ultrasonik etki, bozunma çalışmalarında performans artışı sağlar [8].

2.2.4. Aktifleştirilmiş Persülfatla Yapılan Bozunma Çalışmalarında Önemli Değişkenler

2.2.4.1. Persülfat Konsantrasyonunun Etkisi

Persülfat konsantrasyonunun artışı ile bozunma oranının artışı yapılan pek çok çalışma ile ispatlanmıştır. Literatürde bu konuda yapılan çalışmalar içinde, bozunması çalışılan molekül ile persülfat molar oranları 1:20'den 1:250'ye kadardır. Ancak ortamda fazla persülfatın bulunması demir iyonları ile yapılan aktivasyonda gösterildiği gibi oluşan sülfat radikallerinin persülfatla reaksiyona girmesine sebep olarak bozunma oranına ve hızına negatif yönde etki eder [8].



2.2.4.1. pH Etkisi

pH, aktive edilmiş persülfatla yapılan bozunma çalışmalarında yüksek önem taşır. Bazla yapılan aktivasyonda kullanılan pH 11-12 değerlerinin altında yapılan çalışmalarda; örneğin asidik şartlar altında gerçekleştirilen reaksiyonlarda, hidroksil radikalının de oluşmasından dolayı bozunmanın hızı ve miktarının pozitif yönde geliştiği bulunmuştur [8].

2.2.4.2. Tuz Etkisi

Doğal sularda halihazırda bulunan pek çok çeşit iyon bozunma çalışmalarını etkileyebilir. Bu etkiler persülfatın aktivasyon yöntemine göre pozitif veya negatif yönde olabilir. Örneğin ısı ile aktivasyonda klorür iyonu pozitif yönde geliştirme sağlar. Baz ile aktivasyonda ise klorür ve bikarbonat iyonları aynı etkiyi gösterirler. Sitrik asit ile kompleks oluşturulmuş Fe (II) iyonları ile aktive edilmiş persülfat ile trikloretenin bozunmasında 1 mM klorür iyonu etki göstermezken 100 mM klorür iyonu, bozunma oranını %99'dan %46'ya düşürmüştür. Tuz etkisi seçilen aktivasyon işlemine ve ortam pH'na önemli oranda bağlıdır [8].

2.3. KONUYLA İLGİLİ YAPILAN ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Çeşitli organik boyaların ve diğer toksik moleküllerin gelişmiş oksidasyon prosesleri ile ilgili olarak taranmış literatürden seçilenler, bu bölümde verilmiştir. Aşağıda sıralanan çalışmalar; bozunması çalışılan molekülün ismi ve konsantrasyonu, kullanılan oksidan ve konsantrasyonu, bu oksidan ile kullanılan kombine teknikler (hibrit yöntemler) ve ideal reaksiyon şartları bakımından özetlenmiştir.

Ferkous [1] 5 mg L⁻¹ naftol mavi siyah, 0,5 g L⁻¹ persülfat (PS), 585 kHz ve 60 W ultrasonik etki varlığında 20 dakikada % 90'ın üzerinde bozunma sağlamıştır.

Yang [9] 20 mg L⁻¹ asid oranj 7'nin 0,57 mM peroksimonosülfat (PMS) ile yaptığı bozunma çalışmasında 80 C'de, pH 6,5'da 3 saat reaksiyon sonunda %99 bozunma oranına ulaşmıştır.

Raja [10] 0,05 mM asit oranj II'nin 1 mM PMS ile Co₃O₄/politetrafloroetilen katalizörlüğünde, pH7'de yaptığı bozunma reaksiyonunda 1,7 saat sonra %100 bozunma oranına ulaşmıştır.

Su [11] 0,014 mM rodamin B'nin 1 mM PMS ile Co_{0,752}FeO₄ katalizörlüğünde, pH 6'da 0,67 saat sonra %99 bozunma oranına ulaşmıştır.

Lei [12] 0,1 mM fenolün, 5 mM PS ile 0,3 g L⁻¹ CuO-Fe₃O₄ ile reaksiyonunda pH 11'de 2 saat sonra 100 (TOC) değerine ulaşmıştır.

Zhang [13] 0,5 mM oranj G'nin, 2 mM PS ve Co₃O₄ ile pH 7'de yaptığı reaksiyonda 5 saat sonunda %100 bozunmayı sağlamıştır.

Deng [14] 0,143 mM oranj I, 2 mM PMS ve 0,2 g L⁻¹ MnFe₂O₄ ile pH 5,42'de yaptığı bozunma reaksiyonunda 30 dakikada %97,31 bozunma sağlamıştır.

Lin [15] 50 mg L⁻¹ amarant boyası, 0,5 g L⁻¹ PS ve 0,05 g L⁻¹ CoCNF ile pH 7'de yaptığı reaksiyonda 2 saat sonra %100 bozunmaya ulaşmıştır.

Wang [16] 20 mg L⁻¹ asit kırmızı 73, 0,5 g L⁻¹ PS ve 7,5 g L⁻¹ Fe-Ag/GAC ile pH 7'de yaptığı reaksiyonda 1 saat sonra %99 bozunmaya ulaşmıştır.

Gao [17] 0,02 mM sülfamethazin, 0,2 mM PS ve 254 nm UV ışık ile pH 6,5'da 45 dakika sonra % 96,5 bozunma oranına ulaşmıştır.

Mahdiahmet [18] 0,050 mM ciprofloksin, 1 mM PS ve 254 nm UV ışık ile pH 7'de 1 saat sonra % 100 bozunma oranına ulaşmıştır.

Wang [19] 30 mg L⁻¹ asit oranj 7, 300 mg L⁻¹ PS ve 500 mg L⁻¹ Fe⁰ ve 60 W, 20 kHz ultrasonik etki varlığında, pH 5,8'de 20 dakika sonunda yüksek oranda renk giderimi sağlamıştır.

Xu [20] 0,1 mM oranj G, 4 mM PS ve 1 mM Fe²⁺ ile pH 3,5 'de 60 dakikada %90 bozunmayı sağlamıştır.

Gao [21] 0,04 mM propranolol, 1 mM PS, 150 g L⁻¹ Fe⁰ ve 250 W, 20 kHz ultrasonik etki varlığında 30 dakikada % 100'e yakın bozunma sağlamıştır.

Cai [22] 10 mg L⁻¹ oranj G, 80 mM H₂O₂, 2 g L⁻¹ 1 g L⁻¹ Al⁰ ile pH 3'de 900 W, 20 kHz ultrasonik etki varlığında 25 dakikada % 100'e yakın renk giderimi sağlamıştır.

Weng [23] 4,47 mM direk mavi 15, 5,15 mM H₂O₂, 2 g L⁻¹ Fe⁰ ile pH 3'de 120 W/L, 60 kHz ultrasonik etki varlığında 5 dakikada % 100'e yakın renk giderimi sağlamıştır.

Su [24] 0,095 mM amoxicillin, 5 mM PMS, 0,025 mM Co²⁺ ile 70 °C'de, 200 W, 20 kHz ultrasonik etki varlığında 60 dakikada bozunma verimi yüksek bulunmuştur.

Sun [25] 0,041 mM asit siyah 1, 8 mM H₂O₂, 0,025 mM Fe²⁺, pH 3 ve 20 °C'de 50 W/L, 40 kHz ultrasonik etki varlığında 20 dakikada % 100'e yakın renk giderimi sağlamıştır.

Chen [26] 20 mg L⁻¹ direk sky mavi 5B, 0,2 g Fe⁰, pH 3'de 400 W, 20 kHz ultrasonik etki varlığında 20 dakikada % 99 renk giderimi sağlamıştır.

Rayaroth [27] 10 ppm para rasonilin veya etil violet ile 60 W, 350 kHz ultrasonik etki varlığında 20 dakikada % 100 renk giderimi sağlamıştır.

Hassani [28] 30 mg L⁻¹ bazik viole 10, 30 mM H₂O₂, 1,5 g L⁻¹ küreli değirmende öğütülmüş nano boyutlu manyetit ile pH 3'de 450 W/L, 40 kHz ultrasonik etki varlığında 120 dakikada % 80 renk giderimi sağlamıştır.

Boutamine [29] 30 mg L⁻¹, 100 mg L⁻¹ TiO₂, 15 mg L⁻¹ Fe²⁺ ve 300 kHz, 80 W ultrasonik etki varlığında 25 dakikada % 100 renk giderimi sağlamıştır.

Das [30] 200 mg L⁻¹ kongo kırmızısı, 1 g L⁻¹ Fe⁰/PANI kompozit ve 40 kHz, 560 W ultrasonik etki varlığında 9 dakikada % 100 renk giderimi sağlamıştır.

2.4. HIZ YASASI VE BİRİNCİ DERECE REAKSİYON KİNETİĞİ

Reaksiyon hızını belirlemek için yapılan denemeler, reaksiyon hızı ile reaksiyon giren maddelerin derişiminin ilişkisini göstermektedir. Yapılan denemeler sonucu ortaya konan bu bağıntıya hız yasası veya hız denklemleri denir.



a, b... ile gösterilen simgeler stokiyometrik katsayılar olmak üzere bir reaksiyonun hızı aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\text{Reaksiyon hızı} = k[A]^m [B]^n \dots \quad (2.29)$$

[A] ve [B] reaksiyona girenlerin konsantrasyonları, m ve n de küçük tam sayılardır. Bu sayıların stokiyometrik katsayılarla ilgisi yoktur. Hız yasasında reaksiyon derecesi ifadesi bu m ve n

gibi sayılara bağlıdır. Eğer $m = 1$ ise reaksiyon A'ya göre birinci dereceden, $n = 2$ durumunda reaksiyon B'ye göre ikinci derecedendir. Toplam reaksiyon derecesi bu sayıların toplamıdır ($m + n = 3$). Hız sabiti k , reaksiyon hızı ve reaksiyona girenlerin konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi verir. Hız sabiti ne kadar büyük bir değerse, reaksiyon da o kadar hızlıdır.

Reaksiyona giren maddeler için sıfıncı derece ise, reaksiyon hızı reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonlarına bağlı değildir. Birinci derece bir reaksiyonda, reaksiyon hızı reaksiyona girenlerin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Reaksiyon ikinci derece ise, reaksiyona girenlerin 2 kat arttırıldığında, reaksiyon hızı 4 kat artar.

C \longrightarrow ürünler reaksiyonu için hız yasası diferansiyelleri ile gösterilirse,

$$\frac{d[C]}{dt} = -k[C] \quad (2.30)$$

$$\frac{d[C]}{[C]} = -k dt \quad (2.31)$$

$$\int_{[C]_0}^{[C]_t} \frac{d[C]}{C} = -k \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{[C]_t}{[C]_0} = -kt \quad (2.32)$$

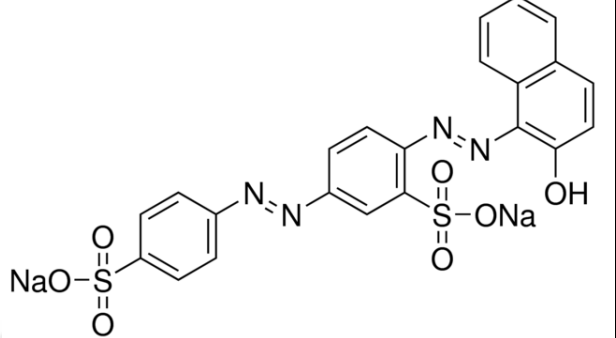
Denklem 2.33, birinci dereceden bir reaksiyon için integral hız yasasıdır [31].

(2.33)

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. DENEMELERDE KULLANILAN MADDELER

Tablo 3.1: Denemelerde kullanılan asit kırmızı 66'nın özellikleri ve diğer isimleri.

Asit Kırmızı 66 (AR66) Biebrich scarlet Ponceau BS	$C_{22}H_{14}N_4Na_2O_7S_2$ $M = 556,48 \text{ g mol}^{-1}$ Suda çözünürlük : >30 mg l ⁻¹ CAS No. 4196-99-0	
---	--	--

AR66, K₂S₂O₈ (PS), FeSO₄.7H₂O, H₂SO₄ ve NaOH Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir.

