

**[FE-ZN BİMETALİK NANOPARTİKÜL]/KARBON KOMPOZİT
MALZEMESİ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE NAPHTOL
BLUE BLACK BOYAR MADDESİNİN HETEROJEN FENTON
BENZERİ REAKSİYONUNDA KATALİZÖR ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

EGE KARADENİZ

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**MERSİN
AĞUSTOS - 2019**

**[FE-ZN BİMETALİK NANOPARTİKÜL]/KARBON KOMPOZİT
MALZEMESİ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE NAPTHOL
BLUE BLACK BOYAR MADDESİNİN HETEROJEN FENTON
BENZERİ REAKSİYONUNDA KATALİZÖR ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

EGE KARADENİZ

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

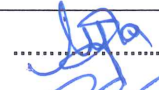


**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**Danışman
Prof. Dr. AYL A ÖZER**

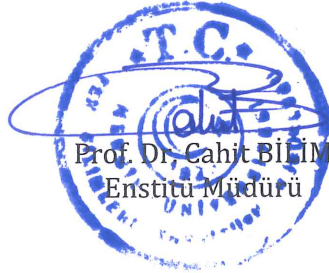
**MERSİN
AĞUSTOS - 2019**

ONAY

Ege Karadeniz tarafından Prof. Dr. Ayla Özer danışmanlığında hazırlanan “[Fe-Zn Bimetalik Nanopartikül]/Karbon] Kompozit Malzemesi Sentezi, Karakterizasyonu ve Napthol Blue Black Boyar Maddesinin Heterojen Fenton Benzeri Reaksiyonunda Katalizör Özelliklerinin Belirlenmesi” başlıklı çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından 05/08/2019 tarihinde yapılan Tez Savunma Sınavı sonucunda oy birliği ile Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Görevi	Ünvanı, Adı ve Soyadı	İmza
Başkan	Prof. Dr. Ayla ÖZER	
Üye	Prof. Dr. H. İbrahim EKİZ	
Üye	Doç. Dr. Zehra YILDIZ	
Üye	
Üye	

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 23.08.2019 / 1019.33 / 1277 tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, tablo ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

ETİK BEYAN

Mersin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğinde belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında,

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlâk kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak kullandığımı,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Bu tezin herhangi bir bölümünü Mersin Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı,
- Tezin tüm telif haklarını Mersin Üniversitesi'ne devrettiğimi beyan ederim.

ETHICAL DECLARATION

This thesis is prepared in accordance with the rules specified in Mersin University Graduate Education Regulation and I declare to comply with the following conditions:

- I have obtained all the information and the documents of the thesis in accordance with the academic rules.
- I presented all the visual, auditory and written informations and results in accordance with scientific ethics.
- I refer in accordance with the norms of scientific works about the case of exploitation of others' works.
- I used all of the referred works as the references.
- I did not do any tampering in the used data.
- I did not present any part of this thesis as an another thesis at Mersin University or another university.
- I transfer all copyrights of this thesis to the Mersin University.

05 /08 / 2019

İmza / Signature

Ege Karadeniz

Ege Karadeniz

ÖZET

[FE-ZN BİMETALİK NANOPARTİKÜL] / KARBON KOMPOZİT MALZEMESİ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE NAPHTHOL BLUE BLACK BOYAR MADDESİNİN HETEROJEN FENTON BENZERİ REAKSİYONUNDA KATALİZÖR ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Bu çalışmada, glikozun hidrotermal karbonizasyonu ve kimyasal çöktürme yöntemi ile demir-çinko nanopartikülü karbon kompozit malzemesi sentezlenmiştir. Karakterizasyon çalışmaları, [(Fe-ZnNPs)/C] kompozit malzemesinin amorf yapıda düzensiz kümelenmiş nano boyutta partiküller içerdiğini göstermiştir. Çalışmanın ikinci bölümünde, [(Fe-ZnNPs)/C], heterojen fenton benzeri reaksiyonla sulu çözeltiden Naphthol Blue Black (NBB) boyar maddesinin renk gideriminde katalizör olarak kullanılmıştır. Heterojen fenton benzeri reaksiyon ile renk giderimi deneyleri, katalizör derişimi (0.25-3.0 g/L), başlangıç pH'sı (3.0-8.0), başlangıç NBB derişimi (50-1000 (mg/L), ve H₂O₂ derişimi (1-50 mM) gibi optimum reaksiyon parametrelerinin 25, 40 ve 55 °C sıcaklık koşullarında kesikli sistemde araştırılması ile gerçekleştirilmiştir. Optimum reaksiyon koşulları; pH 3.0/5.0, 0,25 g/L katalizör derişimi, 700 mg/L NBB derişimi ve 50 mM H₂O₂ derişimi olarak belirlenmiştir. Bu optimum koşullarda, 150 dakika temas süresi içerisinde yaklaşık %100 renk giderim verimi sağlanmıştır. Sonuç olarak, [(Fe-ZnNPs)/C] kompozit malzemesinin heterojen fenton benzeri reaksiyonla NBB boyar maddesinin renk gideriminde etkin bir katalizör olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Katalizör, kompozit malzeme, renk giderimi, fenton-benzeri, naphthol blue black, nanopartiküller

Danışman: Prof. Dr. Ayla ÖZER, Mersin Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BIMETALLIC IRON - ZINC NANOPARTICLES / CARBON COMPOSITE AND EVALUATING CATALYSIS PROPERTIES FOR NAPHTHOL BLUE BLACK DECOLORISATION BY HETEROGENEOUS FENTON-LIKE REACTION

In this study, iron-zinc nanoparticles/carbon composite [(Fe-ZnNPs)/C] was synthesized by hydrothermal carbonization of glucose and chemical co-precipitation methods. The characterization studies showed that [(Fe-ZnNPs)/C] consist of irregular aggregated nanosized particles and it has amorphous structure. In the second section, [(Fe-ZnNPs)/C] was used as a heterogeneous Fenton-like catalyst for decolorisation of naphthol blue black (NBB) from aqueous solution. The heterogeneous Fenton-like decolorisation experiments were carried out to investigate the optimum reaction parameters such as catalyst concentration (0.25-3.0 g/L), initial pH (3.0-8.0), initial NBB concentration (50-1000 mg/L) and H₂O₂ concentration (1-50 mM) at 25, 40, and 55 °C temperature conditions in the batch system. The optimum reaction conditions were determined as initial pH 3.0-5.0, 0.25 g/L catalyst concentration, 700 mg/L NBB concentration, and 50 mM H₂O₂ concentration. At these optimum conditions, almost 100% decolorisation efficiency was obtained in 150 min contact time. As a result, the synthesized [(Fe-ZnNPs)/C] could be effectively used as a heterogeneous Fenton-like catalyst with high color removal efficiency for NBB.

Keywords: Catalyst, composite material, decolorisation, Fenton-like, naphthol blue black, nanoparticles

Advisor: Prof. Dr. Ayla ÖZER, Department of Chemical Engineering, University of Mersin, Mersin.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın ortaya çıkmasında bilimsel katkıları, deneyimi ve anlayıőı ile her zaman yanımda olan ve süreci yönetmemde beni destekleyen danıőmanım sayın Prof. Dr. Ayla ÖZER'e en içten teőekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarım sırasında gerek bilimsel gerek manevi desteğini esirgemeyen sevgili hocam Arő. Gör. Deniz UZUNOğLU'na,

Yüksek lisansım süresince manevi desteğini ve anlayıőını sürdüren genel müdürüm sayın Orhan KAHVECİ'ye,

Analiz çalışmalarımı yapmamda destek veren sayın Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL'e, teşekkür ederim.

Ve son olarak; eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi her konuda bana destek olarak, tüm seimlerime saygı gösteren çok sevgili annem Gümüş KARADENİZ ve babam Yılmaz KARADENİZ ile kardeőlerime sonsuz minnet ve teőekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

İÇ KAPAK	ii
ONAY.....	iii
ETİK BEYAN.....	iv
ÖZET.....	v
ABSTRACT	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
TEŞEKKÜR.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
İÇİNDEKİLER.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
KISALTMALAR ve SİMGELER.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	2
2.1. Nanoteknoloji ve Nanomalzeme.....	2
2.2. Nanoteknolojinin Uygulama Alanları.....	4
2.3. Nanopartikül Üretim Yöntemleri.....	5
2.3.1 Buhar taşınım yöntemi.....	6
2.3.2. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi	7
2.3.3. Hidrotermal üretim	7
2.3.4. Sol- Jel yöntemi.....	7
2.3.5. Sprey piroliz yöntemi	7
2.4. Metal Oksit Nanopartikülleri.....	8
2.5. Atık Sular	8
2.5.1. Boyar madde İçeren Atık Sular	10
2.5.2. Boyarmadde Özellikleri	11
2.5.3. Çözünürlük Özelliklerine Boyar Maddeler.....	11
2.5.4. Kimyasal Yapısına Göre Boyar Maddeler	11
2.5.5. Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler	12
2.6. Atık Sularda Renk Parametresi	14
2.6.1. Renk Ölçüm Metotları.....	15
2.6.1.1. Spektrofotometrik Metot.....	15
2.6.1.2. Tristumulus Filtre Metodu.....	15
2.6.1.3. Görsel Karşılaştırma Metodu	15
2.7. Tekstil Endüstrisi Atık Suları Arıtım Yöntemleri.....	16
2.7.1. Biyolojik Arıtım	18
2.7.2. Fiziksel Arıtım.....	18

2.7.2.1. Adsorpsiyon Yöntemi.....	18
2.7.2.2. Membran Yöntemi.....	19
2.7.2.3. İyon Değişimi Yöntemi.....	20
2.7.3. Kimyasal Yöntemler	20
2.7.3.1. Kimyasal Oksidasyon	20
2.7.3.2. Koagülasyon ve Flokülasyon.....	21
2.7.3.3. Elektroliz	21
2.7.4. İleri Oksidasyon Prosesleri.....	22
2.7.4.1. UV Oksidasyon Yöntemi.....	22
2.7.4.2. H ₂ O ₂ /UV Oksidasyon Yöntemi.....	23
2.7.4.3. O ₃ /UV Oksidasyon Yöntemi.....	23
2.7.4.4. O ₃ / H ₂ O ₂ /UV Oksidasyon Yöntemi	23
2.8. Fenton Oksidasyonu	24
2.8.1. Fenton Oksidasyonuna Etki Eden Faktörler	26
2.8.1.1. Fenton Oksidasyonuna pH Etkisi	26
2.8.1.2. Fenton Oksidasyonuna Sıcaklık Etkisi	26
2.8.1.3. Fenton Oksidasyonuna Demir Konsantrasyonunun Etkisi	26
2.8.1.4 Fenton Oksidasyonuna Hidrojen Peroksit Konsantrasyonunun Etkisi.....	27
2.8.1.5. Fenton Oksidasyonuna Kirletici Konsantrasyonunun Etkisi.....	27
2.8.1.6. Reaksiyon Süresinin Etkisi.....	27
2.9. Katalizör Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar	27
2.9.1. X - ışını Difraktometresi (XRD).....	27
2.9.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	28
2.9.3. Enerji Yayılımlı X Işını (EDX) Analizi.....	28
2.10. Organik Kirleticilerin Fenton Prosesi İle Gideriminin İncelenmesi	29
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	32
3.1. Materyal	32
3.1.1 Boyar Madde Seçimi	32
3.1.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	33
3.2. Yöntem.....	33
3.2.1. (Fe-Zn NPs)/C'nin Sentezi	34
3.2.2. Stok Çözeltilerin Hazırlanması.....	34
3.2.3. Boyar Madde Derişiminin Belirlenmesi	34
3.2.4. Heterojen Fenton-benzeri Reaksiyon ile Naphthol Blue Black Boyarmaddesinin Degredasyonu	35
3.2. 5. Naphthol Blue Black Boyarmaddesinin Analizi	35
3.3. Verilerin Değerlendirilmesi	36
3.3.1. Optimum Ortam Koşullarının Belirlenmesi.....	36
3.3.2. Katalizör Karakterizasyonu	36

4. BULGULAR VE TARTIŞMA	37
4.1. (Fe-Zn NPs)/C Malzemesinin Karakterizasyon Çalışmaları.....	37
4.2. [(Fe-Zn NPs)/C] ile NBB'in Fenton-benzeri Reaksiyon ile Degredasyonuna Koşulların Etkisi	43
4.2.1. Katalizör Derişiminin Etkisi.....	43
4.2.2. Başlangıç pH'sının Etkisi	45
4.2.3. Sıcaklık Etkisi	47
4.2.4. H ₂ O ₂ Derişiminin Etkisi.....	51
4.2.5. Başlangıç Boyarmadde Derişimi ve Temas Süresi Etkisi.....	53
4.2.6. Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi.....	54
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
KAYNAKLAR	58
ÖZGEÇMİŞ.....	64



ÇİZELGELER DİZİNİ

	ayfa
Çizelge 2.2.1. Nanomalzemelerin kimya sektöründeki çeşitli uygulamaları	
Çizelge 2.5.1. Kirletici Kaynaklar	5
Çizelge 2.6.1. Adsorblanan ve yansıtılan dalga boyuna göre renk oluşumu	
Çizelge 2.7.1. Tekstil endüstrisi atık sularının tipik özellikleri	9
Çizelge 2.7.2. Boyar madde içeren atık suların arıtımında kullanılan teknolojiler	
Çizelge 2.10.1. Heterojen Fenton-benzeri degradasyon ile bazı organik kirletici maddelerin giderimi çalışmaları	14
Çizelge 3.1.1. FeZn NPs/C kompozit malzemesi sentezinde ve degradasyonda kullanılan kimyasallar	16
Çizelge 3.1.2. FeZn NPs/C kompozit malzemesi sentezi ve degradasyonda kullanılan cihazlar	17
Çizelge 4.1.1. (Fe-Zn NPs)/C malzemesinin yapısındaki mikrokürelerin elementel analiz sonuçları	30
Çizelge 4.1.2. (Fe-Zn NPs)/C malzemesinin yapısındaki nanopartiküllerin elementel analiz sonuçları	33
	33
	41
	43