3.2. DENEMELERDE KULLANILAN CİHAZLAR VE DÜZENEKLER

Ultras ses uygulanmadan yapılan denemeler 250 mL hacimli beherler içerisinde ve manyetik karıştırıcı üzerinde yapılmıştır. Bu tip denemelerde sıcaklık kontrolü uygulanmamıştır.

Ultras ses düzeneği (Şekil 3.1, 3.2); DC güç kaynağı, sinyal jeneratörü, ultrasonik sensör sürücü bir elektronik devre ve ultrasonik sensör de denilen bir “transducer” ’dan oluşmaktadır. Bu düzenekte kullanılan ultrasonik sensör sürücü elektronik devre çalışma ekibimiz tarafından elde üretilmiştir. Bir çeşit ultrasonik hoparlör de denilebilecek ultrasonik “transducer” , güç (power) “transducer” tipindedir ve endüstride sıklıkla kullanılan modellerden biridir. 40 kHz frekansta rezonansa giren bu cihazın maksimum rezonansa girmesi, sinyal jeneratörünün frekans değerinin noktadan sonra ikinci hane değeri değiştirilerek sağlanmıştır. Sisteme DC güç besleyen laboratuvar tipi iki adet Gwinstek GPC-30600 DC güç kaynağı seri bağlanarak kullanılmıştır. Akustik sinyali diğer deyişle ultrasonik sesi üretmek için Keitley 3390 sinyal jeneratörü kullanılmıştır. Reaksiyon kabını soğutmak için Nüve BS 302 model soğutmalı-sirkülasyonlu su banyosu kullanılmıştır. Tartımlar için Radwag As 220 analitik bir terazi, pH ayarlamaları için Jenway 3404 pH metre ve boya konsantrasyonunun takibi için de Shimadzu UV-1800 UV spektrofotometre (Şekil 3.3) kullanılmıştır.



Şekil 3.1: Ultrasonik deney düzeneği; 1. Ultrasonik sinyal jeneratörü, 2. DC güç kaynakları, 3. Ultrasonik sensör sürücü elektronik devre, 4. Ultrasonik sensörler (transducer'lar), 5. Soğutmalı-sirkülasyonlu su banyosu, 6. Aktif ultrasonik sensör (40 kHz).



Şekil 3.2: Ultrasonik reaktör



Şekil 3.3: Shimadzu UV-1800 spektrofotometre

3.3. DENEMELERİN YAPILIŞI

Denemeler ultrasonik etki olmadan ve ultrasonik etki varlığında olmak üzere temelde iki gruba ayrılabilir. Ultrasonik etki uygulanmadan önce optimum AR66 - Fe^{2+} - $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ oranlarını tespit etmek için denemeler yapılmıştır. Bu denemelerin tamamında AR66'nın başlangıç konsantrasyonu 0,1 mM olacak şekilde sabit tutulmuş olup bütün denemelerde toplam hacim 250 mL'dir. 0,1 mM AR66, UV-spektrofotometrenin ölçüm alanı içinde kalan bir absorbans vermektedir. AR66'nın absorbansı 506 nm dalga boyunda izlenmiştir. Yapılan denemelerin başında 0,1 mM AR66, 0,1 mM $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve 0,1 mM $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, (1:1:1 molar oranları) toplam hacim 250 mL olacak şekilde manyetik karıştırıcı üstünde ve oda sıcaklığında (23-25 °C) karıştırılmış ve belirli zaman aralıklarında alınan örneklerin absorbansları okunmuştur. Bu tip denemeler, boya konsantrasyonunu 0,1 mM olarak sabit tutarak karışım içindeki $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve/veya $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oranı kademeli olarak arttırılarak tekrar edilmiştir. Ayrıca sadece $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ veya ultrasonik etkinin AR66'nın bozunmasına etkisini incelemek için de denemeler tekrar edilmiştir.

Ultrasonik etki (US) varlığında yapılan denemelerin tümünde AR66'nın başlangıç konsantrasyonu 0,1 mM olmak üzere, AR66 - Fe^{2+} - $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ molar oranı 1:1:1 alınmıştır. Sıcaklığın etkisini incelemek için yapılan denemeler dışında bütün denemeler 23-25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

Ultrasonik etkinin uygulandığı denemelerin çoğunda ultrasonik sensöre 120 W güç uygulanmış olup bu değer güç kaynağı üzerinden 120 V potansiyel sabit tutulup akım değeri 1A olacak şekilde ayarlanarak sağlanmıştır. Sisteme uygulanan gücün reaksiyon hız sabitine etkisini incelemek için pH 1,5'da akım değeri 0,4-0,6-0,8-1-1,30 A olacak şekilde değiştirilerek denemeler tekrarlanmıştır. Sisteme uygulanan gücün artışı hız sabitini arttırmasına rağmen kullanılan ultrasonik sensörün ve ses yükseltici devrenin aşırı ısınması sebebi ile diğer bütün denemelerde 120 V ve 1 A değerleri sabit tutularak sisteme 120 W enerji uygulanmıştır. Kullanılan ultrasonik sensör 40 kHz katalog değerine sahip olsa da sinyal jeneratöründe bu değer 39,985 kHz olduğu ve ancak bu frekansa çok yakın dar bir aralıkta maksimum rezonans verdiği, güç kaynağından çektiği akım değerinden ve ayrıca bir LCR metre yardımı ile tespit edilmiştir. Ultrasonik sensöre kare dalga ("square wave") uygulanmıştır.

Ultrasonik etki uygulanmadan yapılan çalışmalarda reaksiyon sıcaklığında değişim ihmal edilebilecek kadar düşüktür. Ancak 120 W güç çeken bir ultrasonik sensör çok hızlı bir biçimde reaksiyon sıvısını ısıtmaktadır. Sıcaklığı sabit tutulabilmek amacıyla reaksiyon kabı soğutmalı bir su banyosuna daldırılmıştır. Soğutmalı su banyosu içerisinde su sirkülasyonu sağlayacak bir pompa mevcuttur. Ultrasonik denemelere başlamadan önce sensör, reaksiyon kabı içinde bulunan 250 mL saf suya daldırılıp 30 dakika boőta çalışması sağlanmış ve ısı kontrolü sağlandıktan sonra denemeler başlatılmıştır.

Ultrasonik etki varlığında pH'ın hız sabitine etkisini araőtırmak için deneme başlatılmadan önce 0,1 M H₂SO₄ ve 0,1 M NaOH ile boya çözeltilisi pH 1,5 – 10,8 arasında çeşitli pH değerlerine ayarlandıktan sonra denemeler başlatılmıştır.

Ultrasonik etki varlığında sıcaklığın hız sabitine etkisini araőtırmak için deneme başlatılmadan önce soğutmalı banyonun üzerinden istenilen sıcaklık elde edilmiştir. 296, 308 ve 318 K sıcaklıkları için pH 3,1'de denemeler tekrar edilmiştir.

4. BULGULAR

4.1. ULTRASONİK ETKİ UYGULANMADAN YAPILAN DENEMELER

Ultrasonik etki uygulanmadan yapılan denemelerde Fe^{2+} , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ konsantrasyonlarının birbiri arasındaki varyasyonları kullanılmış ve AR66 konsantrasyonu 0,1 mM olarak sabit tutulmuştur. Denemelerin tamamı oda sıcaklığında (23-25 °C) gerçekleştirilmiştir.

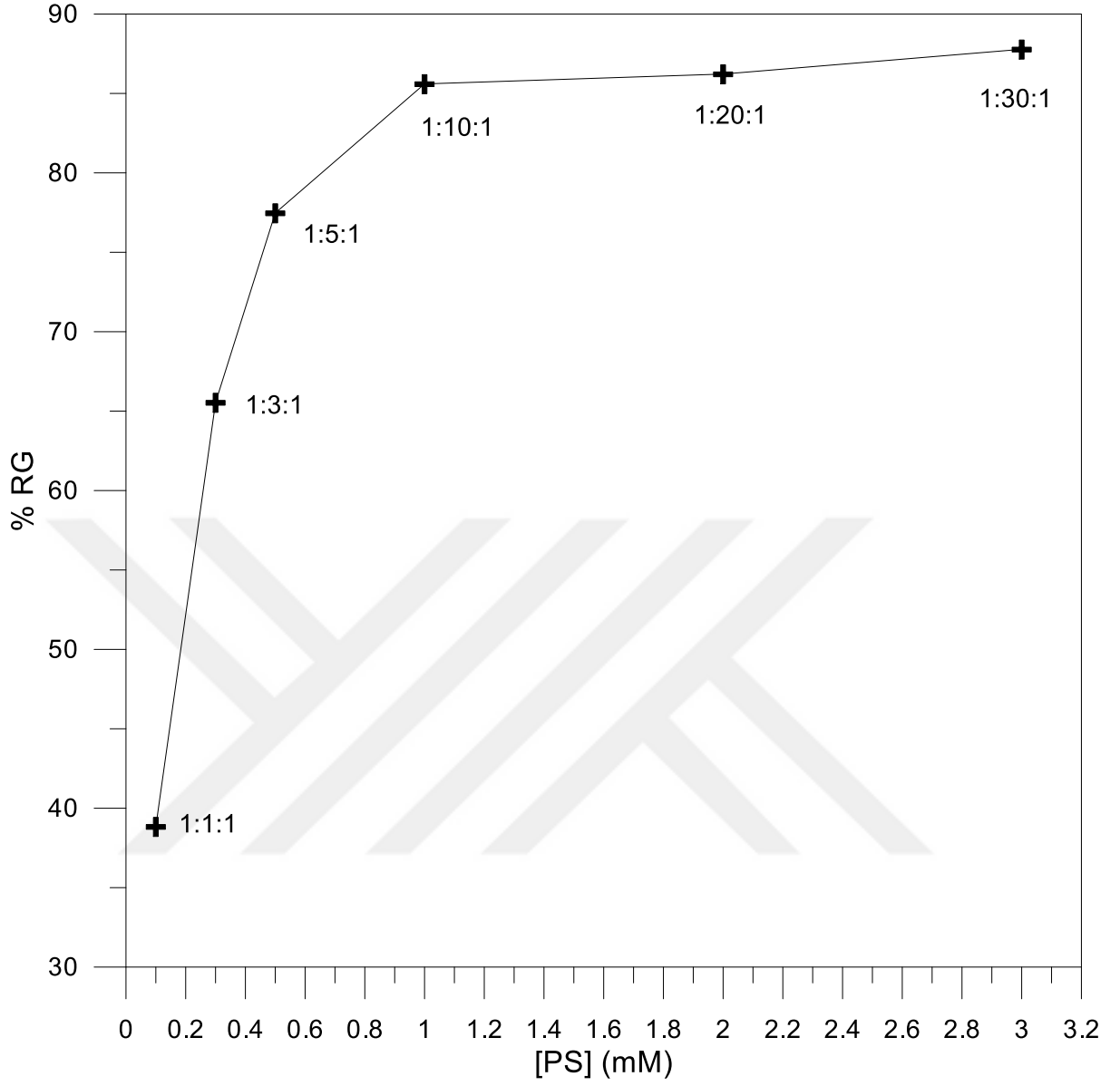
4.1.1. Değişen PS Konsantrasyonunun Hız Sabitine ve Renk Giderimine (RG) Etkisi

PS konsantrasyonunun renk giderimi ve hız sabitine etkisine incelemek için yapılan denemelerde 0,1 mM AR66, 0,1 mM Fe^{2+} konsantrasyonları sabit tutulmuştur. PS'nin konsantrasyonu 0,1-3,0 mM aralığında 6 değişik konsantrasyon için denemeler tekrar edilmiştir. Bütün denemeler pH 3,1 \pm 0,02 değerinde gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.1'de deney verilerinden hesaplanan değerler verilmiş olup ilgili grafikler Şekil 4.1- 4.2'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1: AR66'nın bozunmasında farklı PS konsantrasyonları ile yapılan denemelerden hesaplanan % renk giderimi ve birinci derece hız sabitleri.

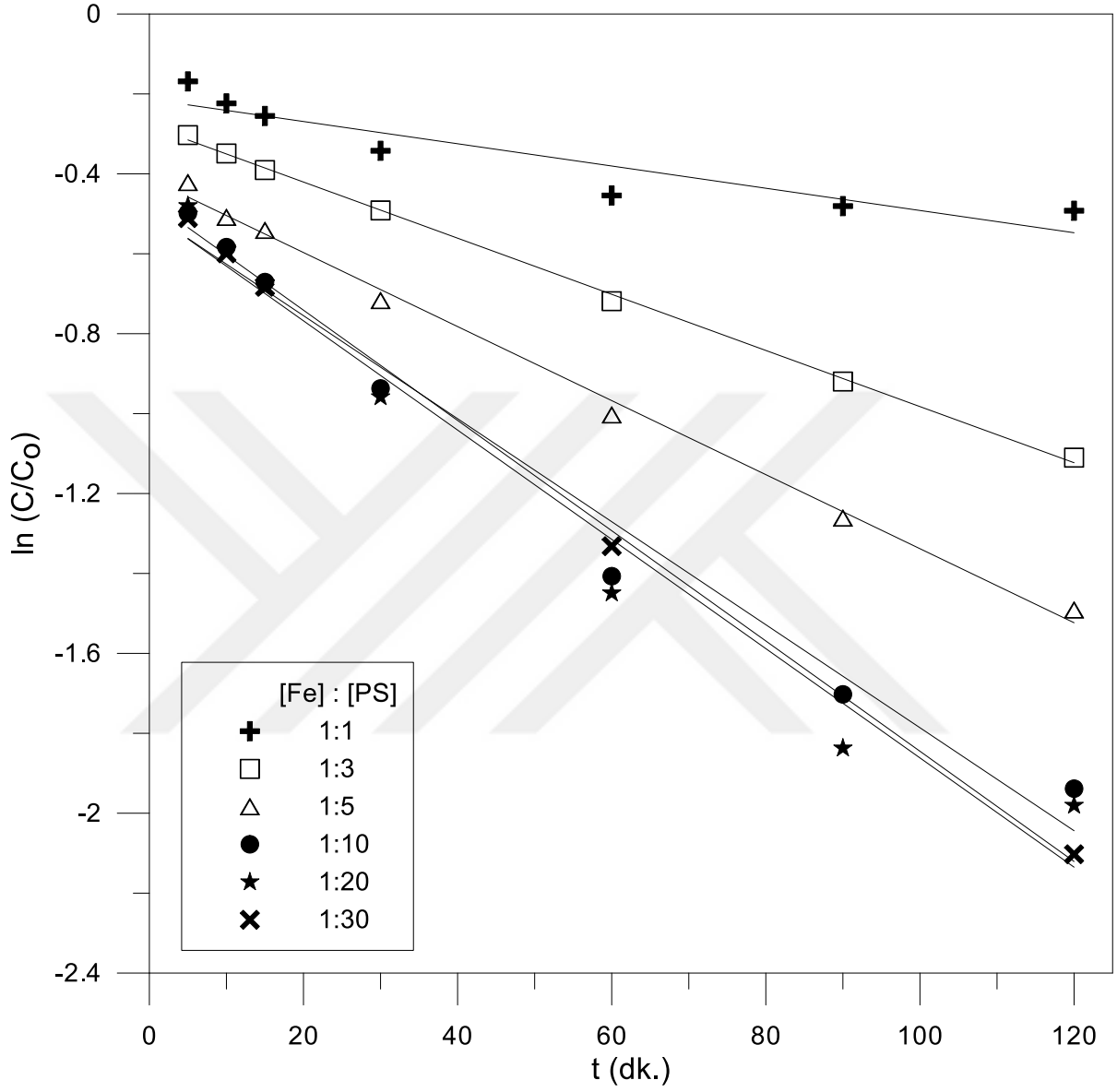
[Fe^{2+}] : [$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$] : [AR66] Molar oranlar	[Fe^{2+}] (mM)	[$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$] (mM)	% RG	<i>Birinci derece hız sabiti</i>	
				$k \times 10^2$ (dk. ⁻¹)	R^2
1:1:1	0,1	0,1	38,84	0,278	0,91
1:3:1	0,1	0,3	65,54	0,702	1,00
1:5:1	0,1	0,5	77,47	0,926	1,00
1:10:1	0,1	1,0	85,60	1,289	0,98
1:20:1	0,1	2,0	86,22	1,367	0,97
1:30:1	0,1	3,0	87,78	1,380	1,00

PS konsantrasyonunun 0,1 mM'dan 3,0 mM değerine artırılması ile birinci derece hız sabitlerinin arttığı görülmüştür. Aynı değişim % renk giderimi (% RG) değerleri için de bulunmuştur.



Şekil 4.1: Değişen PS konsantrasyonlarının 0,1 mM AR66'nın renk giderimine etkisi.

(Grafik üstünde [Fe²⁺] : [S₂O₈²⁻] : [AR66] molar oranları gösterilmiştir.)



Şekil 4.2: Değişen PS konsantrasyonlarının 0,1 mM AR66'nın birinci derece hız sabitlerine etkisi.

4.1.2. Değişen Fe²⁺ Konsantrasyonunun Hız Sabitine ve Renk Giderimine Etkisi

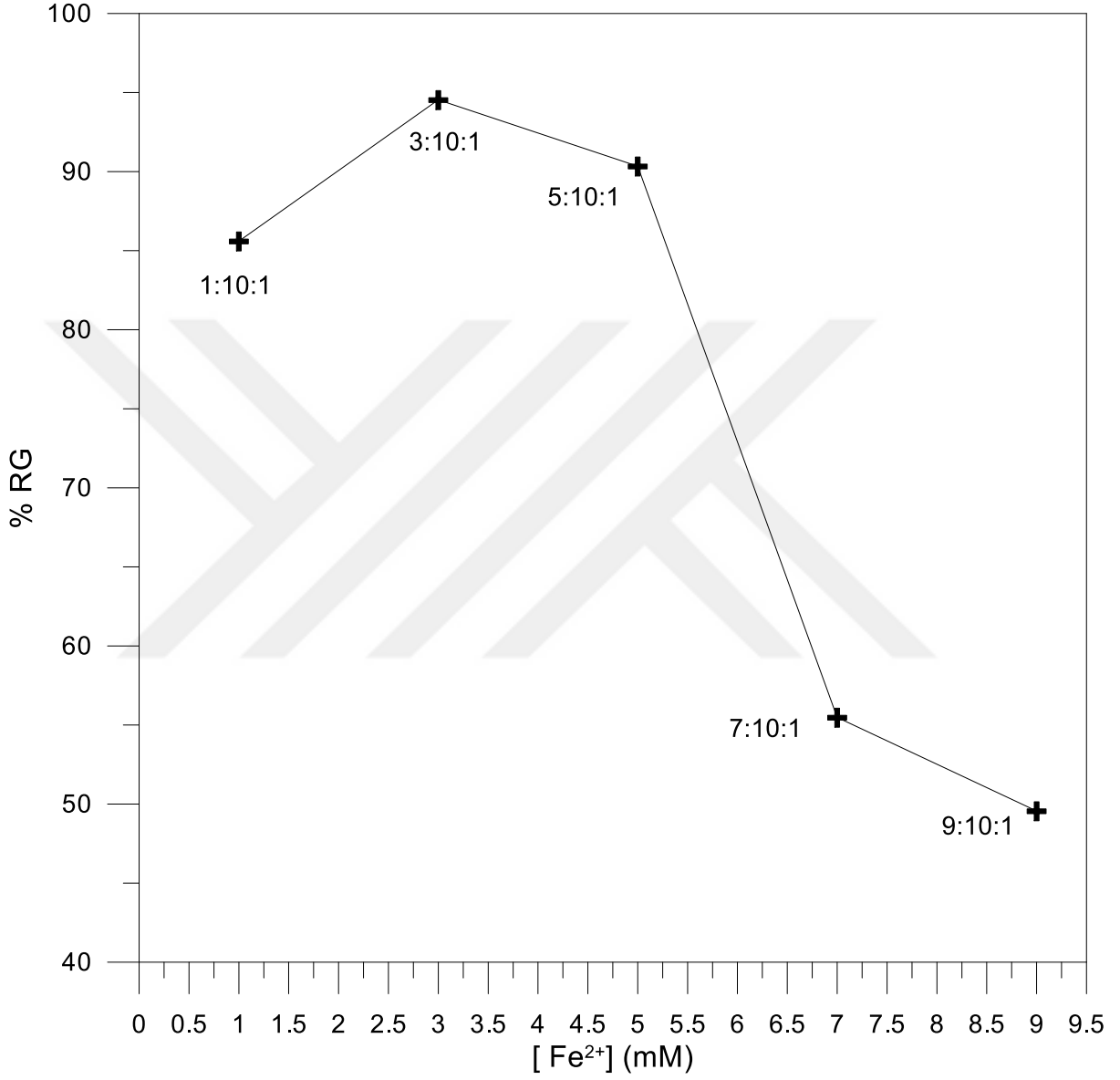
Fe²⁺ konsantrasyonunun renk giderimi ve hız sabitine etkisine incelemek için yapılan denemelerde 0,1 mM AR66 ve 1,0 mM PS konsantrasyonları sabit tutulmuştur. Fe²⁺ konsantrasyonları 0,1-0,9 mM aralığında 5 değişik konsantrasyon için, denemeler tekrar edilmiştir. Bütün denemeler pH 3,1 ±0,02 değerinde gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.2’de deney verilerinden hesaplanan değerler verilmiş olup ilgili grafikler Şekil 4.3- 4.4’de gösterilmiştir.

Tablo 4.2: AR66’nın bozunmasında farklı Fe²⁺ konsantrasyonları ile yapılan denemelerden hesaplanan birinci derece hız sabitleri.

[Fe ²⁺] : [S ₂ O ₈ ²⁻] : [AR66] Molar oranlar	[Fe ²⁺] (mM)	[S ₂ O ₈ ²⁻] (mM)	% RG	Birinci derece hız sabiti	
				$k \times 10^2$ (dk. ⁻¹)	R ²
1:10:1	0,1	1,0	85,60	1,289	0,91
3:10:1	0,3	1,0	94,54	1,656	0,95
5:10:1	0,5	1,0	90,34	1,349	0,97
7:10:1	0,7	1,0	55,48	0,125	0,90
9:10:1	0,9	1,0	49,56	0,106	0,99