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.1. Karınca, kan hücreleri, DNA molekülü ve atomun nanometre mertebesinde büyüklükleri	2
Şekil 2.1.2. Nanoparçacıkların en fazla yararlanılabilen özellikleri	3
Şekil 2.2.1. Nanoteknoloji uygulama alanları	4
Şekil 2.3.1. Aşağıdan yukarı ve yukarıdan aşağı nanopartikül üretim mekanizması	6
Şekil 3.1. NBB Boyar maddesinin moleküler yapısı	32
Şekil 3.2.1. [(Fe-Zn NPs)/C] kompozit malzemesinin sentezi işlemlerinin şematik gösterimi	34
Şekil 3.2.2. NBB analizi için standart çalışma doğrusu	35
Şekil 4.1.1. [(Fe-Zn NPs)/C] malzemesinin XRD grafiği	37
Şekil 4.1.2. Sentezlenen malzemelerin SEM görüntüleri (a) Degredasyon öncesi (Fe-Zn NPs)/C (10.00 KX), (b) Degredasyon öncesi (Fe-Zn NPs)/C (30.00 KX), (c) Degredasyon öncesi (Fe-Zn NPs)/C (100.00 KX), (d) Degredasyon öncesi (Fe-Zn NPs)/C (200.00 KX), (e) Degredasyon sonrası (Fe-Zn NPs)/C (100.00 KX), (f) Degredasyon sonrası (Fe-Zn NPs)/C (200.00 KX), (g) Degredasyon öncesi (Fe NPs)/C (50.00 KX), (h) Degredasyon öncesi (Fe NPs)/C (200.00 KX), (i) Degredasyon öncesi (Zn NPs)/C (10.00 KX), (j) Degredasyon öncesi (Zn NPs)/C (100.00 KX)	38
Şekil 4.1.3 (Fe-Zn NPs)/C malzemesinin degredasyon sonrası haritalama yapılan bölgesi ve bu bölgeye ait elementel analiz görüntüleri (a) Haritalama yapılan bölge, (b) Haritalama yapılan bölgeye ait elementel analiz görüntüleri, (c) Haritalama yapılan bölgedeki karbon (C) elementine ait bölge, (d) Haritalama yapılan bölgedeki oksijen (O) elementine ait bölge, (e) Haritalama yapılan bölgedeki demir (Fe) elementine ait bölge, (f) Haritalama yapılan	40

bölgedeki çinko (Zn) elementine ait bölge

Şekil 4.1.4 (Fe-Zn NPs)/C malzemesinin yapısındaki mikrokürelerin elementel analiz sonuçları (a) Degredasyon öncesi (Fe-Zn NPs)/C malzemesinde EDX analizi için seçilen mikrokürenin bulunduğu alanın genel görüntüsü, (b) Degredasyon öncesi (Fe-Zn NPs)/C malzemesinde EDX analizi için seçilen mikrokürenin EDX spektrumu (c) Degredasyon sonrası (Fe-Zn NPs)/C malzemesinde EDX analizi için seçilen mikrokürenin bulunduğu alanın genel

görüntüsü, (d) Degredasyon sonrası (Fe-Zn NPs)/C malzemesinde EDX analizi için seçilen mikrokürenin EDX spektrumu

Şekil 4.1.5. (Fe-Zn NPs)/C malzemesinin yapısındaki nanopartiküllerin elementel analiz sonuçları (a) Degredasyon öncesi (Fe-Zn NPs)/C malzemesinde EDX analizi için seçilen nanopartiküllerin bulunduğu alanın genel görüntüsü, (b) Degredasyon öncesi (Fe-Zn NPs)/C malzemesinde EDX analizi için seçilen nanopartiküllerin EDX spektrumu (c) Degredasyon sonrası (Fe-Zn NPs)/C malzemesinde EDX analizi için seçilen nanopartiküllerin bulunduğu alanın genel görüntüsü, (d) Degredasyon sonrası (Fe-Zn NPs)/C malzemesinde EDX analizi için seçilen nanopartiküllerin EDX spektrumu

Şekil 4.2.1.1. NBB'in [(Fe-Zn NPs)/C] ile degredasyonunda farklı katalizör derişimlerinde giderilen boyar madde miktarlarının zamanla değişimi (pH=3.0, Co=100 mg/L, T =25°C, C_{H2O2}= 50 mM)

Şekil 4.2.1.2. NBB'in [(Fe-Zn NPs)/C] ile degredasyonunda denge anında birim katalizör kütlelerinde giderilen boyar madde miktarlarının katalizör derişimi ile değişimi (pH=3.0, Co=100 mg/L, T =25°C, C_{H2O2}= 50 mM)

Şekil 4.2.1.3. NBB'in [(Fe-Zn NPs)/C] ile degredasyonunda katalizör derişimi ile % renk giderimi değişimi (pH=3.0, Co=100 mg/L, T =25°C, C_{H2O2}= 50 mM)

Şekil 4.2.2.1. NBB'in [(Fe-Zn NPs)/C] ile degredasyonuna başlangıç pH'sının etkisi (Co=100 mg/L, T =25°C, X₀=0.1 g/L, C_{H2O2}= 50 mM)

Şekil 4.2.2.2. NBB'in [(Fe-Zn NPs)/C] ile degredasyonunda denge anında birim katalizör kütlelerinde giderilen boyar madde miktarlarının başlangıç pH'sı ile değişimi (Co=100 mg/L, T =25°C, X₀=0.1 g/L, C_{H2O2}= 50 mM)

Şekil 4.2.2.3. NBB'in [(Fe-Zn NPs)/C] ile degredasyonunda zamanla % renk giderim (Co=100 mg/L, T =25°C, X₀=0.1 g/L)

Şekil 4.2.3.1. NBB'in [(Fe-Zn NPs)/C] ile degredasyonunda birim katalizör kütlelerinde giderilen boyar madde miktarlarının zamanla değişimi (T=25°C, pH=3, X₀=0,1 g/L, C_{H2O2}= 50 mM)

Şekil 4.2.3.2. NBB'in [(Fe-Zn NPs)/C] ile deşredasyonunda denge anında birim katalizör kütlesinde giderilen boyar madde miktarlarının başlangıç derişimi ile değişimi (T=25°C, pH=3, Xo=0,1 g/L, CH ₂ O ₂ = 50 mM)	48
Şekil 4.2.3.3. NBB'in [(Fe-Zn NPs)/C] ile deşredasyonunda zamanla birim katalizör kütlesinde giderilen boyar madde miktarları (T=40°C, pH=3, Xo=0,1 g/L, CH ₂ O ₂ = 50 mM)	48
Şekil 4.2.3.4. NBB'in [(Fe-Zn NPs)/C] ile deşredasyonunda denge anında birim katalizör kütlesinde giderilen boyar madde miktarlarının başlangıç derişimi ile değişimi (T=40°C, pH=3, Xo=0,1 g/L, CH ₂ O ₂ = 50 mM)	49
Şekil 4.2.3.5. NBB'in [(Fe-Zn NPs)/C] ile deşredasyonunda birim katalizör kütlesinde giderilen boyar madde miktarlarının zamanla değişimi (T=55°C, pH=3, Xo=0,1 g/L, CH ₂ O ₂ = 50 mM)	49
Şekil 4.2.3.6. NBB'in [(Fe-Zn NPs)/C] ile deşredasyonunda denge anında birim katalizör kütlesinde giderilen boyar madde miktarlarının başlangıç derişimi ile değişimi (T=55°C, pH=3, Xo=0,1 g/L, CH ₂ O ₂ = 50 mM)	50
Şekil 4.2.3.7. NBB'in [(Fe-Zn NPs)/C] ile deşredasyonunda denge anında birim katalizör kütlesinde giderilen boyar madde miktarının sıcaklıkla değişimi (pH=3, Co=100 mg/L, Xo=0,1 g/L, CH ₂ O ₂ = 50 mM)	50
Şekil 4.2.3.8. NBB boyar maddesinin [(Fe-Zn NPs)/C] ile deşredasyonunda derişim ve çalışma sıcaklığı etkisi (pH=3, Co=50, 100, 200, 500, 1000 mg/L, Xo=0,1 g/L, CH ₂ O ₂ = 50 mM)	51
Şekil 4.2.4.1. NBB'in [(Fe-Zn NPs)/C] ile deşredasyonunda farklı H ₂ O ₂ derişimlerinde zamanla birim katalizör kütlesinde giderilen boyar madde miktarları (pH=3, T=25 °C, Co=100 mg/L, Xo=0.1 g/L)	52
Şekil 4.2.4.2. NBB'in [(Fe-Zn NPs)/C] ile deşredasyonunda denge anında birim katalizör kütlesinde giderilen boyar madde miktarlarının H ₂ O ₂ derişimi ile değişimi (pH=3, T=25 °C, Co=100 mg/L, Xo=0.1 g/L)	52
Şekil 4.2.4.3. NBB'in [(Fe-Zn NPs)/C] ile deşredasyonunda %renk giderimlerinin H ₂ O ₂ derişimleri ile değişimi (pH=3, T=25 °C, Co=100 mg/L, Xo=0.1 g/L)	53
Şekil 4.2.5.1. NBB'in [(Fe-Zn NPs)/C] ile deşredasyonunda farklı başlangıç boyar madde derişimlerinde giderilen NBB miktarlarının zamanla değişimi (T =40°C, pH=3, Xo=0.1 g/L, CH ₂ O ₂ = 50 mM)	53
Şekil 4.2.5.2. NBB'in [(Fe-Zn NPs)/C] ile deşredasyonunda denge anında	54

giderilen boyar madde miktarlarının başlangıç boyar madde derişimleri ile değişimi ($pH=3, T=40^{\circ}C, X_0=0.1 \text{ g/L}, C_{H_2O_2}= 50 \text{ mM}$)

Şekil 4.2.6.1. $[\ln C_0, \ln (-dC^*/dt)]$ grafiği ($T=40^{\circ}C, pH=3.0, X_0=0.1 \text{ g/L}$) 55

Şekil 5.1. Sentezlenen katalizörlerin NBB giderim kapasitelerinin karşılaştırılması (Başlangıç $pH= 3.0, T=25^{\circ}C, C_0= 100 \text{ mg/L}, X_0= 0,25 \text{ g/L}, C_{H_2O_2}= 50 \text{ mM}$) 56

KISALTMALAR ve SİMGELER

Kısaltma/Simge	Tanım
NBB	Naphthol Blue Black
nm	Nanometre
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
AKŞDY	Atık Suların Kanalizasyon Şebekesine Deşarjı Yönetmeliği
TAKM	Toplam Askıda Katı Madde
UV	Ultraviyole
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
EDX	Enerji Yayılımlı X Işını
XRD	X Işını Difraktometresi
%RG	Yüzde Renk Giderim
X_0	Katalizör derişimi (g/L)
T	Sıcaklık ($^{\circ}C$)
t	Zaman (dk)
C_t	Herhangi bir t-anında çözeltide kalan boyar madde derişimi (mg/L)
C_d	Dengede çözeltide kalan boyar madde derişimi (mg/L)
C_0	Başlangıç boyarmadde derişimi (mg/L)
q_d	Denge anında birim katalizör kütlesinde giderilen boyar madde miktarı (mg/g)
C	Ortamda kalan boyar madde derişimi (mg/L)
$-dC^*/dt$	Birim katalizör kütlesinde değredasyon hızı (mg/g kat. min)
k	Değredasyon hız sabiti

Kısaltma/Simge	Tanım
n	Degradasyon mertebesi
$-r_{deg}$	Degradasyon hızı (mg/g kat. min)



1. GİRİŞ

Artan nüfusa bağlı olarak tekstil endüstrisi, ülkemizde ve dünyada hızla gelişim gösteren sanayi dallarından biri olmuştur. Tekstil endüstrisindeki büyüme ile birlikte, boya tüketimi de artmakta ve tekstil boyar maddeleri içeren atık suların alıcı ortamlara verilmesi ile çevresel problemler ortaya çıkmaktadır.

Yüksek miktarda organik ve inorganik kimyasal madde ihtiva eden tekstil endüstrisi atık suları; çevre ve su kirliliği dikkate alındığında, artan sanayi içerisinde önemli paya sahiptir. Dünyada, 100 000'den fazla boyanın var olduğu ve her yıl yaklaşık 7×10^5 ton boyar maddenin üretildiği bilinmektedir. Bu miktarın yaklaşık %10 - 15'i ise atık sular aracılığı ile alıcı sulara verilmektedir. Alıcı sulara verilen boyar maddeler sucul canlılar için toksik etki oluşturarak ciddi çevre kirliliği sorunlarına neden olmaktadır. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeler; toksik etki, suyun estetik görünümünde bozukluk, ışık geçirgenliğinin azalması, çözünmüş oksijen miktarının düşmesi ve canlı hayatının olumsuz etkilenmesi gibi çeşitli sorunlara neden olmakla birlikte suyun yeniden kullanımını da kısıtlamaktadır [1]. Bu olumsuzlukların giderilmesi ve ya azaltılması amacı ile boyar madde içeren atık suların, alıcı ortamlara verilmeden önce arıtılması gerekmektedir. Bununla birlikte, tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerin biyolojik ayrışmaya karşı dirençli olması atık sulardaki renk giderimini zorlaştırmaktadır.