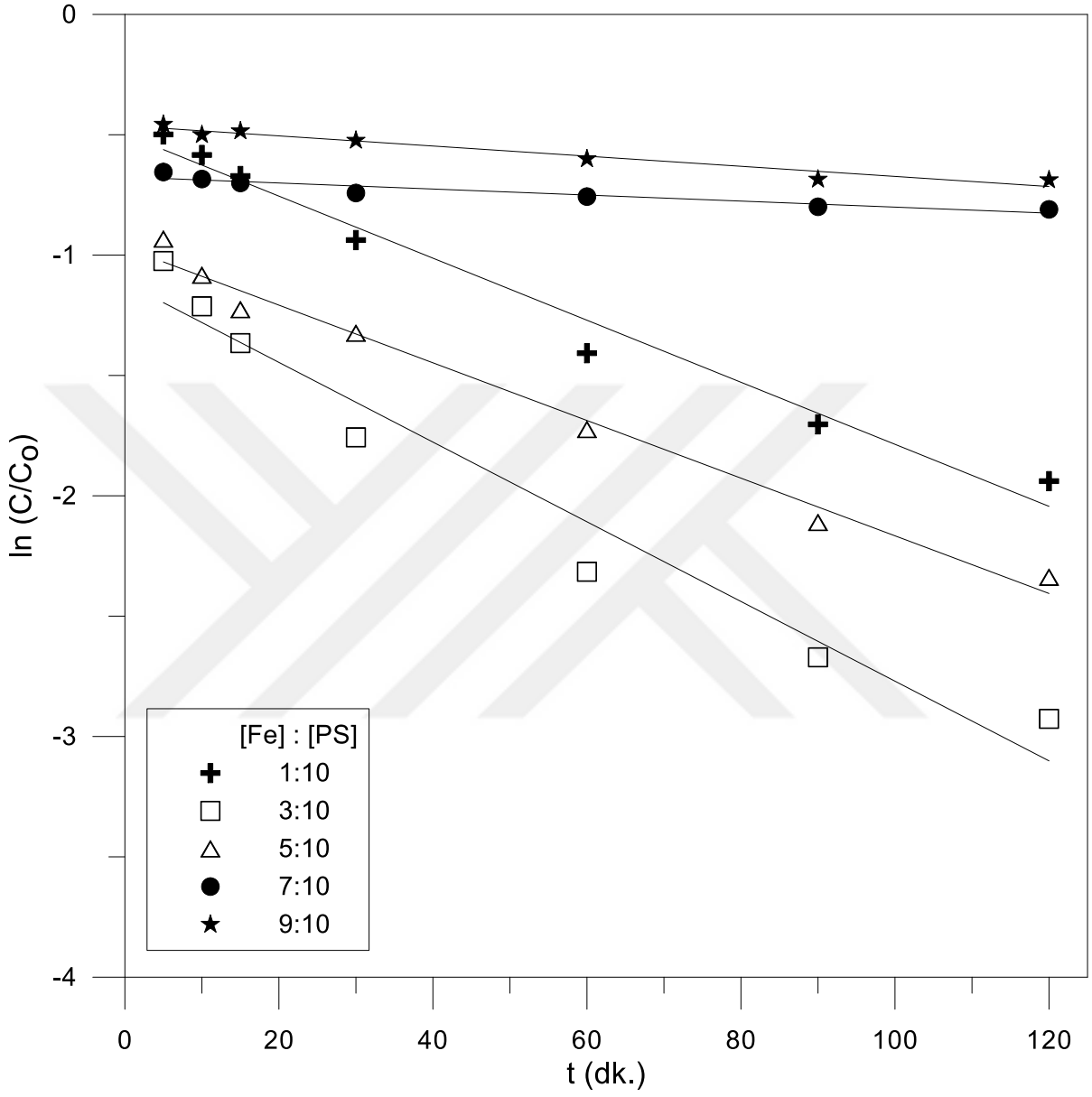
Fe²⁺ konsantrasyonunun 0,1 mM’den 0,9 mM değerine artırılması ile birinci derece hız sabitlerinin 0,5 mM değerine kadar arttığı ve ardından 0,9 mM değerine kadar düştüğü görülmüştür. Aynı değişim % RG değerleri için de bulunmuştur.

PS ve Fe²⁺ konsantrasyonları 0,1 mM’den, 5 mM değerine artırılması ile birinci derece hız sabitleri artmış olup, % RG de bunu takiben artmıştır. PS ve Fe²⁺ konsantrasyonları, 5 mM dan 10 mM artırıldığında ise hız sabiti ve % RG değeri düşmüştür.



Şekil 4.3: Değişen Fe²⁺ konsantrasyonlarının 0,1 mM AR66'nın renk giderimine etkisi.

(Grafik üstünde [Fe²⁺] : [S₂O₈²⁻] : [AR66] molar oranları gösterilmiştir.)



Şekil 4.4: Değişen Fe^{2+} konsantrasyonlarının 0,1 mM AR66'nın birinci derece hız sabitlerine etkisi.

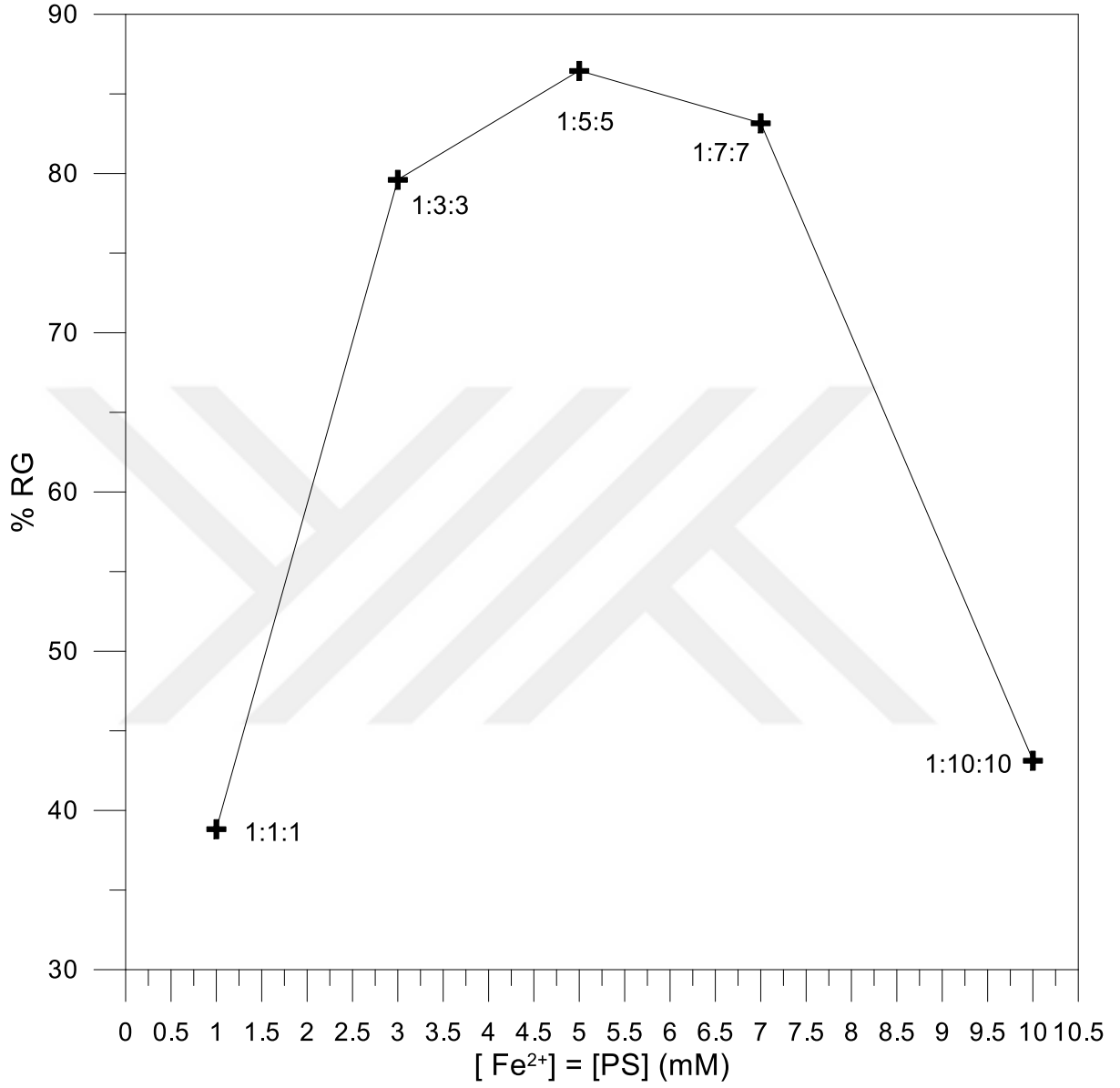
4.1.2 Değişen PS ve Fe²⁺ Konsantrasyonunun Hız Sabitine ve Renk Giderimine Etkisi

Fe²⁺ ve PS konsantrasyonlarının kademeli olarak aynı oranda arttırıldığı denemelerde, renk giderimi ve hız sabitine etkisi incelenmiştir. 0,1 mM AR66 başlangıç konsantrasyonu sabit tutularak, Fe²⁺ ve PS konsantrasyonları 0,2 mM arttırılmıştır. 0,1-0,9 mM konsantrasyon aralığında 5 değişik konsantrasyon için denemeler tekrar edilmiştir. Bütün denemeler pH 3,1 ±0,02 değerinde gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.3'de deney verilerinden hesaplanan değerler verilmiş olup ilgili grafikler Şekil 4.5 ve 4.6'de gösterilmiştir.

Tablo 4.3: 0,01mM AR66'nın bozunmasında değişen Fe²⁺ ve PS konsantrasyonları için yapılan denemelerden hesaplanan % RG ve birinci derece hız sabitleri.

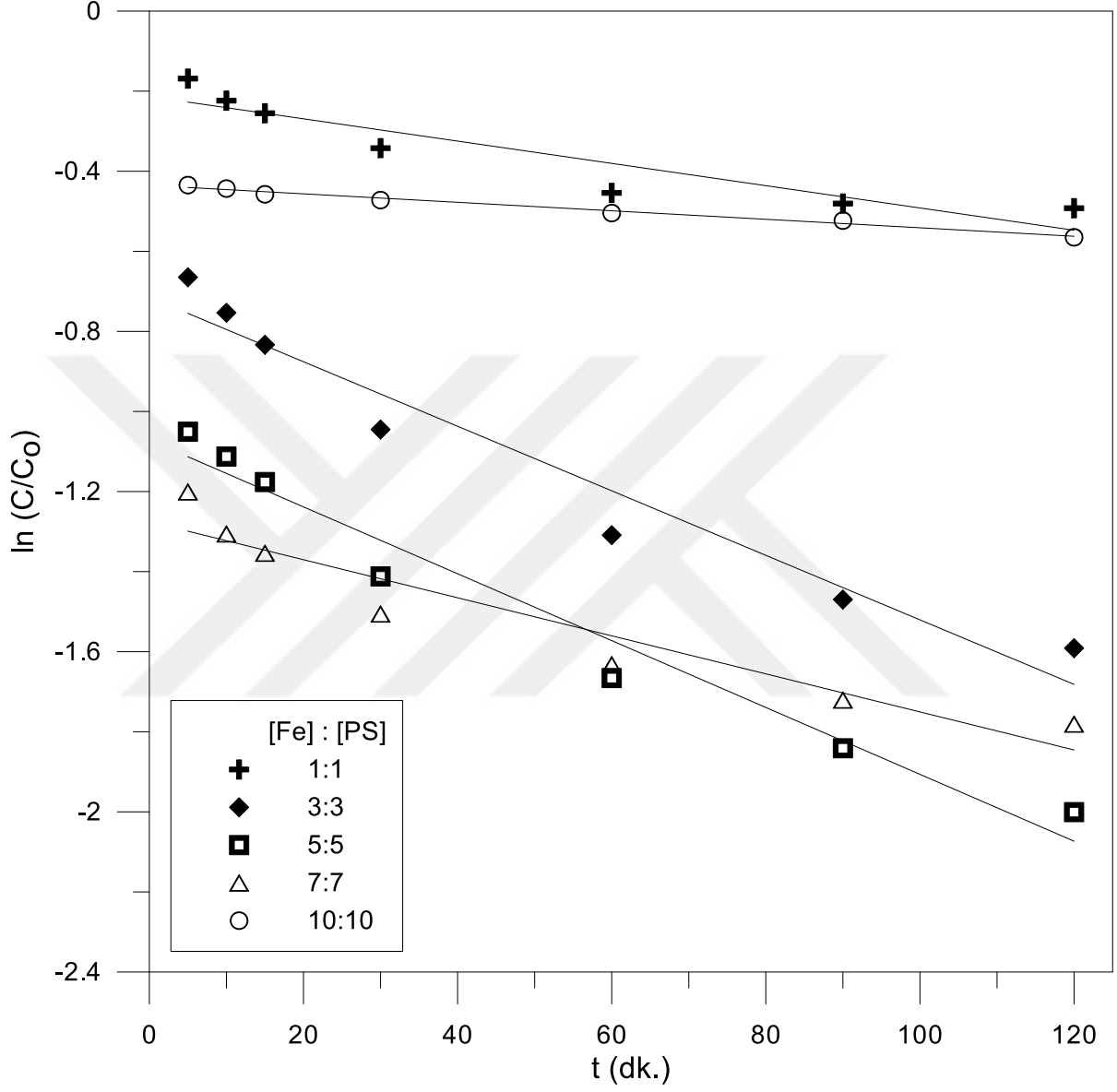
[Fe ²⁺] : [S ₂ O ₈ ²⁻] : [AR66] Molar oranlar	[Fe ²⁺] (mM)	[S ₂ O ₈ ²⁻] (mM)	% RG	Birinci derece hız sabiti	
				$k \times 10^2$ (dk. ⁻¹)	R ²
1:1:1	0,1	0,1	38,84	0,278	0,91
3:3:1	0,3	0,3	79,62	0,806	0,95
5:5:1	0,5	0,5	86,46	0,946	0,97
7:7:1	0,7	0,7	83,17	0,575	0,91
10:10:1	1,0	1,0	43,14	0,106	0,99

PS ve Fe²⁺konsantrasyonları 0,1 mM'dan, 5 mM değerine arttırılması ile birinci derece hız sabitleri artmış olup, % RG de bunu takiben artmıştır. PS ve Fe²⁺konsantrasyonları, 5 mM dan 10 mM arttırıldığında ise hız sabiti ve % RG değeri düşmüştür.



Şekil 4.5: Değişen Fe²⁺ ve PS konsantrasyonlarının 0,1 mM AR66'nın renk giderimine etkisi.

(Grafik üstünde : [AR66] : [Fe²⁺] : [S₂O₈²⁻] molar oranları gösterilmiştir.)



Şekil 4.6: Farklı PS ve Fe^{2+} konsantrasyonlarının 0,1 mM AR66'nın birinci derece hız sabitlerine etkisi.

4.2. ULTRASONİK ETKİ (US) VARLIĞINDA YAPILAN DENEMELER

Ultrasonik etkinin bozunmaya/reng giderimine etkisini incelemek için 120 W sabit güç, reaksiyon kabı içindeki ultrasonik sensöre verilmiştir. Bu değer, uygulanan gücün farkının incelendiği denemeler dışında bütün diğer denemeler için sabit tutulmuştur. Ultrasonik sensöre 39,985 kHz ultrasonik sinyal, kare dalga formunda gönderilmiştir. Yapılan bütün çalışmalarda AR66'nın başlangıç konsantrasyonu 0,1 mM alınmıştır.

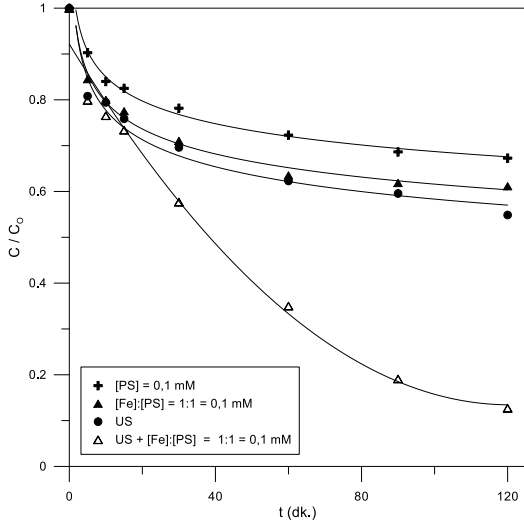
4.2.1. AR66'nın Bozunmasında Değişik Şartlar Altında Yapılan Denemeler

AR66'nın bozunması ve/veya renk gideriminde US uygulanmadan sadece 0,1 mM PS eklenerek yapılan denemeler, PS ve Fe^{2+} eklenmeden sadece US varlığında yapılan denemeler, US uygulanmadan 0,1 mM PS ve 0,1 mM Fe^{2+} eklenerek yapılan denemeler ve US varlığında 0,1 mM PS ve 0,1 mM Fe^{2+} eklenerek yapılan denemelerle, değişik şartların etkisinin yüzde renk giderimine ve birinci derece hız sabitine etkisi incelenmiştir. Denemeler pH 3,1 \pm 0,02 değerinde gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.4'de deney verilerinden hesaplanan değerler verilmiş olup ilgili grafikler Şekil 4.7 ve 4.8'de gösterilmiştir

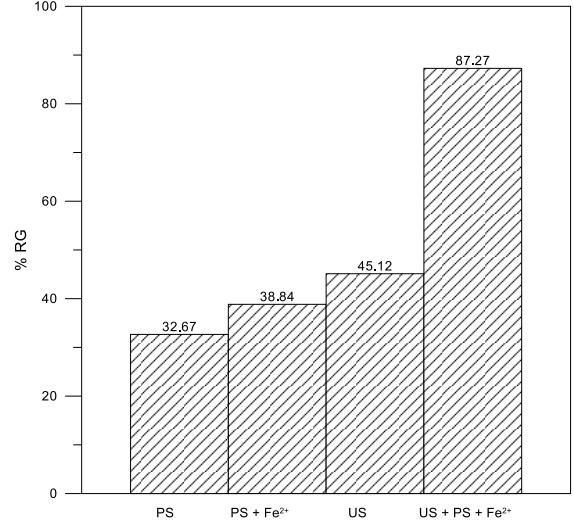
Tablo 4.4: 0,1mM AR66 bozunmasında değişik şartlar altında yapılan denemeler sonucu % RG ve birinci derece hız sabitleri.

[Fe ²⁺]:[S ₂ O ₈ ²⁻]: [AR66] Molar oranlar	[Fe ²⁺] (mM)	[S ₂ O ₈ ²⁻] (mM)	US (W)	% RG	<i>Birinci derece hız sabiti</i> $k \times 10^2$ (dk. ⁻¹) R^2	
- :1:1	-	0,1	-	32,70	0,237	0,91
1:1:1	0,1	0,1	-	38,84	0,278	0,91
- : - :1	-	-	120	45,12	0,334	0,96
1:1:1	0,1	0,1	120	87,27	1,660	0,96

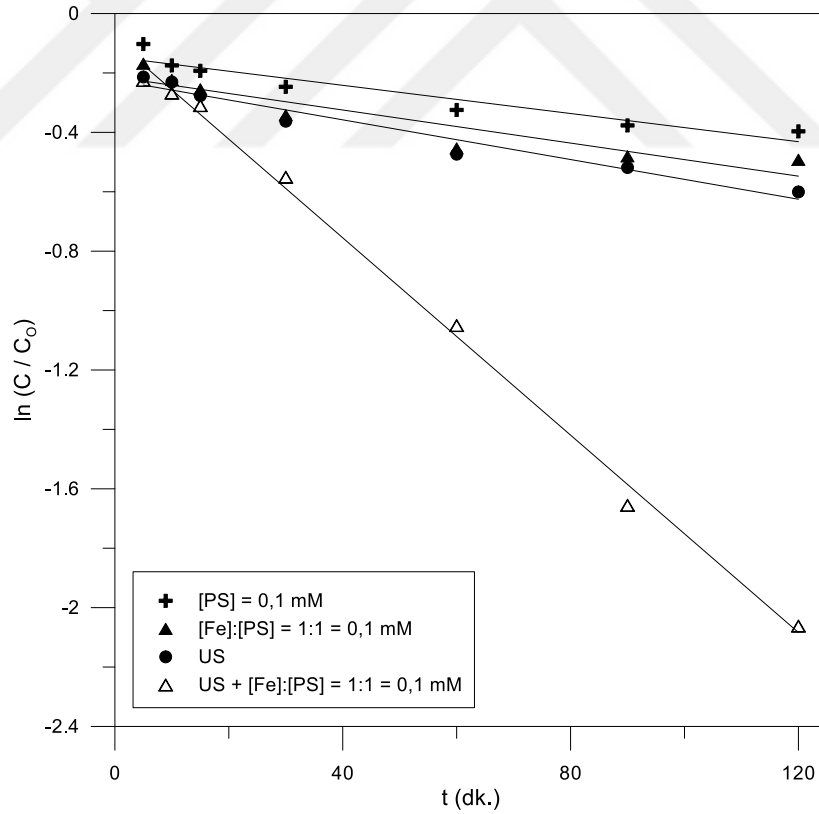
Tablo 4.4'deki değerlere göre en yüksek % RG ve hız sabiti, US varlığında ve 1:1:1 molar oranı ile sağlanmıştır.



Şekil 4.7: AR66'nın bozunmasında değişik şartlar altında yapılan denemeler sonucu $(C/C_0) - t$ ilişkisi.



Şekil 4.8: AR66'nın bozunmasında değişik şartların % RG'ye etkisi.



Şekil 4.9: AR66'nın bozunmasında değişik şartlar altında yapılan denemeler sonucu $\ln(C/C_0) - t$ ilişkisi

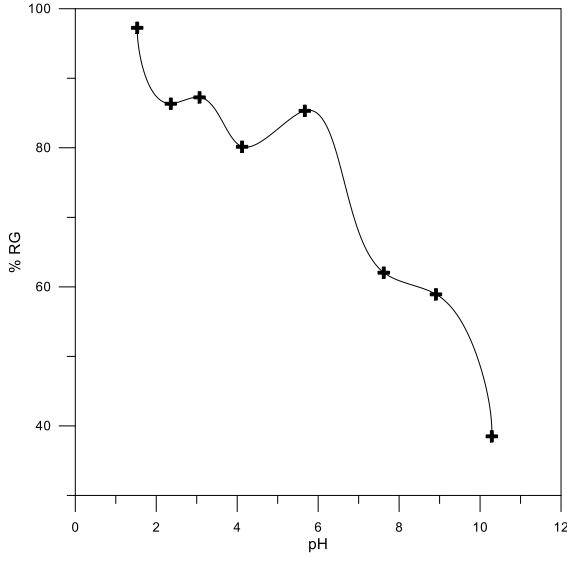
4.2.2. AR66'nın Bozunmasında pH Etkisi

120 W ultrasonik etki varlığında ve pH 1,53-10,29 arasında olacak şekilde 8 değişik ortam pH değerinde gerçekleştirilen denemeler sonucu bulunan sonuçlar Tablo 4.4'de ve ilgili grafikler Şekil 4.10, 4.11 ve 4.12'de gösterilmiştir. pH etkisini incelemek için yapılan bütün denemelerde $[\text{Fe}^{2+}] : [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] : [\text{AR66}]$ molar oranı 1:1:1 alınmış olup oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

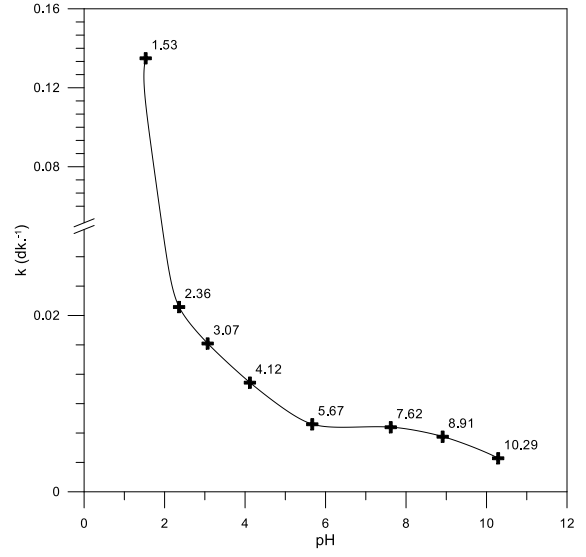
Tablo 4.5: 0,1mM AR66 bozunmasında değişik ortam pH değerlerinde yapılan denemeler sonucu % RG ve birinci derece hız sabitleri.

pH	% RG	<i>Birinci derece hız sabiti</i>	
		$k \times 10^2 \text{ (dk.}^{-1}\text{)}$	R^2
1,53	97,28	13,53	0,97
2,36	86,30	2,098	0,99
3,07	87,27	1,684	0,99
4,12	80,17	1,240	1,00
5,67	85,34	0,834	0,98
7,62	62,06	0,734	0,94
8,91	58,94	0,682	1,00
10,29	38,52	0,382	0,99

Asidik bölgeden bazik bölgeye gidildikçe renk gideriminin ve hız sabitinin azaldığı bulunmuştur.