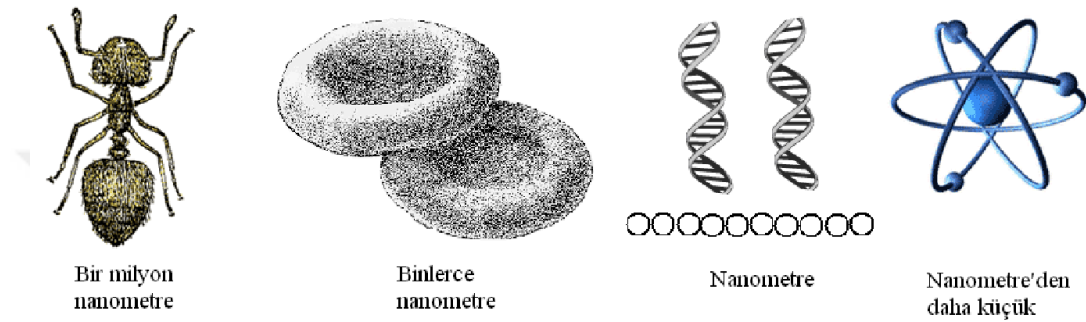
Atık su arıtımında kullanılan mevcut konvansiyonel yöntemlerin maliyetli oluşu ve nispeten daha düşük verimde çalışması sebebiyle son yıllarda bu yöntemlerin yerine ileri oksidasyon teknikleri kullanılmaya başlanmıştır [2]. İleri oksidasyon yöntemleri arasında yer alan Fenton prosesi ise kolay işletimi ve düşük maliyeti ile en cazip arıtım şekli olarak görülmektedir [3]. Fenton benzeri reaksiyonlarda demir iyonu kaynağı olarak; karbon içerikli bir bileşen varlığında nanopartikül sentezlenmesi, son yıllarda üzerinde çalışılan konular arasında yer almaktadır. Bu proste; nanopartikül içeren çözelti ile, içeriğindeki karbon kaynağının karbonizasyonu sağlanarak yüksek oranda karbon içerikli malzemeler sentezlenebilmektedir. Karbonizasyon işlemi; yanma, piroliz ve hidrotermal karbonizasyon gibi çeşitli termokimyasal yöntemlerle yapılabilmektedir. Bu yöntemler arasında; hidrotermal karbonizasyon yöntemi, diğer yöntemlere göre daha ılımlı çalışma koşullarında gerçekleştirilmesi ve diğer yöntemlerden farklı olarak ön kurutma işlemi gerektirmemesi sebebi ile daha ekonomik ve kolay bir uygulanabilirlik sağlamaktadır [4].

Bu tez çalışmasında, heterojen Fenton benzeri degradasyon yöntemi ile Naphthol Blue Black (NBB) boyasının sulu çözeltisinden renk gideriminde kullanılacak nanokompozit malzemenin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiş; katalizör özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. Nanoteknoloji ve Nanomalzeme

Nano, herhangi bir ölçünün milyarda birini ifade eden ölçü birimidir. Bir nanometre ise, metrenin milyarda bir değerinde küçük boyutunu gösterir. Yaklaşık 100-1000 atom bir araya gelerek nano ölçeklerde nesne oluşturmaktadır. Bazı nesnelerin nanometre mertebesinde büyüklüğü Şekil 2.1.1. ile verilmiştir.



Şekil 2.1.1. Karınca, kan hücreleri, DNA molekülü ve atomun nanometre mertebesinde büyüklükleri

Herhangi bir boyutu 100 nm'nin altında olan malzemelere nanomalzeme denilmektedir. Nano boyutlarda, malzemenin yüzey:hacim oranı artmaktadır. Malzemenin yüzey enerjisindeki artış, malzemenin daha reaktif duruma geçmesine sebep olmaktadır. Bu durumda taneciğin yük dengesine ulaşması eğiliminden kaynaklı, adsorplama kapasitesi ile diğer atomlarla etkileşme ve reaksiyona girme eğilimi artmaktadır [5]. Örneğin, platinyum inert bir madde olmasına karşın, nano seviyede katalitik hale geçmektedir veya altın nano boyutta çok iyi reaksiyona girebilen bir metale dönüşmektedir.

Kütlesel malzemedeki daha büyük parçacıklarla kıyaslandığında, nano yapılar tamamen yeni veya geliştirilmiş nitelikler göstermektedir. Bir maddenin nano boyuta inmesi ile atom veya moleküllere yeni özellikler kazandırılmaktadır. Nanometre boyutundaki malzemeler, nanoteknolojinin temelini oluşturmaktadır. Nano boyuttaki malzemelerin veya cihazların tasarlanması ile uygun şekillerde kullanılmasını amaçlayan nanoteknoloji; fizik, kimya, mühendislik, malzeme, uzay, mekanik ve endüstri gibi birçok temel alanın bir arada kullanılması ile ortaya çıkan bir bilimdir. Nanoteknoloji kavramı ilk olarak, Richard Feynman'ın 1959 yılında Amerikan Teknoloji Enstitüsünde'ki "There is Plenty of Room at the Bottom" başlıklı konuşması ile ortaya çıkmıştır. 19. yy'da Richard Feynman akımından sonra nano boyutlu malzemeler üzerine çalışmalar gerçekleştirilmesiyle nanoteknoloji, hızlı bir şekilde gelişim göstermiş ve bir bilim dalı haline gelmiştir. Nanoteknoloji, atom ve moleküllerin

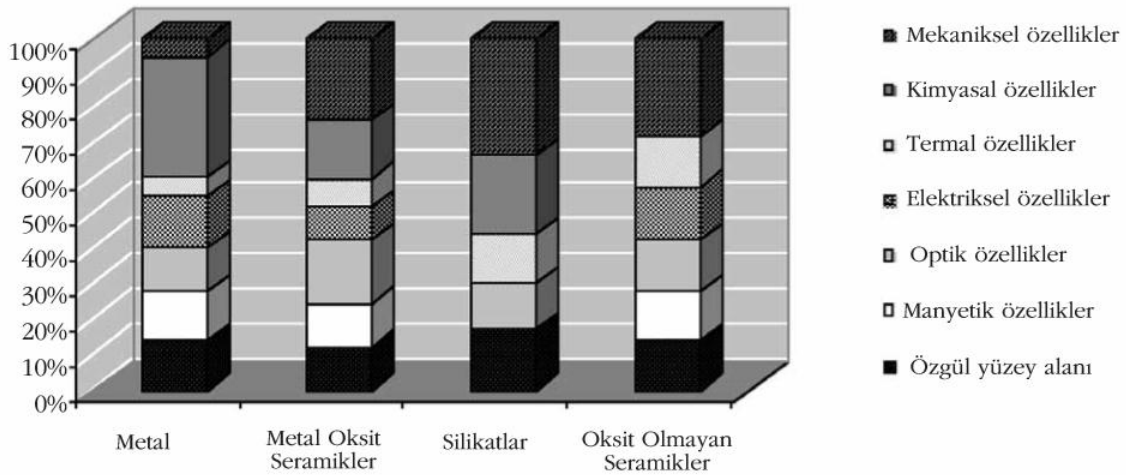
kendiliğinden düzenlenmelerine olanak sağlayarak yeni yapılar ve farklı özellikteki malzemelerin oluşturulmasını amaçlamaktadır.

Nanoteknolojiye olan ilginin artışında; cihazların fiziki boyutlarının nano formda küçültülmesi ile malzemede yüzey/hacim oranının büyütülerek yüzey etkisinin artırılması etkili olmuştur. Bu sayede biyolojik nesnelerin inorganik nanoyapılar içine konmasıyla çeşitli algılayıcılar ve işlevli nanoyapılar oluşturulabilmektedir. [6].

Nanoparçacıkların boyutları azaldıkça, yüzeylerinin hacimlerine olan oranı da artar. Özgül yüzey alanı, katalitik reaktivite ve diğer benzer özelliklerle yakından ilgilidir. Büyük yüzey alanı ve büyük destek porozitenin, üstün katalitik aktiviteye neden olduğu soy metallere dayalı katalizörler, buna verilebilecek en iyi örneklerdendir. Bu özellikten metal oksit katalizörlerde de yararlanılmaktadır. Metal parçacıkların yüzey alanı arttıkça, yüzeydeki enerjide artmakta ve bunun sonucu olarak özellikle belirli uygulamalardaki biyolojik aktiviteleri de artabilmektedir. Örneğin, gümüş nanoparçacıkları, anti-mikrobiyel uygulamalar için kullanılmaktadır. Ayrıca, özgül yüzey alanındaki artış, metal nanoparçacıklarının sinterleme sıcaklığını da düşürmektedir.

Polimer dolgusu olarak kullanımda, büyük yüzey alanı, güçlü polimer/dolgu etkileşimine neden olmakta ve daha düşük yüklemelerde daha verimli güçlendirmeye olanak sağlamaktadır. Bu durum, gelişmiş malzeme performansı sağlamakta ve daha az malzeme kullanımı ile maliyetin düşürülmesine olanak sağlamaktadır.

Delphi Paneli'ne katılmış olan uzmanlar, nanoparçacıkların en fazla gelecek vadeden yararlanılabilir özelliklerinin Şekil 2.1.2' deki gibi olduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 2.1.2. Nanoparçacıkların en fazla yararlanılabilen özellikleri

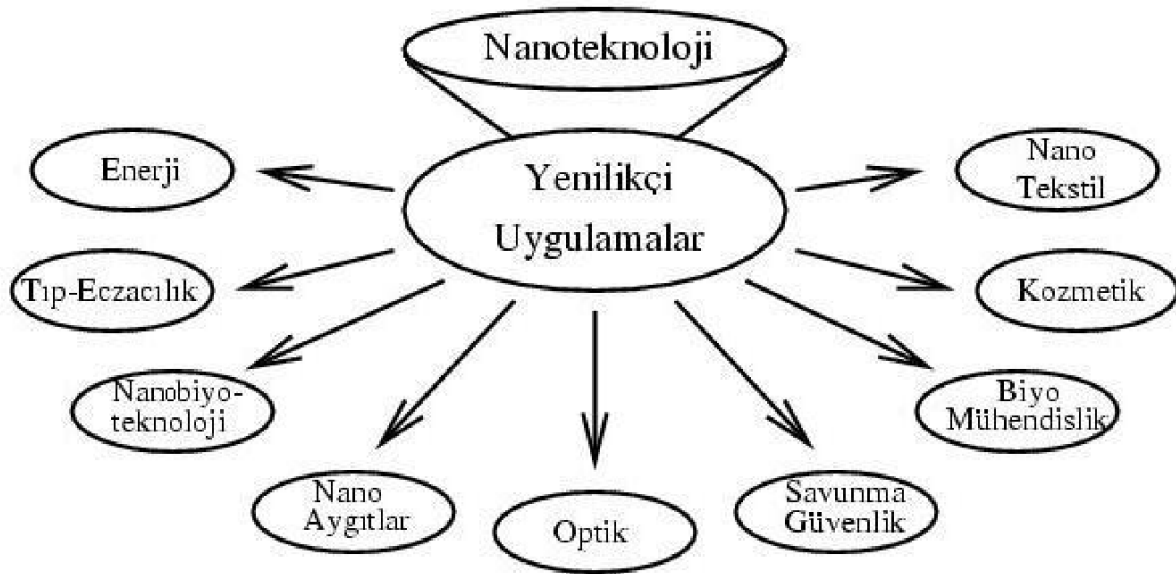
Yapıların nano boyuta inmesi ile göstermiş oldukları fiziksel ve kimyasal değişimler nanoteknolojinin kullanım alanını genişletmektedir. Nano boyutlu yapılar; nano kristaller, nano tüpler, nano partiküller, nano teller, nano çubuklar gibi farklı sınıflara ayrılarak nanoteknolojinin farklı uygulama alanlarında kullanılabilmektedir.

Atom ve moleküllerin nano boyutta farklı dizilmeleri ile yapılar birbirinden tamamen farklılık göstermektedir. Malzemelerde 100 nm altındaki boyutlara ulaşıldığında kuantum etkisi oluşmaktadır. Bu durum, metalik özellik gösteren yapıların daha sert ve güçlü olmasına sebep olurken, seramik haldeki yapılarda ise, malzemenin nano boyuta inmesi ile işlenebilirliğini daha kolay hale getirmektedir.

2.2. Nanoteknolojinin Uygulama Alanları

Nanoteknoloji, kimya, biyoloji, tıp ve sağlık, mühendislik, malzeme bilimi, elektronik gibi çok çeşitli alanlarda uygulama alanı bulmuş bir bilimdir. Mühendislik uygulamalarında kullanılan nanopartiküller, sentez maliyetlerinin düşük olması ve katalizör, manyetik kayıt ediciler gibi farklı potansiyel kullanım alanlarına sahip olmaları sebebiyle öne çıkmaktadır.

Nanometre ölçeğinde fizik ve kimyada yapılan çalışmaların sonucunda; daha küçük ve daha hızlı elektronik cihazlar, daha çok işlevli, daha sağlam ve hafif malzemeler, biyolojik ve tıbbi araştırmalarda kullanılacak daha hızlı ve güvenilir aygıt yapımı ile tümörlerin tespitinde yeni kimyasal malzemelerin üretimi mümkün olabilmektedir. Nanoteknolojinin çeşitli uygulama alanları Şekil 2.2.1.'de verilmiştir.



Şekil 2.2.1. Nanoteknoloji uygulama alanları

Nanoteknoloji ile nanoelektronik cihazlar, tek-molekül anahtarlar, manyetik kayıt uygulamalar için büyük manyetodirenç, nanokompozitler: nanoparçacık katkılı polimerler / fiberler, nanoyapılı katalizler, ilaç taşıyıcı yapılar, biyoalgılayıcılar, su arıtmak için nano gözenekli filtreler gibi çok çeşitli malzemeler üretilebilmektedir.