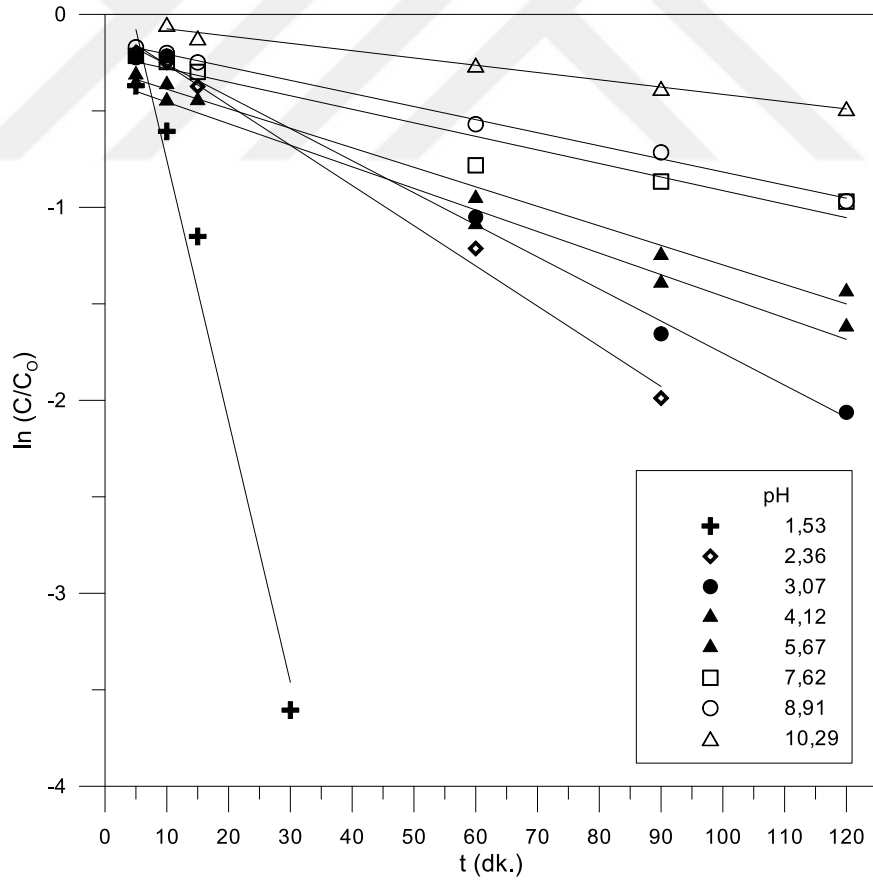


Şekil 4.10: pH - % RG ilişkisi.



Şekil 4.11: pH - hız sabiti ilişkisi.

(pH değerleri grafik üstünde gösterilmiştir.)



Şekil 4.12: pH'nin birinci derece hız sabitlerine etkisi.

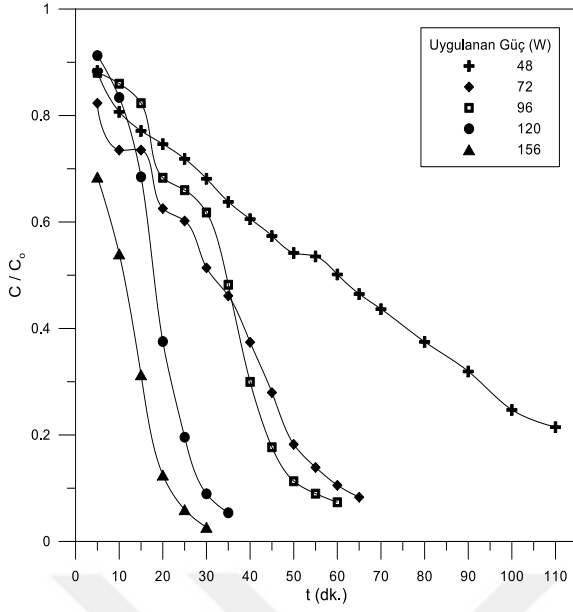
4.2.3. Ultrasonik Reaktöre Uygulanan Gücün Etkisi

AR66'nın bozunmasında ultrasonik reaktöre DC güç kaynağından verilen gücün potansiyeli 120 V olarak sabit tutulmuş ve akım değeri değiştirilerek 48-156 W arasında güç uygulanmıştır. Denemelerde $[Fe^{2+}] : [S_2O_8^{2-}] : [AR66]$ molar oranı 1:1:1 alınmış olup oda sıcaklığında gerçekleştirilen denemelerin tamamında pH $1,55 \pm 0,02$ olarak ayarlanmıştır. Bulunan sonuçlar Tablo 4.6'da verilmiş olup ilgili grafikler Şekil 4.13, 4.14 ve 4.15'de gösterilmiştir.

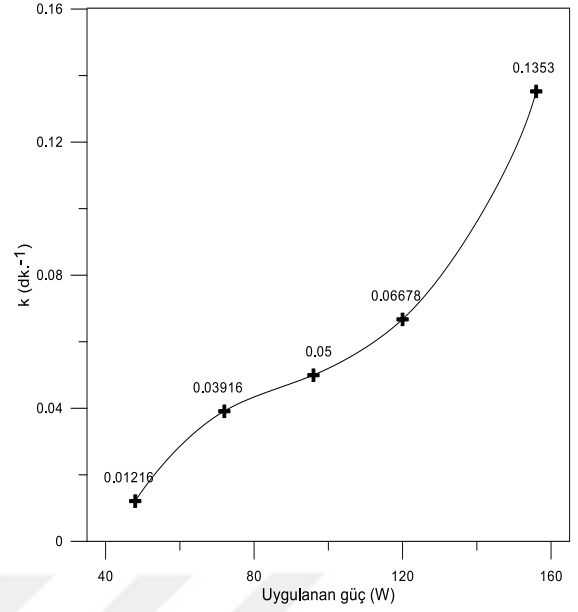
Tablo 4.6: Ultrasonik reaktöre uygulanan gücün hız sabitine etkisi.

Uygulanan güç (W)	% RG	<i>Birinci derece hız sabiti</i>	
		$k \times 10^2$ (dk. ⁻¹)	R^2
48	85,34	1,22	0,98
72	80,17	3,92	0,93
96	87,27	5,00	0,90
120	86,30	6,68	0,85
156	97,28	13,53	0,97

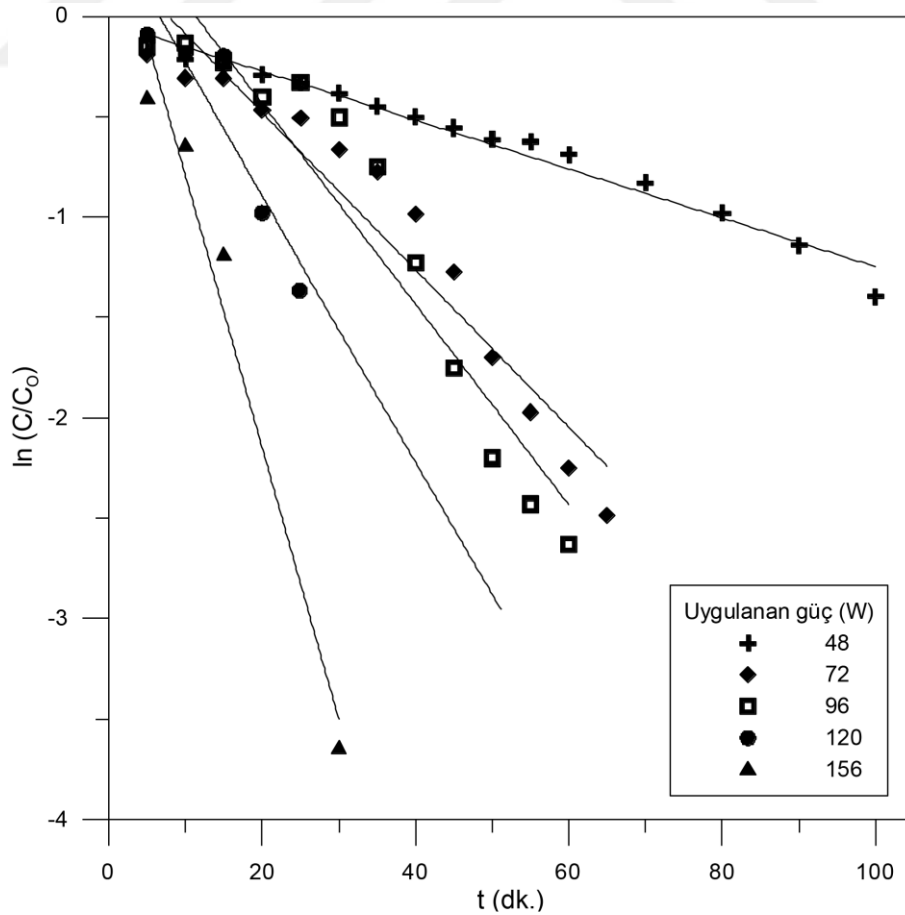
Ultrasonik reaktöre uygulanan güç artışı birinci derece hız sabitini arttıracak yönde etki etmiştir.



Şekil 4.13: Ultrasonik reaktöre uygulanan farklı güç şartları altında yapılan denemeler sonucu (C/C_0) – t ilişkisi.



Şekil 4.14: Ultrasonik reaktöre uygulanan güç ile hız sabitlerinin değişimi. (Hız sabitleri, grafik üstünde gösterilmiştir.)



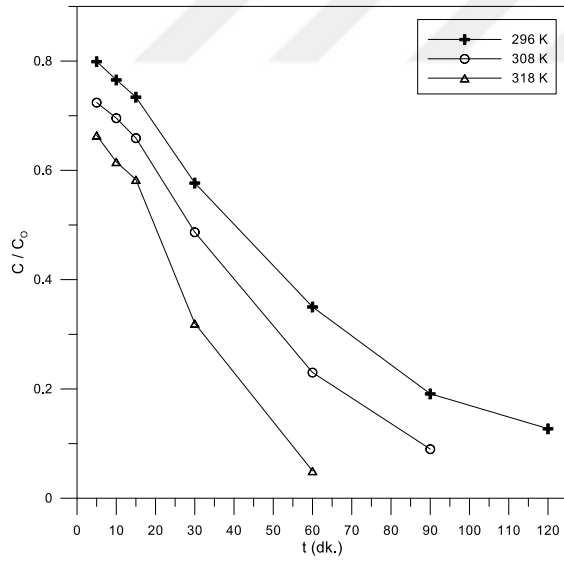
Şekil 4.15: Ultrasonik reaktöre uygulanan gücün değişimi sonucunda $\ln(C/C_0)$ – t ilişkisi

4.2.4. Sıcaklık Etkisi

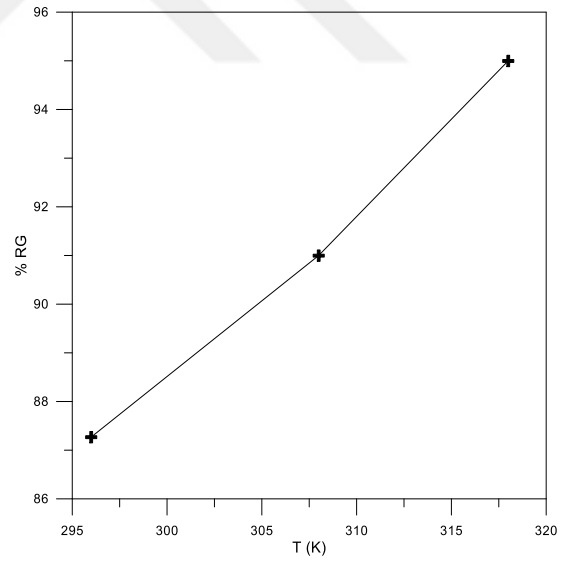
AR66'nın bozunmasında sıcaklığın etkisini incelemek için 296, 308 ve 318 K sıcaklıklarında denemeler tekrar edilmiştir. Bu denemelerde 120 W güç uygulanmış olup, $[\text{Fe}^{2+}] : [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] : [\text{AR66}]$ molar oranı 1:1:1 alınmış, pH $3,1 \pm 0,02$ olarak ayarlanmıştır. Bulunan sonuçlar Tablo 4.7'de verilmiş olup ilgili grafikler Şekil 4.16, 4.17 ve 4.18'de gösterilmiştir.

Tablo 4.7: Sıcaklığın hız sabitlerine etkisi.

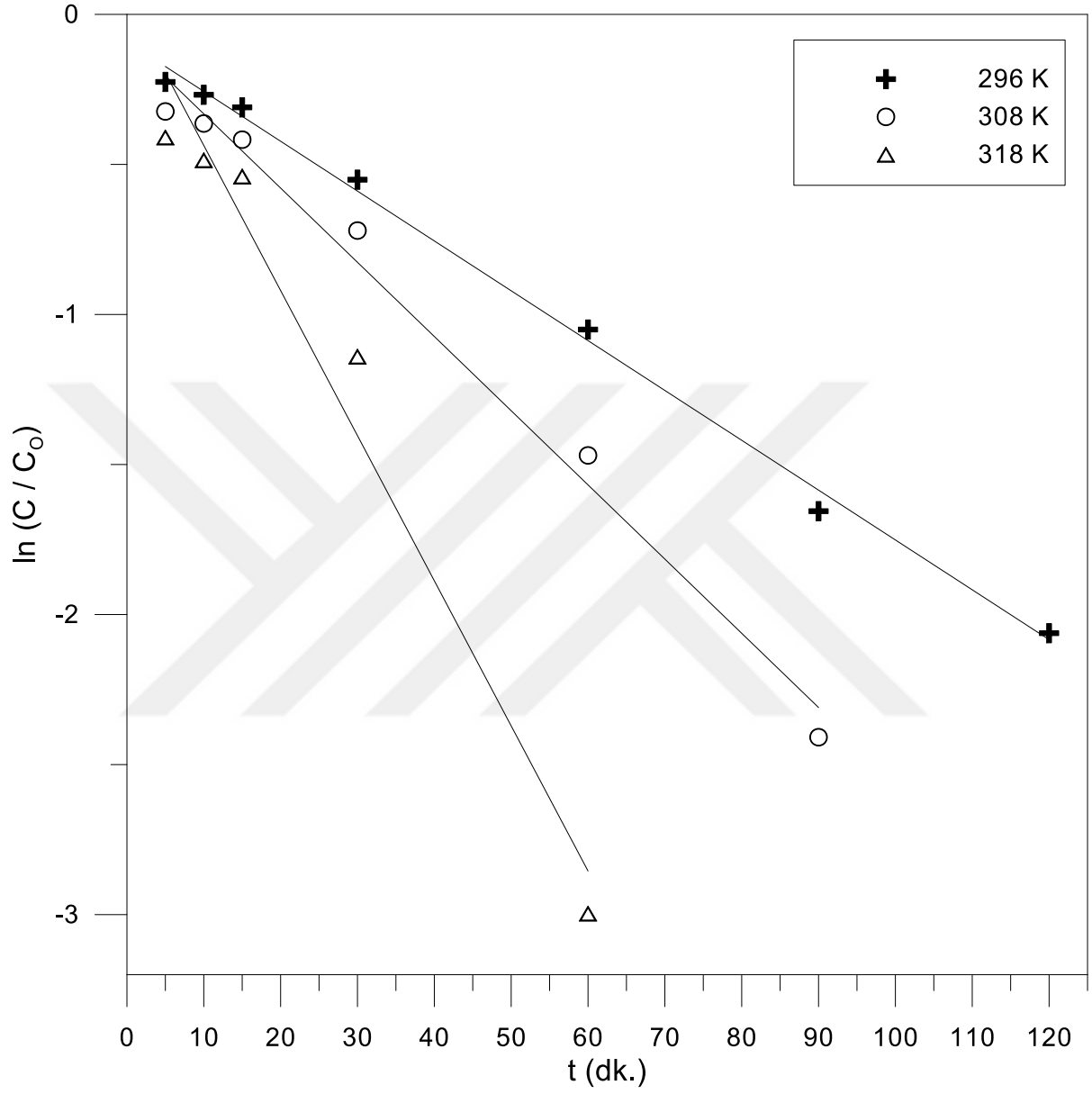
T (K)	<i>Birinci derece hız sabiti</i>	
	$k \times 10^2 \text{ (dk}^{-1}\text{)}$	R^2
296	1,66	1,0
308	2,47	0,99
318	4,83	0,97



Şekil 4.16: Farklı sıcaklıklarda yapılan denemeler sonucu $(C/C_0) - t$ ilişkisi.



Şekil 4.17: Sıcaklığın renk giderimine etkisi



Şekil 4.18: Sıcaklığın hız sabitlerine etkisi

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada örnek olarak (“probe”) seçilen bir azo boya; asit kırmızısı 66 (AR66)’nın Fe^{2+} ve persülfat (PS) ile ultrasonik etki (US) olmadan ve ultrasonik etki varlığında bozunması/rengi giderimi incelenmiştir. US uygulanmadan yapılan denemelerde, AR66’nın başlangıç konsantrasyonu 0,1 mM alınıp sabit tutularak Fe^{2+} ve PS konsantrasyonları kendi aralarında kademeli olarak değiştirilerek optimum şartlar belirlenmiştir. US varlığında yapılan çalışmalarda ise bulunan optimum $[Fe^{2+}] : [PS] : [AR66]$ molar oranı yerine 1:1:1 molar oranı sabit alınmış ve denemelerde, pH etkisi, sıcaklık etkisi ve uygulanan US gücü incelenmiştir. Denemelerin ilk bölümünde bulunan optimum molar oran yerine 1:1:1 gibi görece daha düşük performans veren molar oranının kullanılması, bu oranda karıştırılmış maddelere US’in bozunmaya ve reaksiyon hızına pozitif etkisinin daha iyi görülmesini sağlamak içindir. Genel olarak bu çalışmanın temel amacı; belirli bir boya konsantrasyonunun, en düşük miktarda oksidan ve katalizör yardımı ile US etkinin varlığında bozunmasını optimize etmektir. US etki için, 40 kHz frekansta maksimum rezonans veren bir güç US sensörü (“power transducer”) kullanılmış olup, bu tip denemelerin pek çoğunda US çıkış gücü, 120 W olarak sabit tutulmuştur. US düzeneği, araştırma ekibimiz tarafından imal edilmiştir. Bozunma reaksiyonlarının takibi, çeşitli zaman aralıklarında alınan numunelerin UV spektrofotometrede, 506 nm’de absorbanslarının ölçümü ile takip edilmiştir.

US uygulanmadan yapılan denemelerde oda sıcaklığında (23-25 °C) çalışılmış, 0,1mM AR66 ve 0,1 mM Fe^{2+} konsantrasyonları sabit tutulmuş ve PS konsantrasyonu 0,1 mM-3,0 mM arasında 6 değer için arttırılarak bozunmaya etkisi incelenmiştir. Tablo 4.1 incelenecek olursa, PS konsantrasyonu 3 mM seçildiğinde, % RG değeri 38,64’den 87,78’e ulaşmıştır. $[Fe^{2+}] : [PS] : [AR66]$ molar oranı 1:1:1 için birinci derece hız sabiti $0,278 \times 10^{-2} \text{ dk.}^{-1}$ bulunmuştur. Mol oranı 1:30:1 seçildiğinde $1,380 \times 10^{-2} \text{ dk.}^{-1}$ yükselmiştir. PS iyi bir oksidan olmasına rağmen bozunma reaksiyonlarındaki gerçek etkinliği aktifleştirildikten sonra görülür. Denemelerde PS, Fe^{2+} ile aktifleştirilerek PS’den daha yüksek redüksiyon potansiyeline sahip sülfat radikali oluşturulmuştur. PS mol miktarı 1 mM’a kadar arttırıldığında % RG ve k hız sabiti de artış göstermiş ancak 1 mM’dan 3 mM’a gelindiğinde bu artışların düzeyi minimal kalmıştır. Diğer deyişle eklenen fazladan PS, ortamda bulunan Fe^{2+} iyonlarının tamamını bitirmiştir.

US uygulanmadan yapılan denemelerde oda sıcaklığında (23-25 °C) çalışılmış, 0,1 mM AR66 ve 1,0 mM PS konsantrasyonları sabit tutulmuş ve Fe^{2+} 0,1 mM-0,9 mM arasında 5

konsantrasyon için arttırılarak bozunmaya etkisi incelenmiştir. Tablo 4.2 incelenecek olursa, $[Fe^{2+}] : [PS] : [AR66]$ molar oran 1:10:1 olduğunda % RG 85,60 ve hız sabiti $1,289 \times 10^{-2} dk.^{-1}$ bulunmuşken, 3:10:1 molar oranında bu değerler % 94,54 ve $1,656 \times 10^{-2} dk.^{-1}$ değerine yükselmiştir. Ancak 9:10:1 molar oranına ulaşıldığında % RG 49,56 ve k sabiti de $0,106 \times 10^{-2} dk.^{-1}$ değerlerine kademeli olarak düşmüştür. Bunun nedeni, her ne kadar demir PS'yi aktive edip sülfat radikali oluşması için katalizör görevi görse de, ortamdaki aşırı demir, oluşan sülfat radikali ile reaksiyona girerek bozunma reaksiyonunun yavaşlamasına ve miktarının düşmesine sebep olur.

US uygulanmadan yapılan diğer denemelerde oda sıcaklığında (23-25 °C) çalışılmış ve 0,1 mM AR66 konsantrasyonu sabit tutularak, Fe^{2+} ve PS konsantrasyonları aynı oranda arttırılmıştır. $[Fe^{2+}] : [PS] : [AR66]$ molar oran 1:1:1 'den 5:5:1 oranına arttırıldığında %RG 38,84 'den 86,46'ya ve birinci derece hız sabiti k'da $0,278 \times 10^{-2} dk.^{-1}$ den $0,946 \times 10^{-2} dk.^{-1}$ değerine yükselmiştir. Ancak 10:10:1 oranına ulaşıldığında %RG 43,14 ve hız sabiti de $0,106 \times 10^{-2} dk.^{-1}$ değerine düşmüştür (Tablo 4.3). Bunun nedeni de yukarıda açıklandığı gibi belirli bir molar orandan sonra ortamda fazlası bulunan PS ve bunu aktive eden/katalizleyen Fe^{2+} 'nın fazlası, oluşan sülfat radikali ile tekrar reaksiyona girerek bozunma performansını düşürmesidir.

Ultrasonik etki olmadan yapılan çalışmalar karşılaştırıldığında, oda sıcaklığında optimum/en uygun $[Fe^{2+}] : [PS] : [AR66]$ molar oranının 3:10:1 olduğu, % 94,54 RG ve $1,656 \times 10^{-2} dk.^{-1}$ değerleri ile görülmektedir.

Ultrasonik etkinin AR66'nın bozunmasına etkisinin incelendiği denemelerde;

- 0,1 mM PS ve 0,1 mM AR66,
- 0,1 mM Fe^{2+} , 0,1 mM PS ve 0,1 mM AR66,
- US - 0,1 mM AR66 ,
- US - 0,1 mM Fe^{2+} , 0,1 mM PS ve 0,1 mM AR66

kombinasyonları çalışılmıştır. Tablo 4.4 incelendiğinde ultrasonik etki varlığında $[Fe^{2+}] : [PS] : [AR66]$ molar oran 1:1:1 olarak alınan denemede diğerlerine göre önemli ölçüde farklılık görülmüştür. US uygulanmadan 1:1:1 molar oranı ile yapılan denemede %RG 38,84 ve hız sabiti $0,278 \times 10^{-2} dk.^{-1}$ değerleri, aynı molar oran korunarak US varlığında % 87,27'ye ve $1,660 \times 10^{-2} dk.^{-1}$ değerlerine yükselmiştir. Ancak sadece US ile AR66'nın bozunması sonucu bulunan

değerler, US uygulanmayan denemelerden zayıfça yüksektir. US tek başına, 0,1 mM AR66'nın bozunmasında yeterli gelmediği görülmüştür.