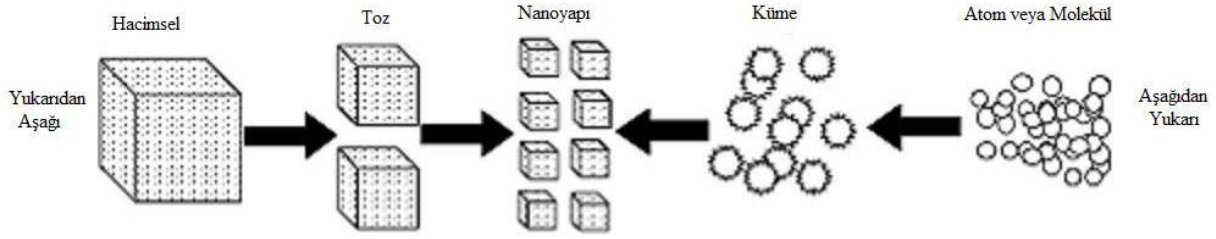
Kimya endüstrisinde ise, nanoyapılı malzemeler ve çok çeşitli nanoteknolojik üretim prosesleri kullanılmaktadır. Günümüzde, kimyasal nanoteknolojiye dayanan çeşitli ürünler pazarda yer almaktadır. Nanoparçacıklara dayalı güneş kremleri, kendi kendini temizleyen boyalar (lotus etkisi), biyoçiplerde işaretleyici nanoparçacıklar, araba lastiklerinde doldurucu nanoparçacıklar ya da katalizörler bunlara örnek olarak gösterilebilir. Temelde kimyasal nanoteknoloji ürünleri için geniş uygulama alanları mevcuttur. Ancak ticarileşme dikkate alındığında, geleneksel malzemelerden daha iyi bir fiyat-performans oranı beklenmektedir. Aynı zamanda seri üretimlerinin endüstri için uygunluk sağlaması gerekmektedir. Büyük miktarlarda ve rekabet edebilecek maliyetlerde üretilmedikleri takdirde, nanomalzemeler yalnızca niş piyasada uygulanabileceklerdir. Çizelge 2.2.1’de, nanomalzemelerin kimya sektöründe çeşitli aşamalarında var olan ve potansiyel uygulamaları verilmiştir.

Çizelge 2.2.1. Nanomalzemelerin kimya sektöründeki çeşitli uygulamaları

Temel Ürünler	Ara Ürünler	Uygulamalar
İnorganik Nanoparçacıklar Metal oksitler, nanokiller, metaller, fullerenler, karbon siyahı	-Katalizörler -Membranlar ve filtreler -Pigmentler ve boyalar -Aşındırıcılar	Tıp İlaç taşıma, biyoçipler, implantlar, antimikrobisidler
Organik nanoparçacıklar Polimer dispersiyonları, ilaçlar, boyalar, makromoleküller (dendrimerler vb.)	-Doldurucular -İlaç ve ilaç taşıyıcılar -Metal yapraklar -Tekstil fiberler -İşaretleyiciler	Kozmetik Güneş kremleri, dudak boyaları, diş macunları
Nanogözenekli malzemeler Aerogeller, zeolitler vb.	-Süper iletkenler -Gaz depolama -Paketleme -Kaplama	Otomobil Lastikler, yapım malzemeleri, katalizörler, ön camlar, yakıt pilleri
Nanokompozitler Seramikler, metaller/ alaşımlar, polimerler, fonksiyonelleştirilmiş nanoparçacıklar, organik yarı iletkenler, ferro akışkanlar vb.	-Termoelektrik -İletken polimerler -Organik yarı iletkenler	Bilişim Teknolojisi Veri depolama, ekranlar, lazerdiotlar, cam fiberler
		Enerji Güneş pilleri, bataryalar, yakıt pilleri, kapasitörler

2.3. Nanopartikül Üretim Yöntemleri

Nanoteknolojik malzemelerin çıkış noktasını oluşturan nanopartiküllerin üretimi için birçok farklı yöntem geliştirilmiştir. Nanopartiküllerin üretiminde *“aşağıdan yukarı”* “Bottom Up” ve *“yukarıdan aşağı”* “Top Down” olmak üzere iki yöntem esas alınmaktadır. Şekil 2.3.1’de aşağıdan yukarı ve yukarıdan aşağı nanopartikül üretim mekanizması verilmiştir.



Şekil 2.3.1. Aşağıdan yukarı ve yukarıdan aşağı nanopartikül üretim mekanizması

Yukarıdan aşağı yöntemlerde hacimsel malzemeye dışarıdan mekaniksel ve/veya kimyasal işlemler ile enerji verilmekte ve böylece malzemenin nano boyuta kadar inebilecek küçük parçalara ayrılması sağlanmaktadır. Mekanik öğütme ve aşındırma, yukarıdan aşağı yaklaşımı ile çalışan yöntemlere örnek olarak verilebilir. Bu tekniklerde, klasik öğütme işlemlerine göre çok daha fazla enerjiye ihtiyaç bulunmaktadır. Bu nedenle yüksek enerjili öğütme veya yüksek hız değirmenleri olarak da adlandırılmaktadırlar. Aşağıdan yukarıya yöntemlerde ise; atomik veya moleküler boyuttaki yapılar kimyasal reaksiyonlar ile büyütülerek partikül oluşumunun gerçekleştirilmesini sağlamaktadır. Kimyasal buhar kaplama, kimyasal buhar yoğunlaştırma, sol jel ve sprej piroliz yöntemleri de aşağıdan yukarıya yaklaşımı ile gerçekleştirilen yöntemlerdir [7].

Partikül üretiminde kullanılan yöntemler yukarıdan aşağı ve aşağıdan yukarıya yaklaşımları dışında fiziksel veya kimyasal temelli olarak da sınıflandırılabilir. Mekanik enerjinin kullanıldığı gibi fiziksel özelliklerin ön plana çıktığı yöntemler fiziksel ve kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği yöntemler ise kimyasal temelli olarak kabul edilmektedir [8].

2.3.1 Buhar taşınım yöntemi

Buhar taşınım yöntemi büyüme mekanizması, tek boyutlu nanoyapı eldesinde önemli bir kaynaktır. Bu yöntemde, tüp fırın içerisinde düşük sıcaklık bölgelerine altlıklar yerleştirilir. Aynı zamanda katalizör görevi gören bu atıklar; proste önemli bir rol oynar. Tüp fırın merkezinde elde edilen kaynak malzeme buharı, taşıyıcı gaz vasıtasıyla altlık üzerinde biriktirilerek ürüne yoğun bir ortam oluşmasını sağlar. Doyum noktasına ulaştığında çökme aşaması başlar, kaynak malzeme sıvı- katı ara yüzeyine doğru çöker. Yapışma katsayısı yüksek olan sıvı yüzeyde birikme olur. Buhar-sıvı-gaz prosesinde seçilmiş katalizörün, nanoyapı bileşiklerinden daha kararlı olmasına dikkat edilmelidir [9].

2.3.2. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi

Yüksek saflıkta, iyi özelliklere sahip katı malzeme üretimi için kimyasal buhar biriktirme prosesi tercih edilen yöntemlerdendir. Gaz fazından katı çökeltmesini içeren bu proses, malzeme veya kimyasal bileşiklerin buharlaştırılmasıyla oluşan gazın, sıcak bir altlık üzerinde ayrışarak; kararlı bir katı ürünün yüzey üzerinde ince film olarak depolanması temeline dayanmaktadır. Katılaşma başlayana kadar çekirdek tabası buhar kaynak malzemesiyle zenginleştirilir. CVD yönteminin avantajlarından biri altlık ile uyumlu olması, yani karmaşık şekilli parçalarda da uygulanabilir olması ve yüksek saflıkta depolamaya imkan vermesidir. Ancak yüksek sıcaklıkta gerçekleştiği için yüksek enerji gerektiren, maliyetli bir prosesdir. Genellikle yarıiletken sanayinde ince film üretiminde kullanılır [10].

2.3.3. Hidrotermal üretim

Saf oksit tozlarının üretiminde kullanılan hidrotermal üretim yöntemi, en iyi nanopartikül üretim yöntemlerinden biridir. Hidrotermal terimi, yüksek sıcaklık ve su basıncını ifade etmektedir. Bu üretim tekniğinde, başlangıç malzemesi mümkün olduğunca saf ve homojen olmalıdır. Hidrotermal üretim yöntemiyle üretilen tozlar, doğrudan çözüldüden elde edilmekte ve toz üretim sıcaklığına bağlı olarak; susuz, kristal veya amorf özellik göstermektedirler. Bu yöntemde partikül boyutu; sıcaklıkla, partikül şekli ise; başlangıç malzemesi ile kontrol edilmektedir [11].

2.3.4. Sol- Jel yöntemi

Aşağıdan yukarı nanopartikül üretim yöntemlerinden biri de sol-jel yöntemidir. Seramik ve metal oksit tozlarının elde edilmesinde, kaplamalarda ve fiber üretiminde kullanılmaktadır. Sol-jel yöntemi genel olarak başlangıç malzemesinin hidroliz ve yoğunlaşma kademelerinden oluşan bir prosesdir. Sol oluşturmak için genellikle metal alkoksitler kullanılırlar. Metal alkoksit bileşikleri su ile hidroliz edilerek, kondensasyonu sonucunda metal alkoksit nanoparçacıklarını oluşturur. Elde edilen çökelti, yıkanıp kurutulduktan sonra yüksek sıcaklıklarda kalsine edilerek kristal yapıdaki metal alkoksitlere dönüştürülür.

2.3.5. Sprey piroliz yöntemi

Diğer yöntemlere göre oldukça ekonomik bir yöntem olan sprej piroliz yönteminde, çözüldülerden; aglomere olmamış, küresel, geniş aralıkta değişen kimyasal bileşime ve

morfolojiye sahip metalik, intermetalik bileşikler ve seramik malzemelerin toz ve ince film halinde üretilmesi mümkündür. Sprey piroliz yönteminde başlangıç malzemesi olarak üretilen malzemeyi içeren çözelti kullanılmaktadır. Farklı atomizasyon teknikleriyle çözüldürden aerosol damlacıklarının oluşumu sağlanır, oluşan bu damlacıklar ısıtılmış bölgeye geçer, çözücünün sıcaklığın etkisiyle damlacıktan uzaklaşmasıyla damlacığın dönüşümü gerçekleşir ve katı partikül oluşur [12-13].

2.4. Metal Oksit Nanopartikülleri

Metallerin oksijen ile tepkimesi sonucu elde edilen bileşiklere metal oksitler denilmektedir. Metal oksitler; kimya, fizik ve malzeme biliminin birçok alanında önemli rol oynamaktadırlar. Metaller, çok fazla çeşitlilikte oksit bileşikleri oluşturabilmektedirler ve bu malzemeler, metalik, yarı iletken ve yalıtkan karakteri gösterebilen elektronik yapıya sahip, çok sayıda farklı yapısal geometri sergileyebilmektedir [14].

Metal oksitlerin sulu çözeltileri bazik özellik göstermektedir. Bazik oksitler, asitle muamele edildiklerinde reaksiyon ortamında tuz ve su oluşturabilen bileşiklerdir.



Ametal oksitlerin sulu çözeltileri ise asidik özellik göstermektedir.



1 - 100 nm boyutları arasında sentezlenebilen metal oksit nanopartikülleri; 100 nm üzeri boyuta sahip nanopartiküllerle kıyaslandığında; bu malzemelerin, kuantum boyut etkileri, elektronik yapının boyut bağımlılığı ve hacmine oranla yüzey alanının çok fazla artması, malzemeye üstün fiziksel, kimyasal, mekanik, optik ve manyetik özellikler kazandırdığı belirlenmiştir. Bu avantajları nedeniyle metal oksit nanopartikülleri bilim dünyasında büyük ilgi görmektedir. Bu üstün özellikleri sayesinde metal oksit nanopartiküller; ilaç, kimya, elektronik, süper iletken, piezoelektrik, korozyon, yakıt hücreleri, katalizör, transistör, sensör, çimento, kağıt, lityum batarya vb. birçok alanda kullanılmakta ve her geçen gün daha fazla kullanılmaya devam edecektir [15].

2.5. Atık Sular

Dünya nüfusunun artmasına bağlı olarak, insan faaliyetleri sonucu ortaya çıkan kirleticilerin cins ve miktarlarında da artış olmuş, bu kirleticiler farklı yollarla çevreye

verilmeye başlanmıştır. Sanayiye bağlı çevre kirliliğinin artmasında, ürün kullanım ve tüketim alışkanlıklarının değişmesi de etkili rol oynamaktadır. Artan endüstriyel faaliyetler sonucunda, çevre açısından olumsuz etkilere sebep olabilecek atıklar oluşmaktadır. Bu atıklar katı, sıvı, gaz ve ya atık enerji olarak ortaya çıkabilmektedir. Buldukları çevrede başta hava kirliliği, su kirliliği ve toprak kirliliği olmak üzere çeşitli çevre sorunlarına neden olmaktadır. Kirleticiler girdikleri alıcı ortamın doğal bileşenini değiştirmekte ve yapısını bozmaktadır. Alıcı ortamdaki bu tür değişiklikler mevcut ekosistemi bozduğu gibi canlı hayatını da tehdit etmektedir.

Suyun çeşitli amaçlarla kullanılmasından sonra fiziksel, kimyasal veya biyolojik özelliklerinde meydana gelen değişmelere su kirliliği, oluşan yeni özelliklere sahip sulara da atık su denilmektedir. Yakın zamana kadar su kirliliğinin incelenmesi yalnızca sağlık açısından ele alınmıştır. Gelişmekte olan ve az gelişmiş ülkelerde ise bu fikir henüz tazeliğini korumaktadır. Suyun özelliklerini değiştiren etkenlerin tamamının veya bir kısmının ortadan kaldırılması ise, atık su arıtma işlemi olarak tarif edilmektedir. Atık su arıtımında kullanılan çok çeşitli yöntem ve teknolojiler bulunmaktadır. Atık sularda yapılan arıtma işlemleri, uygulanan işleme göre fiziksel, kimyasal, biyolojik işlemler veya bunların birleşimleri olarak ele alınmaktadır.

Su kirliliğinin ana kaynakları, evlerden gelen kullanılmış sular ile sanayi kuruluşları tarafından alıcı sulara verilen sıvı atıklardır. Kirletici kaynaklar Çizelge 2.5.1.'de verilmiştir. Bu parametrelerin üst sınırları ile bazı organizmalar için alt eşik değerleri uygun olmayan çevre şartlarına neden olmaktadır.