Ultrases veya ultrasonik etki PS'nin aktivasyon yöntemlerinden biridir. PS'nin Fe²⁺ ile aktivasyonu yanında US ile aktivasyonu da sülfat radikali üretimini arttırır. US aynı zamanda reaktif türlerin kütle transferini de hızlandırır.

Ultrases varlığında 0,1 mM AR66'nın pH etkisi incelenmiştir. Bu amaçla pH 1,53'den 10,29'a kadar 8 farklı pH değerinde [Fe²⁺] : [PS] : [AR66] molar oranı 1:1:1 olarak alınıp sonuçlar Tablo 4.5'de verilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde renk gideriminin ve hız sabitinin pH'a oldukça bağlı olduğu görülmektedir. pH 1,53 de % RG 97,28 bulunmuş olup, bu değer pH 10,29'da 38,52'ye düşmüştür. Benzer şekilde k sabiti 6,680 x 10⁻² dk.⁻¹ değerinden 0,382 x 10⁻² dk.⁻¹ değerine düşmüştür. Bozunma hızının ve renk giderimi oranının kuvvetli asidik bölgede daha yüksek olduğu bulunmuştur.

Uygulanan ultrasonik gücün bozunmaya etkisinin incelenmesi için 48-156 W arasında 5 değişik değerde çalışılmıştır. Ortam pH'ı 1,53 olarak ayarlanmıştır. 48 W değerinde 1,22 x 10⁻² dk.⁻¹ olan hız sabiti, 156 W değerinde 13,53 x 10⁻² dk.⁻¹ değerine yükselmiştir (Tablo 4.6). Ultrasonik gücün artışı bozunma hızını arttırmıştır. Ultrasonik etkinin artışı bu sistem için harcanan enerji artışı anlamına da gelir ve ilk bakışta bu korelasyonun doğrusal olarak yükselerek devam edeceği akla gelse de, literatürde aynı sistem için belirli bir ultrasonik güçten sonra, reaksiyon hızında ve renk giderimi yüzdesinde farklılık görülmemiştir. Bu çalışmada 156 W değeri, deney düzeneğinin ulaşabildiği en yüksek değerdir. US ile yapılan çalışmaların pek çoğunda elektronik devrelerin aşırı ısınması sebebi ile 120 W değerinde denemeler yapılabilmektedir.

[Fe²⁺] : [PS] : [AR66] molar oranı 1:1:1 olarak alınıp, 120 W US varlığında, yaklaşık olarak pH 3 değerinde, 296, 308 ve 318 K sıcaklıklarında yapılan denemelerde hız sabitinin 296 K'de 1,66 x 10⁻² dk.⁻¹ değerinden, 318 K'de 4,83 x 10⁻² dk.⁻¹ değerine yükseldiği görülmüştür (Tablo 4.7). Isı ile aktivasyon PS'nin aktivasyon yöntemlerinden biridir. Ancak bu tip aktivasyonun 60 °C'den itibaren devreye girdiği bildirilmiştir. Çalışmamızda 318 K'de yapılan denemeler her ne kadar literatürde bildirilen eşik değerinin altında olsa da sıcaklık artışı, demir ve US ile yapılan aktivasyon sonucu oluşan sülfat radikali oluşumunu destekleyici niteliktedir. US varlığında yapılan çalışmalarda optimum şartlar; [Fe²⁺] : [PS] : [AR66] molar oranı 1:1:1 için 40 kHz, 156 W ultrasonik güç ve pH 1,5 değeridir.

5. KAYNAKLAR

- [1]. Ferkous, H., Slimane, M., Hamdaoui, O., Pétrier C., 2017, Persulfate-enhanced sonochemical degradation of naphthol blue black in water: Evidence of sulfate radical formation, *Ultrasonics-Sonochemistry*, 34, 580–587.
- [2]. Liu, C., Wu, B. and Chen, X., 2018, Sulfate radical-based oxidation for sludge treatment: A review, *Chemical Engineering Journal*, 335, 865-875.
- [3]. Wang, J. and Wang, S., 2018, Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants, *Chemical Engineering Journal*, 334, 1502-1517.
- [4]. Sharma, S., K., 2015, *Green Chemistry for Dyes Removal from Wastewater*, Scrivener Publishing, Beverly USA, ISBN: 978-1-118-72099-8.
- [5]. Ranade, V.,V. and Bhandari V., M., 2014, *Industrial Wastewater Treatment, Recycling, and Reuse*, Butterworth-Heinemann, Oxford UK, ISBN: 978-0-08-099968-5.
- [6]. Larpparisudthi, O., A., Mason T., J. and Paniwnyk, L., 2017, *Ultrasound wave-based AOPs*, Advanced Oxidation Processes for Water Treatment, In: Stefan M. (ed), Chapter 11, IWA Publishing, London UK, ISBN: 9781780407197.
- [7]. Virkutyte, J., Varma, R., S., and Jegatheesan V., 2010, *Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater*, IWA Publishing, London UK, ISBN: 9781780401447.
- [8]. Matzek, L., W. and Carter, K., E., 2016, Activated persulfate for organic chemical degradation: A review, *Chemosphere*, 151, 178-188.
- [9]. Yang, S., Y., Wang, P., Yang, X., Shan, L., A., Zhang, W.,Y., Shao, X.,T., Niu, R., 2010, Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat UV and anions with common oxidants: PS, PMS and hydrogen peroxide, *J. Hazard. Mater.*, 179, 552–558.
- [10]. Raja, P., Bensimon, M., Klehm, U., Albers, P., Laub, D., Kiwi-Minsker, L., Renken, A., Kiwi, J., 2007, Highly dispersed PTFE/Co₃O₄ flexible films as photocatalyst showing fast kinetic performance for the discoloration of azo-dyes under solar irradiation, *J.Photochem. Photobiol., A* 187, 332–338.
- [11]. Su, S., Guo, W., Leng, Y., Yi, C., Ma, Z., 2013, Heterogeneous activation of Oxone by Co_xFe_{3-x}O₄ nanocatalysts for degradation of rhodamine B, *J. Hazard. Mater.*, 244–245, 736–742.
- [12]. Lei, Y., Chen, C.,S., Tu, Y., J., Huang, Y., H., Zhang, H., 2015, Heterogeneous degradation of organic pollutants by PS activated by CuO-Fe₃O₄: mechanism, stability, effects of pH and bicarbonate ions, *Environ. Sci. Technol.*, 49, 6838–6845.
- [13]. Zhang, J., Chen, M., Zhu, L., 2015, Activation of PS by Co₃O₄ nanoparticles for orange G degradation, *Rsc Adv.*, 6, 758–768.

- [14]. Deng, J., Feng, S., F., Ma, X., Wang, H., Ni, Y., Lu, Y., Zhang, T., Li, J., 2016, Heterogeneous degradation of Orange II with PMS activated by ordered mesoporous MnFe_2O_4 , *Sep. Purif. Technol.*, 167, 181–189.
- [15]. Lin, K.-Y., A., Lin, J.-T., Lu, X.-Y., Hung, C., Lin, Y.-F., 2017, Electrospun magnetic cobalt- embedded carbon nanofiber as a heterogeneous catalyst for activation of oxone for degradation of amaranth dye, *J. Colloid Interface Sci.*, 505, 728–735.
- [16]. Wang, J., Ding, Y., Tong, S., 2017, Fe-Ag/GAC catalytic PS to degrade Acid Red 73, *Sep. Purif. Technol.*, 184, 365–373.
- [17]. Gao, Y., Gao, N., Deng, Y., Yang, Y., Ma, Y., 2012, Ultraviolet (UV) light-activated PS oxidation of sulfamethazine in water, *Chem. Eng. J.*, 195–196, 248–253.
- [18]. Mahdiahmed, M. and Chiron, S., 2014, Ciprofloxacin oxidation by UV-C activated PMS in wastewater, *J. Hazard. Mater.*, 265, 41–46.
- [19]. Wang, X., Wang, L., Li, J., Qiu, J., Cai, C., Zhang, H., 2014, Degradation of Acid Orange 7 by persulfate activated with zero valent iron in the presence of ultrasonic irradiation, *Separation and Purification Technology*, 122, 41–46.
- [20]. Xu, X., and Li, X., 2010, Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion, *Separation and Purification Technology*, 72, 105–111.
- [21]. Gao, Y., Gao, N., Wang, W., Kanga, S., Xu, J., Xiang, H., Yin, D., 2018, Ultrasound-assisted heterogeneous activation of persulfate by nano zero- T valent iron (nZVI) for the propranolol degradation in water, *Ultrasonics – Sonochemistry*, 49, 33–40.
- [22]. Cai, M., Q., Wei, X., Q., Song, Z., J., Jin, M., C., 2015, Decolorization of azo dye Orange G by aluminum powder enhanced by ultrasonic irradiation, *Ultrasonics – Sonochemistry*, 22, 167–173.
- [23]. Weng, C., H., Lin, Y., T., Chang, C., K., Liu, N., 2013, Decolourization of direct blue 15 by Fenton/ultrasonic process using a zero-valent iron aggregate catalyst, *Ultrasonics – Sonochemistry*, 20, 970–977.
- [24]. Su, S., Guo, W., Yi, C., Leng, Y., Ma, Z., 2012, Degradation of amoxicillin in aqueous solution using sulphate radicals under ultrasound irradiation, *Ultrasonics – Sonochemistry*, 19, 469–474.
- [25]. Sun, J., H., Sun, S., P., Sun, J., Y., Sun, R., X., Qiao, L., P., Guo, H., Q., Fan, M., H., 2007, Degradation of azo dye Acid black 1 using low concentration iron of Fenton process facilitated by ultrasonic irradiation, *Ultrasonics – Sonochemistry*, 14, 761–766.

- [26]. Chen, B., Wang, X., Wang, C., Jiang, W., Li, S., 2011, Degradation of azo dye direct sky blue 5B by sonication combined with zero-valent iron, *Ultrasonics – Sonochemistry*, 18, 1091–1096.
- [27]. Rayaroth, M., P., Aravind, U., K., Aravindakumara, C., T., 2018, Effect of inorganic ions on the ultrasound initiated degradation and product T formation of triphenylmethane dyes, *Ultrasonics – Sonochemistry*, 48, 482–491.
- [28]. Hassani, A., Karaca, C., Karaca, S., Khataee, A., Açışlı, Ö., Yılmaz, B., 2018, Enhanced removal of basic violet 10 by heterogeneous sono-Fenton process using magnetite nanoparticles, *Ultrasonics – Sonochemistry*, 42, 390–402.
- [29]. Boutamine, Z., Hamdaoui, O., Merouani, S., 2017, Enhanced sonolytic mineralization of basic red 29 in water by integrated ultrasound/Fe²⁺/TiO₂ treatment, *Res Chem Intermed*, 43, 1709–1722.
- [30]. Das, R., Bhaumik, M., Giri, S., Maity, A., 2017, Sonocatalytic rapid degradation of Congo red dye from aqueous solution using magnetic Fe⁰/polyaniline nanofibers, *Ultrasonics – Sonochemistry*, 37, 600–613.
- [31]. Petrucci, R., H., Herring, F., G., Madura, J., D., Bissonette, C., 2015, *Genel Kimya; İlkeler ve Uygulamalar 2. Cilt*, Palme Yayıncılık, Ankara Türkiye, ISBN: 978-605-355-042-6.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	BURCU AKIN
Doğum Yeri	İSTANBUL
Doğum Tarihi	18.07.1986
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	05061426798
E-Posta Adresi	Burcuakin_@windowslive.com
Web Adresi	

Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya
Mezuniyet Yılı	2012

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Anabilim Dalı
Programı	Fiziksel Kimya