Çizelge 2.5.1. Kirletici Kaynaklar

Kirletici Kaynağı	Kirletici
Tabii Kaynaklar	Atmosferden oluşan kirleticiler, çözülmüş mineraller, çürümüş bitkiler, yağış suları, su hayatındaki aşırı büyüme
Zirai Menşeli Kaynaklar	Toprak erozyonu, çiftlik hayvanlarının atıkları, gübreler, pestisitler
Kullanılmış Sular	Belediye kanal suları, meskun bölgeden gelen yağmur suları, sanayi sıvı atıkları, gemilerde kullanılan sular
Biriktirme Yapıları	Çökeleklerin sızıntı ile sürüklenmesi, oksijen yetersizliği

Diğer Kaynaklar	Maden işletmeleri, çöp döküm yerleri
-----------------	--------------------------------------

Kirleticinin çevre üzerine doğuracağı etki, kirleticinin içinde bulunduğu kullanılmış suyun miktar ve özellikleri ile alıcı ortamın hacim ve diğer karakteristiklerine bağlı değişiklik göstermektedir. Kirleticiler, alıcı suda estetik bozuk, toksik etki, biyolojik bozunma gibi çeşitli olumsuzluklara sebep olmaktadır.

2.5.1. Boyar madde İçeren Atık Sular

Boyar maddelerin sentezinde yapısal olarak çok çeşitli kimyasallar kullanılmaktadır. Atık sularla alıcı ortama verilen boyarmaddelerin ısı, ışık, su ve yükseltgeyici ajanlara karşı dirençli olması nedeniyle giderimi oldukça güçtür.

Tekstil, kozmetik, gıda, kağıt, ve deri endüstrileri atık suları fazla miktarda sentetik boya içermektedir. Tekstil endüstrisinde alıcı ortama verilen deşarj suları diğer endüstrilere göre oldukça fazla miktardadır [16].

Tekstil endüstrisi, doğal ve sentetik elyaflardan kumaş ve diğer tekstil ürünlerini imal eden endüstri koludur. Tekstil endüstrisi çok farklı üretim proseslerini içerdiği için, atık suları yüksek kimyasal oksijen ihtiyacına sahip, farklı pH aralıklarında, çeşitli renk ve yüksek iletkenlik ile alkaliteye sahip sulardır. Bununla birlikte çözünmüş katı madde içeriği de fazladır.

Tekstil boyamada kullanılan boyar maddeler çoğunlukla azo boyar madde sınıfını oluşturmaktadır. Kompleks yapılı olan bu bileşenlerin biyolojik sistemlerden ayrışmaları oldukça zor olmaktadır [17]. Atık su karakterini, boya-su oranı ile boyar maddenin ne kadarının elyafa tutunduğu oluşturmaktadır. Elyafa tutunmayan boyar maddeler, atık sularda renk, çözünmüş katı madde, yüksek KOİ ve BOİ₅'ye neden olmaktadır.

Boyama prosesinde çeşitli boyar maddelerin kullanımından kaynaklı geniş aralıkta pH dalgalanmaları görülmektedir. Aktif çamur ve kimyasal arıtım süreçlerinde pH değerleri kısıtlıdır. Bu durum atık su arıtımı için önemli bir dezavantaj haline gelmektedir. Bu nedenle tekstil atık sularının arıtımında pH ayarlaması büyük bir öneme sahiptir [18].

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeler, deşarj olduğu ortamlarda ciddi çevresel etkilere neden olmaktadır. Örneğin, ışık geçirgenliğinin azalması sonucunda sucul ortamlarda birincil üretimin azalması, suyun estetik özelliklerinin bozulması ile toksik özellikteki maddelerin organizmalar üzerindeki olumsuz etkileri verilebilir [19]. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeler; çözünlük özelliklerine göre, kimyasal yapılarına göre ve boyama özelliklerine göre sınıflandırılabilir.

Alkoller ve doymuş karboksilik asitler biyolojik olarak yükseltgenebilir oldukları için alıcı sulardaki çözünmüş oksijenin tükenmesine yol açarak, biyokimyasal ayrışma sürecine etki edebilmektedir [20].

2.5.2. Boyarmadde Özellikleri

Maddelere renk veren ve kendisi de renkli olan maddeler boyar maddeler olarak tanımlanmaktadır. Boyar maddeler renkli olmaları ve elyaf üzerine bağlanabilme özelliklerinden dolayı tekstil boyama prosesinde kullanılmaktadır. Boyarmaddelerin yapılarındaki hidrokarbonlar renksizdir fakat bu hidrokarbonlara kromofor denilen doymamış hidrokarbonlar bağlanmasıyla boyarmadde renkli hale gelmektedir. Bu grubu taşıyan hidrokarbonlara kromojen denilmektedir. Boyarmadde molekülünde kromofordan başka oksokrom adı verilen amino (-NH₂), yer değiştiren amino (-NHR, -NR₂), hidroksil (-OH), metoksil (OCH₃), sülfonik (-SO₃H) ve karboksil (-COOH) grupları bulundurmaktadır [21].

2.5.3. Çözünürlük Özelliklerine Boyar Maddeler

-Suda Çözünen Boyar Maddeler

Genellikle deri boyamada kullanılan ve görünür ışığı adsorbe ederek yansıtan boyar maddelerdir. Bu boyar maddeler sulu çözeltide molekül büyümesine uğramaktadır.

-Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler

Organik çözücüler içinde çözünerek kullanılabilen boyar maddelerdir. Daha çok finiksaj işlemlerinde kullanılır.

2.5.4. Kimyasal Yapısına Göre Boyar Maddeler

Molekülün temel yapısı ile kromojen ve renk verici özellikteki kısmı esas alınarak sınıflandırma yapılır. Sentez ve pratik uygulamalar dikkate alınarak bir sınıflandırma yapılmıştır [22].

-Azo boyar maddeler

Küpe ve kükürt boyar maddeleri dışında diğer boyar maddelerin yapısında azo gruplar bulunur. Azo boyar maddelerin renk şiddeti düşük olup, alifatik gruplar içerir. Geniş bir renk spektrumuna sahiptir. En yaygın kullanılan sentetik boyalar olup, suda çözünürlükleri yüksektir [23].

-Nitro ve Nitrozo Boyar maddeler

Kimyasal yapılarında nitro veya nitrozo grubu ile birlikte elektrodonor grup vardır. Nitro veya nitrozo grubu ile elektrodonor grup birbirlerine orto pozisyonunda bağlanmaktadır.

-Polimetin Boyar maddeleri

Renkli bileşikler içinde büyük bir grubu oluşturan bu boyar maddeler çoğunlukla elektrofotografik film kopya işlemlerinde ışık duyarlayıcısı olarak kullanılır [24].

-Arilmetin Boyar maddeler

$Ar-CH=Ar$ veya $Ar-N=Ar$ formülü ile tanımlanan boyar maddelerdir. CH veya N grubu absorpsiyon sisteminin temel parçası olup, elektrofilik özelliğe sahiptir [23].

2.5.5. Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler

Boyar maddenin hangi yöntem ile elyafı boyadığına bakılarak boyama özelliğine göre sınıflandırma yapılır.

-Asit Boyar maddeler

Yapısında bir veya daha fazla karbonil asit yada sülfonil grup ihtiva eder. Boyar madde anyonu renkli bileşendir [25]. Naylon, ipek, yün ve işlenmiş akriliklerle beraber kağıt, deri, gıda ve kozmetik alanında da kullanılırlar. Başlıca azo, nitro, nitrozo tripfenilmetan, azine gibi boyaları içerir. Çoğunlukla suda çözünebilir özelliğe sahiptir.

-Bazik boyar maddeler

Sentetik olarak üretilmiş ilk boyar maddelerdir. Nadir olarak doğal elyafta kullanılmaktadır. Pozitif yük taşıyıcı olarak azot (N) ve kükürt (S) içerirler. Bazik etkileri sebebiyle anyonik grup içeren liflere bağlanırlar [26]. Suda çözünebilir özellikte olup, çözeltiyi renkli katyonlar verirler. Baz halinde gıda maddelerinin, mumların ve ayakkabı cilalarının renklendirilmesinde kullanılırlar. Tekstil boyacılığında kullanılanlar klorür veya asetat tuzu şeklindedir. Bazik boyarmaddelerin en karakteristik özellikleri parlaklıkları ve renk şiddetleridir. Yün, ipek ve pamuk üzerindeki ışık ve yıkama haslıkları çok düşüktür. Bugün reaktif boyarmaddelerle pamuk üzerinde fevkalade parlak renkler elde edilebildiğinden, bazik boyarmaddeler pamuk boyacılığında önemini kaybetmiştir [27].

-Direkt Boyar maddeler

Direkt boyarmaddeler suda çözünen bileşiklerdir. Selülozik elyafı, nötral veya ortamda, sodyum klorür veya Glauber tuzu gibi bir elektrolit varlığında, kaynama sıcaklığında boyarlar. Çözünürlük çoğunlukla molekülde bulunan sülfon veya karboksil gruplar ile sağlanır. Bu gruplar boyar maddeye anyonik özellik kazandırır [27]. Direkt boyar maddeler yapı olarak azoik boyar madde sınıfındadır. Bu boyalar selülozik elyafa direkt bağlanabilir özelliktedir. Selüloz kökenli elyafın boyanmasında yaygın olarak kullanılır. Boyama uygulaması basit ve ucuzdur. İşlem sırasında elyafı yıpranmaya sebep olmaz [28].

-Mordan Boyar Maddeler

Bu tip boyar maddeler, doğal ve sentetik birçok boyar maddeyi içerir. Nötral halde olup, bakır, krom, kalay, demir ve alüminyum gibi ağır metallerle kompleks oluştururlar. Boyanacak materyal, bir mordan (metal tuzu) ile muamele edilerek boyama yapılır. Aynı boyar madde ile farklı mordanlar kullanılarak farklı renkler elde edilir [29]. Hayvansal ve bitkisel liflerin boyanmasında kullanılır.

-Reaktif Boyar Maddeler

Elyaf ile kovalent bağ oluşturmak üzere reaksiyon veren boyar maddelerdir. Kromofor grup taşıyan renkli grup yanında boyamadan sorumlu reaktif grup ve moleküle çözünürlük sağlayan grup içerirler [30]. Reaktif grup, molekülün renkli kısmına bağlanır. Selülozik elyaf, ipek, yün, poliamid boyamada kullanılır. Bir reaktif boyar madde azo-diazo, metal-azo kompleks, antrakinon, Cu/Ni-Fitalosiyenin, Trifendioksazin ya da Cu-Formazine gruplarından birine sahip olmalıdır.

-Küpe Boyar maddeler

Moleküllerinde en az iki oksijen atomu ihtiva eden boyar maddelerdir. İri, ince ve çok ince toz halinde bulunabilirler. Tek olarak suda çözünmezler, ancak sodyum hidroksit veya sodyum hidrosülfid gibi indirgenler yardımıyla suda çözünebilen bileşiklerine dönüşürler. Daha çok selülozik kısmen de protein elyafının boyanmasında kullanılır. Işığa, yıkamaya, sürtünmeye karşı dirençleri oldukça yüksektir [1]. Alkali ortamda bir indirgenle muamele edildiklerinde bu oksijenler, kolaylıkla fenolat şekline dönüşerek molekülün suda çözünmesini sağlarlar [27]. Küpe boyar maddelerin renkleri reaktif ve substantiflere göre oldukça donuktur. Bununla birlikte, çok adımlı proses ve çok sayıda kimyasal madde gerektirirler. Uygulama metotlarının pahalı olması sebebiyle yaygın kullanıma sahip değildir.

-Sülfür Boyar maddeler

Genellikle koyu mavi, siyah, kahverengi gibi koyu renkleri kullanılır. Nitro ve amino grupları ihtiva eden amino bileşiklerin sülfür ya da sodyum sülfid ile yüksek sıcaklıkta tepkimesi ile oluşurlar [31].

-Dispers Boyar maddeler

Suda çözünmeyen boyalar olup; genellikle polyester, asetat ve diğer sentetik uygulamalarında kullanılırlar. Boyama süresince boyanın büyük bir kısmı süspansiyon içerisindedir.

2.6. Atık Sularda Renk Parametresi

Günümüzde, endüstriyel atık sularının arıtımında “renk” parametresi en çok dikkat çeken unsurlardan biri haline gelmiştir. Daralan deşarj limitleri ile arıtılan suların geri kazanım ihtiyacı renklilik giderimi gereğini ön plana çıkarmıştır.

Tekstil endüstrisinde boyama, yıkama ve durulama işlemlerinden kaynaklanan atık sular, yüksek konsantrasyonda çözünmüş madde ihtiva etmeleri ve kompleks, polar yapıdaki reaktif boyalar içermeleri sebebiyle yoğun renge sahiptir [32].

Tekstil endüstrisinde boyama ile açığa çıkan renkli atık sular çevre sağlığı açısından ciddi önem teşkil etmektedir. Tekstil endüstrisi atık sularında boyar maddenin sayısal değeri çeşitli ölçüm yöntemleri ile belirlenen renk parametresi ile ifade edilmektedir. Renk parametresi, suyun bulanıklığı giderildikten sonraki gerçek renktir. Santrifüj ya da filtrasyon yapılmaksızın orijinal numunede beliren renk ise görünür renktir. Görünür renk, gerçek renkten farklı olup; aynı zamanda askıda katı maddelerin rengini de içermektedir [33]. Absorplanan dalga boyuna göre yansıtılan renkler Çizelge 2.6.1’de verilmiştir [34].

Çizelge 2.6.1. Adsorblanan ve yansıtılan dalga boyuna göre renk oluşumu

Dalga boyu (nm)	Adsorbe edilen renk	Komplementer renk
400-435	Menekşe	Sarı-Yeşil
435-480	Mavi	Sarı
480-490	Yeşil-Mavi	Oranj
490-500	Mavi-Yeşil	Kırmızı
500-560	Yeşil	Mor
560-580	Sarı-Yeşil	Menekşe
580-595	Sarı	Mavi
595-605	Oranj	Yeşil-Mavi
605-700	Kırmızı	Mavi-Yeşil

Boyar madde moleküllerine, boyanan madde türüne ve boyama prosesi özelliğine göre çeşitli katkı maddeleri ilave edilmektedir. İlave edilen katkı maddelerinin birden çok aromatik

halka ihtiva etmeleri ve çift bağ taşımaları biyolojik ayrışabilirliklerini zorlaştırmaktadır. Dayanıklı ve kalıcı kimyasallar olup, toksik özellikleri ile kanserojendirler [35].

2.6.1. Renk Ölçüm Metotları

Sularda renk tayini, spektrofotometre, kolorimetre gibi renk ölçüm cihazları ile enstrümental olarak ya da görsel karşılaştırma metodu uygulanarak gerçekleştirilir. Renk ölçümü yapılmadan önce filtrasyon veya santrijüfleme yapılarak su numunesinin bulanıklığı giderilmelidir.

2.6.1.1. Spektrofotometrik Metot

Spektrofotometri yardımıyla renk ölçümü, absorbans ve ya transmittans değeri belirlenerek yapılır. Spektrofotometre yardımıyla absorplama miktarı tespit edilir ve renklilik miktarı hassas bir şekilde belirlenir [36].

2.6.1.2. Tristumulus Filtre Metodu

Filtre fotometresi içindeki fotoelektrik pil ve özel ışık kaynağı ile donatılmış üç adet tristumulus filtresi, genel kontrol amaçlarına uygun renk verileri oluşturmak için kullanılır. Çözeltilerden geçen tristumulus ışığının her üç filtre için belirlenir. Elde edilen iletkenlik değeri trikromatik sabitlere ve renk karakteristiği değerine dönüştürülür. Bu yöntem içme sularına, yüzeysel sulara, evsel ve endüstriyel atık sulara uygulanabilir [37].

2.6.1.3. Görsel Karşılaştırma Metodu

Görsel karşılaştırma metodunda renk, numunenin bilinen derişimlerdeki standart çözeltileri ile renk karşılaştırması yapılarak tespit edilir. Karşılaştırma işlemi, özel olarak tasarlanmış renkli cam diskler ile yapılır. Hazen metodu standart bir metottur. 1 mg/L platin ile üretilen renk, standart birim olarak kabul edilir. Uygun tonu elde etmek için kobalt klorür eklenir. Bu metot, içilebilir sular ile doğal maddelerin oluşturduğu rengi içeren sularda yapılan renk ölçümleri için uygundur. Aşırı renkli ve endüstriyel atık sularda uygulanabilir bir yöntem değildir [36].

2.7. Tekstil Endüstrisi Atık Suları Arıtım Yöntemleri

Tekstil endüstrisi, ülkemizde hızla gelişen sanayi kollarından biridir. Bununla birlikte tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeler, deşarj olduğu ortamlarda önemli çevresel sorunlara yol açmaktadır. Tekstil endüstrisi atık suları, içerdiği kirletici parametrelerin çeşitliliği sebebiyle tanımlanması zor ve çevresel etkisi yüksek atık su sınıfındadır. Bu atık suları, diğerlerinden ayıran en önemli özellik renk parametresidir. Yoğun miktarda renk ve toksidite içeren bu atık suların arıtımı su kalitesi ve canlı sağlığını doğrudan etkilemektedir. Bu atık sular, bırakıldığı su ortamında ışık geçirgenliğinin azalmasına neden olarak fotosentetik reaksiyonu da olumsuz etkilemektedir.

Tekstil endüstrisinden çıkan atık sular, yüksek BOİ ve KOİ değerlerinde, yoğun renkli ve askıda katı madde içeriğinin fazla olduğu sulardır. Tekstil endüstrisi atık suları çeşitli kimyasal, fiziksel ve biyolojik kirletici parametreleri içermektedir. Organik, inorganik bileşenler, yağlar, fenoller, çözünmüş tuzlar, sertlik, ph başlıca kimyasal kirletici parametrelerdir. Tekstil atık suları, sıcaklık, koku, renk, radyoaktivite, köpük, çözünmüş oksijen gibi çeşitli fiziksel kirletici parametreler ile patojenik bakteriler ve BOİ gibi de biyolojik kirleticiler içerebilmektedir. Tekstil atık sularının tipik özellikleri Çizelge 2.7.1'de verilmiştir [38].

Çizelge 2.7.1. Tekstil endüstrisi atık sularının tipik özellikleri

Kirlilik	Değer	AKŞDY*	Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği
pH	2-10	6,5-10	6-9
Sıcaklık, C	30-80	40	-
KOİ, mg/L	50-5000	800	200-250
BOİ, mg/L	200-300	350	-
TAKM, mg/L	50-500	350	120-160
Toplam fosfor, mg/L	0,3-15	10	-
Toplam krom, mg/L	0,2-0,5	1-2	2-1
Renk, mg/L	>300	-	-

*AKŞDY: Atık Suların Kanalizasyon Şebekesine Deşarjı Yönetmeliği

Atık suların arıtımında yaygın olan klasik arıtma yöntemi ve ileri arıtım yöntemleri kullanılmaktadır. Klasik arıtmada fiziksel ve biyolojik arıtım uygulanmakta olup, atıklar istenilen ölçüde bertaraf edilememekte, ancak farklı bir forma dönüştürülebilmektedir [39]. İleri arıtım proseslerinde ise; kalıcı, toksik ve biyolojik olarak bozunamayan bileşikler, hidroksiller aracılığıyla farklı ara ürünlere ve son ürünlere oksidize edilmektedir [40]. Boyar madde içeren atık suların arıtımında kullanılan teknolojiler Çizelge 2.7.2'de özetlenmiştir [41].

Çizelge 2.7.2. Boyar madde içeren atık suların arıtımında kullanılan teknolojiler

Proses	Arıtma Tipi	Uygulama	Performans
Fenton Prosesi	Ön Arıtma	Güney Afrika'da büyük ölçekli tesisler	Yüksek renk giderimi, ilk yatırım ve işletme maliyetleri az
Ftolasyon	Ön Arıtma	Laboratuvar ölçek	%90 renk giderimi, %40 KOİ giderimi
Elektroliz	Ön Arıtma	Pilot ölçek	Yüksek renk giderimi, ucuz işletim
Membran	İleri Arıtma-İkinci Kademe	Güney Afrika'da yaygın	Yüksek performans, Kimyasal madde ve su geri kazanımı
Aktif Çamur	İkinci Kademe	Yaygın	KOİ ve azot giderimi
Biyofilm Reaktörler	İkinci Kademe	Çin'de pilot tesisler	Yüksek renk giderimi ve KOİ giderimi
Ozon	İleri Arıtma	Büyük ölçekli tesisler	Çok iyi renk giderimi ve su geri kazanımı
Fotokataliz	İleri Arıtma	Pilot ölçek	Renk giderimi ve toksik madde giderimi
Anaerobik-Aerobik	İkinci Kademe	Çok az tesis	İyi derecede KOİ, renk ve toksik madde giderimi

Biyolojik arıtım metotları uygulaması ucuz ve basit olmasına karşın, tekstil boyar maddeleri, kompleks yapıları sebebiyle biyolojik parçalanmaya elverişli değildir. Bununla birlikte biyolojik yöntemlerde aktif çamur giderimi yetersizdir. Kimyasal koagülasyon ve adsorpsiyon yöntemlerinde ise kirleticiler bir fazdan diğer faza geçmektedir. Proses sonucu oluşan çamur ve atıkların giderilmesi için ileri bir arıtım ihtiyacı bulunmaktadır. Bu nedenle

boya moleküllerinin tam parçalanmasına olanak sağlayan yeni arıtma teknolojileri arayışı doğmuştur. İleri oksidasyon prosesleri yirmi yıldan uzun süredir başarı ile uygulanmakta olup, klasik yöntemlere nazaran çok daha hızlı gerçekleşmektedir. İleri oksidasyon prosesleri fenton, fenton-benzeri, foto-fenton, ozon türleri ile homojen ve heterojen fotokatalizörlü oksidasyon proseslerini kapsamaktadır. İleri oksidasyon prosesleri KOİ ve toksik organik kirleticilerin gideriminde etkili sonuçlar sağlamaktadır.

2.7.1. Biyolojik Arıtım

Organik kirleticiler içeren evsel ve endüstriyel atık sularda uygulanır. Biyolojik arıtım, endüstriyel proseslerden alıcı sistemlere transfer olan organik maddeler için en önemli giderim prosesidir [23]. Atık sudaki organik maddeler, organizmalar tarafından besin ve enerji kaynağı olarak kullanılır. Mikroorganizmaların yaşamalarına etkiyen başlıca faktörler; ph, sıcaklık, gerekli besi maddeleri ile eser elementlerin bulunması, yeterli oksijen varlığı ve uygun karıştırma [18]. Organizmaların oksijen kullanımına göre biyolojik arıtım, aerobik ve anaerobik olarak ikiye ayrılır.

Tekstil endüstrisi atık suları, pH değişimlerine duyarlılığı yüksek olan konvansiyonel biyolojik arıtma tesislerinde önemli zorluklara sebep olmaktadır. Konvansiyonel aktif çamur sistemlerinde, tekstil endüstrisindeki birçok boya bileşiği biyolojik olarak zor indirgenemekte ya da hiç bozunmamaktadır [42].

Tekstil endüstrisinde çoğunlukla kullanılan azo boyar maddeler, genellikle aerobik parçalanmaya karşı dirençlidir. Atık sudaki bazik, direkt ve azo boya atıkları biyolojik olarak indirgenememekte ancak bir kısım adsorbe edilerek ortamdan uzaklaştırılmaktadır [43]. Anaerobik giderimde ise, azo boyar maddeler renksiz ancak potansiyel olarak tehlikeli aromatik aminlere dönüşmektedir.

Tekstil atık sularının aerobik yöntemlerle arıtılması, aktif çamur üretimi, enerji ihtiyacı ve renk gideriminde yetersiz kalmaktadır.

2.7.2. Fiziksel Arıtım

2.7.2.1. Adsorpsiyon Yöntemi

Adsorpsiyon prosesi, tekstil endüstrisinde atık su renk giderimi için oldukça etkili bir metottür. Aktif karbon kökenli çeşitli materyallerin yüksek sıcaklıklarda oksitleyici gazlarla karbona yüksek por yapısı kazandırılması ile elde edilir. Adsorban olarak çoğunlukla aktif karbon kullanılmakla birlikte, silikajel, aktif kömür, boksit, selüloz türevleri, odun külü ve zeolit

gibi kolay elde edilen ve ucuz malzemeler de kullanılmaktadır. Ancak ilk yatırım maliyeti ve periyodik yenilenme gereği dikkate alındığında, işletme maliyeti yüksek olan bir proses haline dönüşmektedir [32].

Adsorpsiyon tekstil atık sularında renk giderimi amacıyla yaygın olarak kullanılsa da uygulamanın getirdiği bir takım olumsuzluklar mevcuttur. Kullanılmış adsorbanların endüstriyel atık içeriğinden tasfiyesi pahalı olmaktadır [27].

Fiziksel adsorpsiyon proseslerinde adsorplanmış moleküller adsorbent yüzeye Van der Waals kuvvetleri ile bağlıdır. Adsorbent ve çözünen arasındaki çekim kuvveti, çözücü ve çözünen arasındaki çekim kuvvetinden fazla olduğundan, çözünen adsorbent yüzeyine adsorplanmaktadır. Adsorpsiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi düşük olduğundan düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilmektedir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte bu adsorpsiyon türünde adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Adsorbentin tersinir olması ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilmesinden kaynaklı olarak endüstrilerde sıkça kullanım alanı bulmaktadır.

Kimyasal adsorpsiyon prosesinde ise adsorbatlar, adsorbent yüzeyine kovalent bağ ile tutunur. Bu nedenle reaksiyon tek yönlüdür ve adsorpsiyon sırasında kullanılan adsorbent ve adsorbanın çözelti içinden geri kazanımı mümkün değildir [44].

2.7.2.2. Membran Yöntemi

Boyama esnasında elyafa geçemeyen boyar maddelerin ve suyun geri kazanımı amacıyla membran prosesler tercih edilmektedir. Membran yönteminde arıtılmış su akımı ve konsantre akım olmak üzere iki çıkış akımı bulunmaktadır. Arıtılmış su tekrar kullanılabilen iken, konsantre akıma, kirletici konsantrasyonuna bağlı olarak ileri arıtma uygulanmakta ya da alıcı ortama deşarjı sağlanmaktadır. Boyar madde giderimi için boyar madde sınıfına ve istenen çıkış akımı kalitesine göre uygulanacak teknoloji değişmektedir [45].

Membran kullanılarak uygulanan başlıca ayırma yöntemleri; mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ters osmoz ve elektrodiyalizdir. Bu teknolojiler 1980'lerde Amerika'da kullanılmaya başlanmıştır [27]. Ters osmoz ve ultrafiltrasyon prosesinde çapraz akış filtrasyon tekniği uygulanmaktadır. Ters osmoz membranları %90'ın üzerinde verim göstermektedir. Membran sistemler, sıcaklık değişimlerine, beklenmedik bir kimyasal etkiye ve mikrobiyal aktivitelere karşı dirençlidir. Ancak ayırma işleminden sonra kalan konsantre atığın bertarafı, membranın tıkanma olasılığı, yenilenme gereği gibi dezavantajları bulunmaktadır [46].

Membran seçiminin iyi yapılması, ön filtrasyon uygulaması ve düzenli temizleme ile membranın tıkanma riski azaltılabilmektedir. Bu sistemin sanayide uygulanabilir olması için membran sisteminin ve membranda biriken maddenin arıtımı birlikte gerçekleştirilmelidir [47].

2.7.2.3. İyon Değişimi Yöntemi

İyon değişimi ile arıtım işleminde, atık su, uygun değişim kısımları doygunluğa erişinceye kadar iyon değiştirici reçine üzerinden geçirilir. Hem anyonik hem katyonik boyar madde içeren atık sularda boyar madde giderimi için elverişli bir yöntemdir. Rejenerasyon esnasında adsorban kaybı olmaması ve suda çözünen boyaların uzaklaştırılabilmesi yöntemin avantajlarından. Buna karşın, organik çözücülerin yüksek maliyeti ve dispers boyalarda etkili sonuç verememesi sebebiyle yaygın kullanıma sahip değildir [47].

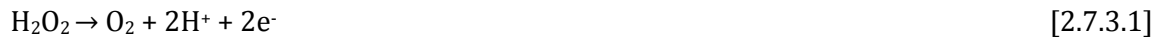
2.7.3. Kimyasal Yöntemler

Tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında yaygın olarak kimyasal yöntemler tercih edilmektedir. Başlıca kullanılan kimyasal arıtım yöntemleri; oksidasyon ile koagülasyon ve flokülasyon arıtımıdır [39].

2.7.3.1. Kimyasal Oksidasyon

Kimyasal maddeler arasındaki elektron transferine dayanır. Bir kimyasal oksidant yardımı ile tehlikeli bileşiklerin tehlikesiz ya da daha az tehlikeli bileşiklere dönüştürülmesi işlemidir. Oksidasyon ile su içerisinde bulunan boyar madde oksitlenerek kararsız son ürüne dönüştürülmektedir. Bu sayede boyar maddenin kromofor gruplarındaki konjuge bağ sistemleri parçalanarak renk veremez duruma getirilmekte ve renk giderimi sağlanmaktadır [32].

Atık sularda boyar madde giderimi için yaygın olarak hidrojenperoksit, ozon, klor gibi oksidantlar tercih edilmektedir. H_2O_2 kuvvetli bir oksitleyici olup, hidroksil radikallerin oluşumunu sağlar. Suda %100 çözünen bir yapıda olup, toksik etkili bileşikler üretmez. Çeşitli organik ve inorganik kirleticilerin gideriminde oldukça etkilidir. Foto fentona uygun olup, UV ışını ile ortamda radikal oksijenlerin oluşmasına olanak tanır [48]. Hidrojen peroksitin asit ortamındaki reaksiyonu aşağıdaki gibidir:



H_2O_2 , geçiş metal tuzları, ozon ya da UV ışını varlığında ise hidroksil radikallerini oluşturur.



Ozon ile oksidasyon yöntemi de tekstil atık sularının arıtımı için uygulanan bir diğer metottür. Hidroksil radikalinden daha zayıf ve seçici olması sebebiyle ozon, yaygın kullanılan oksidantlardandır [49]. Ozonlama yöntemi ile suda çözünmeyen dispers boyalar dışındaki

boyaların rengi giderilebilir. Genellikle organik maddesi uzaklaştırılmış suların geri kazanımında, renk standardının sağlanması amacıyla kullanılır. Biyolojik arıtıma dirençli bileşiklerin oksitlenmesinde de yardımcıdır [34]. Ozon oksidasyon reaksiyonu Eşitlik 2.7.3.5' de verildiği gibi gerçekleşir.



Ozonlama ile KOİ azalır ve BOİ artar. Tekstil boyar maddeleri kükürt, klorür gibi parçalanma sonucu yüksek toksik etki yaratan bileşenler içermektedir. Ozonlama yarı ömrü kısa olduğundan dolayı, sürekli tekrarlanması gereken ve yüksek maliyet oluşturan bir yöntemdir.

Klor ise, boyar madde moleküllerinin amino gruplarına etki ederek azo bağının kırılmasını sağlar. Klor konsantrasyonu arttıkça renk giderimi gerçekleşir [50]. Dezenfektan ve yükseltgen bir madde olan klor, organik maddeleri oksitleyerek genellikle kanserojen etki gösteren klorlu organik maddeler oluşturur [51]. Klor oksidasyonu, birçok boyar maddenin renk gideriminde etkili olsa da %100 renk giderimi için yeterli değildir.

2.7.3.2. Koagülasyon ve Flokülasyon

Suda çözünmeyen kolloidal maddelere alüminyum ve demir tuzları gibi koagülantlar ilave edilerek çökebilir floklar oluşturulur. Oluşan flokların hava kabarcıkları sebebiyle yüzeyde toplanması flotasyon işlemidir. Koagülasyon sırasında kolloidal taneciklerin çevresindeki elektriksel çift tabakanın nötralizasyonu, kolloidlerin birbirleri ile çarpışmasına sebep olur. Bu sayede daha büyük çökebilir floklar oluşur. Flokülasyon ile stabilliği bozulmuş kolloidler tekrar bir araya getirilerek yumaklar teşkili ve büyütülmesi sağlanır [1].

Atık sulardaki askıda taneciklerin temizlenmesi için uygulanan bir yöntemdir. Herhangi bir sıvı içerisinde çökmeden askıda duran veya çok yavaş çökerek bulanıklığa neden olan ince boyutlu katı tanecikler, katkı maddesi yardımıyla bir araya getirilerek hızla çöktürülür [52]. Atık suya eklenen kimyasal maddeler yardımı ile floklaşma ve çökeltme sağlanır, çözünmüş maddeler ve kolloidler giderilir. Renk giderimi ve su geri kazanımı için uygun olmasına karşın, oluşturduğu çamurun arıtımı sebebiyle işletme masraflarının fazla olması yöntemin dezavantajıdır.

2.7.3.3. Elektroliz

Tekstil atık sularından renk, KOİ, askıda katı madde ve ağır metallerin giderilmesinde uygulanmaktadır. Yük, elektrot ile iletken sıvı içerisindeki reaktif türler arasında ara yüzeyde

transfer olur. Katotta, yük tepkimeye giren türlere geçerek, yükseltgenme durumunda azalmaya sebep olur. Anotta ise yük, reaktif türlerden elektroda geçerek yükseltgenme durumunu artırır. Yükseltgenme durumundaki değişimler türlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinde değişikliğe neden olur. Elektroliz sonucu tehlikeli bileşikler oluşma olasılığı yöntemin dezavantajıdır [50].

2.7.4. İleri Oksidasyon Prosesleri

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerin çeşitliliği tek tip arıtım yöntemi belirlemeyi zorlaştırmaktadır. Atık su içeriğindeki yüksek KOİ, düşük BOİ ve yüksek renk değerleri klasik arıtım yöntemleri ile yeterince giderilememektedir. Bu nedenle son yıllarda, organik maddelerin hızlı ve seçici olarak oksitlenmesine olanak tanıyan ileri oksidasyon prosesleri atık su arıtım yöntemleri içerisinde önem kazanmıştır.

İleri oksidasyon prosesi, biyolojik olarak ayrışamayan, toksik ve kalıcı bileşiklerin hidroksil ve diğer radikaller aracılığıyla çeşitli ara ürünlere ve atıl son ürüne oksidize edilmesi ile gerçekleşir. Atık suyun toksisitesinin azaltılması ve biyolojik arıtılabilirliğin sağlanması yöntemin belirgin özelliklerindedir. Bunun yanı sıra, hemen hemen tüm atık su tipleri için etkili ve hızlı renk giderimi sağlamaktadır. Ancak oksidanın seçici olması, pH, sıcaklık, reaksiyon süresi gibi parametrelerin kontrolü gerekliliği ve işletme maliyeti gibi dezavantajları da bulunmaktadır [53].

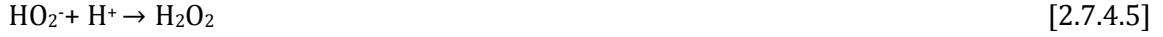
İleri oksidasyon prosesleri genellikle ortamın sıcaklığı ve basıncında kuvvetlidir. Bu sebeple az seçici ve kısa elektrofilik karakterde bir oksidan olan hidroksil radikali üretimi ve kullanımını gerektirir [54].

Atık sularda oksidasyon; oksijen, hidrojen peroksit, ozon, sodyum hipoklorit gibi oksitleyici kimyasallarla kirleticinin daha oksijenli bir forma getirilmesi işlemidir. Birçok ileri oksidasyon tekniği olmasına karşın ticarileşmiş olarak en yaygınları UV ışımaya, ozonlama, fenton, foto-fenton oksidasyonlarıdır. Hidrojen peroksit/UV, ozon/UV, ozon /hidrojen peroksit/UV ve foto fenton prosesleri homojen ileri oksidasyon prosesleridir.

2.7.4.1. UV Oksidasyon Yöntemi

Hidrojen peroksit ve ozon içeren klasik oksidantlar UV ile fotokimyasal ayrışmaya uğrayarak hidroksil radikalleri üretir. UV etkisi çözülmüş oksijen ile O_2^- iyonu oluşumuna dayanmaktadır. Hidrojen peroksit UV ile önemli oksitleyici etkiye sahiptir. Reaksiyon mekanizması, Eşitlik 2.7.4.1-2.7.4.5 ile verilmiştir [55].





2.7.4.2. H₂O₂/UV Oksidasyon Yöntemi

Foto kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi için ışık ve ışıkla radikal oluşturacak madde gerekmektedir. H₂O₂ boyar madde gideriminde tek başına yeterli değildir ancak metal iyonu, ozon veya UV ile aktive edilerek hidroksil radikalleri üreten sistemler renk gideriminde etkili olmaktadır. Bu yöntemde boyar madde hidrojen peroksit varlığında UV ışığı ile CO₂ ve O₂'ye dönüştürülmektedir. Yüksek konsantrasyonda hidroksil radikallerin oluşumu ile parçalanma meydana gelmektedir [2]. H₂O₂/UV prosesi mekanizması Eşitlik 2.7.4.6 ile verilmiştir.



Boyar madde giderim hızı, UV ışını şiddetine, pH'a ve boyar madde yapısına bağlıdır. Tekstil boyar maddelerin renk giderimi için uygulanabilir bir yöntem olmasına karşın geleneksel arıtım yöntemlerine kıyasla elektrik enerjisi ve H₂O₂ tüketimi dikkate alındığında nispeten daha pahalı bir tekniktir [56].

2.7.4.3. O₃ /UV Oksidasyon Yöntemi

UV ışını ile ozon beslemesi, ozon moleküllerinin aktivasyonunu sağlamakta ve ozonun oksitleyici etkisinde artışa sebep olmaktadır. Reaksiyon mekanizması Eşitlik 2.7.4.7-2.4.7.8 ile verilmiştir.



O₃ /UV yöntemi tekstil atık sularının arıtılmasında, boyar maddelerin parçalanması ile renk giderimine ve organik kirliliklerin bertarafına olanak tanır [39]. H₂O₂ fotolizinin yavaş olması ve ozon ile UV ışınının yüksek üretim maliyetleri yöntemin dezavantajlarıdır.

2.7.4.4. O₃ / H₂O₂/UV Oksidasyon Yöntemi

Ozon/UV prosesine hidrojen peroksit ilavesi ile ozonun ayrışması hızlandırılarak hidroksil oluşum oranı artırılır. Proses sırasında meydana gelen hidroksil radikalleri ile organik kirlenimler fotookside ve mineralize olur. Proses mekanizması Eşitlik 2.7.4.9 ile verilmiştir.



Kirleticilerin direkt fotolizi temel parametre değil ise, O_3/ H_2O_2 foto oksidasyon prosesine alternatif olabilir. UV/ O_3 ve H_2O_2 sistemlerinin işletim maliyetleri atık su akış hızı, kontaminant varlığı ve ihtiyaç duyulan renk giderim derecesine göre değişiklik göstermektedir [57].

2.8. Fenton Oksidasyonu

H.J.H Fenton tarafından 1890 yılında keşfedilmiştir. Asidik ortamda Fe^{2+} ve H_2O_2 arasında gerçekleşen homojen katalitik bir oksidasyon prosesidir. Çoğu organik bileşiği parçalayabilme özelliği sayesinde yaygın kullanıma sahiptir [58].

Tekstil atık sularının arıtımında kullanılan konvansiyonel yöntemler, organik madde giderimi açısından genellikle başarılı olsa da renk ve toksisite gideriminde oldukça yetersiz kalmaktadır [59]. Organik maddelerin hidroksil radikali ile oksidatif arıtımına dayanan ileri oksidasyon prosesleri, arıtmaya dirençli bileşenlerin ön arıtımı için en etkili yöntemlerdendir [60]. Fenton prosesi ise, ileri oksidasyon prosesleri içerisinde teknik uygulanabilirliği kolay ve ekonomik oluşu sebebi ile tercih edilen arıtım yöntemidir. Fenton oksidasyonu ile tekstil atık sularının rengi tamamen giderilebilmekte, KOİ ve TOK değerleri ise kısmen giderilebilmektedir [61].

Fe^{2+} ve H_2O_2 iyonları asidik koşullar altında, aşırı demir iyonu varlığında organik madde ihtiva eden sulu bir sisteme hidrojen peroksit muamelesi ile redoks tepkimelerini oluşturur. Demir(II) iyonu hidrojen peroksitin ayrışmasını başlatarak, hidroksi radikalleri oluşturur. Eşitlik 2.8.2. ile gösterilmiştir.



Oluşan ferrik iyonlar H_2O_2 'i kataliz ederek su ve oksijene ayrıştırır. Fe^{3+} iyonunun hidrojen peroksit ile reaksiyonu "fenton benzeri proses" olarak adlandırılmaktadır.



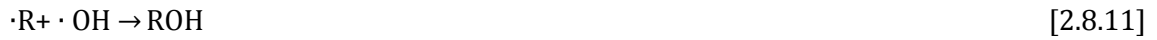
Hidrojen peroksitin başlangıç bozunma hızı ve organik kirleticinin oksitlenme hızı Fe^{3+}/H_2O_2 kullanıldığında Fe^{2+}/H_2O_2 kullanıldığındaki ilk hızlara göre daha yavaştır. Bunun sebebi, ferrik iyonunun reaktivitesinin hidrojen peroksite kıyasla daha düşük olmasıdır. Fenton-benzeri

reaksiyonun ilk aşamasında oluşan hidroperoksil radikali ($\text{HO}_2\cdot$) organik maddenin oksitlenmesi açısından daha yavaş ve seçicidir. Ancak reaksiyonun sonunda elde edilen oksitleme hızı ve verimi her ikisi için de aynıdır [62]. Demir bazlı ileri oksidasyon proseslerinde ferrik iyonu ile hidrojen peroksit arasındaki görece yavaş katalitik reaksiyonlar, hız sınırlayıcı basamak olarak görülmektedir. Fenton reaksiyonu ile pek çok kirleticinin oksidasyonu aynı zamanda Fenton-benzeri prosesi olarak incelenmektedir. Diğer bir deyişle, Fenton prosesinde aşırı H_2O_2 kullanıldığında Fenton-benzeri proses oluşmaktadır. Benzer şekilde Fenton-benzeri prosesi optimum pH değeri 2.8-3 olmak üzere asidik koşullarda etkilidir. Fenton-benzeri prosesin en belirgin dezavantajı, fenton prosesinde olduğu gibi, pH aralığı sınırlayıcı faktörü ve reaksiyon sonunda aşırı çamur oluşturmalarıdır.

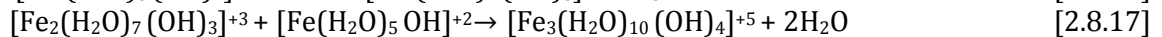
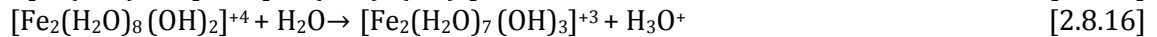
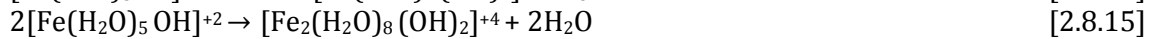
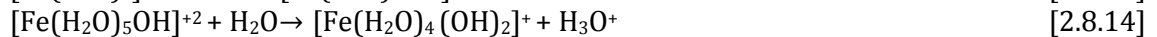
Fenton benzeri proses ile açığa çıkan hidroksil radikaller protonları çıkararak organikleri okside etmekte ve çok iyi reaktifler olan organik radikaller üretilmektedir. Organik serbest radikaller, Fe(III) ile okside edilebilirken, Fe(II) ile indirgenebilir ya da dimerize edilebilir.



Oluşan OH^- radikali RH gibi doymamış boya molekülünü parçalayarak boyar maddenin kromofor ve kromojen yapılarına etki etmekte ve bu sayede renk giderimini sağlamaktadır. Eşitlik 2.8.11 ve 2.8.12'de reaksiyon mekanizması gösterilmiştir.



Yukarıdaki reaksiyonları takiben Fe^{2+} iyonları suya verildiğinde H_2O_2 ile tepkimeye girerek ferrik hidroksi kompleksler oluşturur ve aşağıda verilen pıhtılaştırma tepkimeleri meydana gelir [31].



Fenton oksidasyon prosesi; reaktif, direkt, bazik, asit ve dispers boya tipleri içerebilen tekstil atık sularından, renk ve KOİ giderimi için uygulanan etkili bir yöntemdir. Fenton prosesinin avantajları aşağıda verilmiştir:

- Toksik ve dayanıklı bileşiklerin giderimine olanak tanımaktadır.
- İlk yatırım maliyeti düşüktür.

- Kolay uygulanabilen bir prosestir.
- Düşük çıkış KOİ değerine sahiptir.
- Biyolojik arıtılabilirliği artırmaktadır.

Yöntemin dezavantajları ise; ilave kimyasal madde ihtiyacı doğurması, korozyon problemi, çamur oluşumu ve reaksiyon şartlarının sürdürülebilirliğinin sağlanması olarak sıralanabilir [32].

2.8.1. Fenton Oksidasyonuna Etki Eden Faktörler

pH, sıcaklık, demir ve hidrojen peroksit konsantrasyonu ile atık suda bulunan organik ve inorganik kirleticilerin miktarı fenton oksidasyonunun arıtım verimliliğine etki etmektedir.

2.8.1.1. Fenton Oksidasyonuna pH Etkisi

Redoks sistemi ve renk giderimi asidik koşullarda daha iyidir. Tekstil atık sularının arıtımında pH, boyar maddenin oksidasyon mekanizmasına direkt etki eder. Hidrojen peroksit ve demir(II) iyonları pH değerinin 3,5'tan düşük olduğu ortamlarda daha karardır. pH değeri 4'ün üzerine çıktığında demir(II) iyonları kolayca demir hidroksit kompleksleri üretmeye meyilli demir iyonları oluşturmaktadır. Yüksek pH değerlerinde hidrojen peroksit, oksitleme yeteneği azaldığı için kararsız forma geçer. Bu durum potansiyel tehlike arz etmektedir. Hidrojen peroksit ve demir(II) iyonlarının kararsızlığı, redoks sistemine ve renk giderimine doğrudan etki etmektedir. Fenton prosesi ile yapılan çalışmalarda optimum pH değeri yaygın olarak 2-4 aralığı olarak değerlendirilmektedir [63].

2.8.1.2. Fenton Oksidasyonuna Sıcaklık Etkisi

Sıcaklık artışı fenton oksidasyon reaksiyonu üzerinde hızlandırıcı etki yapmaktadır. Sıcaklık 20 °C nin altına düştüğünde boyar maddenin renk giderim veriminde belirgin bir azalma meydana gelmektedir. Sıcaklık 40-50°Cnin üzerine çıktığında ise, hidrojen peroksitin su ve oksijene parçalanması artmaktadır. Bu durum oksidasyonun verimliliğini azaltarak proseste ayrıca bir soğutma işlemine ihtiyaç doğurmaktadır [64].

2.8.1.3. Fenton Oksidasyonuna Demir Konsantrasyonunun Etkisi

Fenton prosesinde demir(II) iyonu konsantrasyonu reaksiyon kinetiğine etki etmektedir. Demir konsantrasyonunun artışı, parçalanma hızı artırarak redoks reaksiyonlarının

tamamlanmasına ve koagülasyona sebep olmaktadır [35]. Demir konsantrasyonu belirli bir değere ulaştıktan sonra ilave edilen demir iyonları proses verimliliğine etki etmeyerek askıda demir oluşmasına sebep olabilmektedir [65].

2.8.1.4 Fenton Oksidasyonuna Hidrojen Peroksit Konsantrasyonunun Etkisi

Hidrojen peroksit, kirleticilerin parçalanma hızına etki etmektedir. Hidrojen peroksit konsantrasyonundaki artış, renk giderim verimini artırır. Aşırı hidrojen peroksit konsantrasyonu ise KOİ değerinde artışa sebep olarak suda kirlilik oluşturur [63].

2.8.1.5. Fenton Oksidasyonuna Kirleticili Konsantrasyonunun Etkisi

Başlangıç boya konsantrasyonunun artması, ortamdaki boya moleküllerinin sayısında artışa neden olmaktadır. Hidrojen peroksit ve demir (II) iyonları konsantrasyonu sabit tutulduğunda, ortamdaki hidroksil radikali sayısı değişmemekte ve degradasyon hızı ile renk giderim miktarında azalmaya sebep olmaktadır. Endüstriyel atık sularda çoğunlukla fenton oksidasyonundan önce seyreltme yapılmaktadır [66].

2.8.1.6. Reaksiyon Süresinin Etkisi

Atık sudaki kirlilik yükü ve organik madde yapısına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Düşük organik içerikli atık sularda 1 saatten az zamanda reaksiyon tamamlanabilirken, yüksek miktarda organik madde ihtiva eden atık sularda reaksiyonun tamamlanması 10-24 saat gibi uzun sürelerde gerçekleşmektedir [67].

2.9. Katalizör Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar

2.9.1. X - ışını Difraktometresi (XRD)

Bir maddenin kristal yapısı incelenirken X ışınlarından yararlanılmaktadır. X ışını difraktometresinde, çok kısa dalga boyuna sahip elektromanyetik dalgalardan meydana gelen X ışınları demeti, numune üzerine gönderilmektedir. Bu sayede, madde içerisinden geçirilen X ışınlarının elektronları arasında etkileşim başlatılır ve etkileşme sonucunda saçılmalar meydana gelmektedir. Kristalin atom düzlemleri arasındaki uzaklık X ışını ile belirlenebilmektedir. XRD yöntemi, atomların geometrik düzeninin tespit edilmesinde kullanılmaktadır.

X ışını demetleri atom yüzeyine Bragg açısı ile gelirken, atom yüzeylerinden yansıyan X ışınları aynı fazda difraksiyon deseni meydana getirmektedir. Difraksiyon deseni için; X

ışınlarının dalga boyu(λ) , atom düzlemleri aralarındaki uzaklık (d) ve X ışınlarının atom düzlemine çarpma açıları (θ) arasında bağıntı olması gerekmektedir. Bu bağıntı Eşitlik 2.9.1' deki gibi açıklanmaktadır;

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad [2.9.1]$$

Bragg kanunu olarak bilinen bu bağıntı, X ışını kırınımı için gerekli olan koşulları ifade etmektedir [61].

2.9.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu, odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde eden bir elektron mikroskobu türüdür. Elektronlar, numunedeki atomlarla etkileşerek numune yüzeyindeki topografi ve kompozisyon hakkında bilgiler içeren farklı sinyaller üretir. Bu sinyaller ilgili dedektörlerce toplanarak bilgisayar ekranına aktarılır ve görüntü elde edilir.

Taramalı elektron mikroskobu; optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 104 Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışımaları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.

Kaplama yüzeylerinin karakterizasyonunda taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılır. Tüm katı malzemelerin mikro ve nano ölçekte yapılarını tayin edebilen ve bu yapıların elementel analizini yapabilen elektron mikroskobu tüm endüstri sektörlerinde farklı tekniklerle üretilen ya da aynı teknikte farklı firmalar tarafından üretilen malzemelerin karşılaştırılmasında kullanılır.

2.9.3. Enerji Yayılımlı X Işını (EDX) Analizi

EDX spektrometresi ile elementel analiz yapılarak farklı fazların kompozisyonunun belirlenir. EDX nokta veya alan analizi; numune yüzeyindeki element dağılımı seçilen alana göre % olarak verir. Yüksek voltajda ve yüksek pA uygulanarak X ışınları konsantrasyonu artırılır,

numunenin 200 nm yüzeyinden soğurma yaparak sonuç verir. Analizi yapılan numuneye göre şartlar değişkenlik gösterir.

EDX mapping; seçilen alandaki elementlerin dağılımını % olarak verir. Numune yüzeyinde belli bir alan seçilerek seçilen alandaki elementlere renk ataması yapılarak alınan görüntünün renkli olarak resmedilmesidir. Yüksek voltajda ve yüksek pA uygulanarak X ışınları konsantrasyonu artırılır, numunenin 200 nm yüzeyinden soğurma yaparak sonuç verir. Analizi yapılan numuneye göre şartlar değişkenlik gösterir.

2.10. Organik Kirleticilerin Fenton Prosesi İle Gideriminin İncelenmesi

Atık sular, yeraltı suları, akarsu, göl ve denizlerde oluşan çevresel kirliliğinin en önemli kaynağıdır. Atık sularda kirlenmeyi oluşturan ve buna bağlı olarak çevre kirliliğine neden olan etmenler; organik maddeler, endüstriyel atıklar, petrol türevleri, yapay tarımsal gübreler, deterjanlar, radyoaktif maddeler, pestisitler, inorganik tuzlar, yapay organik kimyasal maddeler ve atık ısı olarak sınıflandırılabilir.

Son yıllarda; Fenton ve Fenton benzeri prosesleri kapsayan atıksu arıtım yöntemleri oldukça dikkat çekmektedir. Bu proseslerin ortak noktası; farklı reaktör sistemleri için kullanılmalarına rağmen, degradasyon mekanizmalarının oksidasyon ajanı olarak redoks potansiyeli 2.80 eV olan oldukça aktif hidroksil radikallerinin oluşumuna ve onların oksidatif etkisine dayanmasıdır.

Homojen Fenton prosesi olarak adlandırılan, klasik Fenton sistemi; basit bir yöntem oluşu, kısa reaksiyon süresi gerektirmesi, geleneksel ekipmanların kullanılabilirliği ve ortam sıcaklık ve basıncında işletim kolaylığı sağlaması gibi avantajları nedeniyle yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Ancak, Fenton sisteminin endüstriyel uygulama alanlarında kullanılabilmesi açısından bir takım sınırlamalar mevcuttur. Çoğu zaman hedeflenen kirleticinin gerçek atık sudaki derişiminin oldukça yüksek olması nedeniyle, bileşenin tamamen mineralizasyonunun sağlanması için, kirletici derişimiyle orantılı olarak, demir ve H₂O₂ Fenton reaktiflerinin başlangıç derişimlerinin de arttırılması gerekmektedir. Bu durum sistemin işletim maliyetini arttırmaktadır. Fenton oksidasyonu, alkali çözeltiler ve güçlü tamponlama kapasiteli çamura uygulanamamaktadır [68]. Ayrıca, reaksiyon sonunda homojen katalizörün (demir iyonlarının) ortamdaki uzaklaştırılmasının gerekliliği daha fazla zaman ve reaktif harcanmasına ve dolayısıyla işletim maliyetinin artmasına neden olmaktadır. Buna ek olarak, homojen Fenton proseslerinin etkinliği için en uygun reaksiyon ortamı asidik koşullarda sağlanmaktadır. Bu yüzden, Fenton prosesi dar bir pH (2 – 4) çalışma aralığı gerektirmekte ve çözeltinin pH'sındaki derişimlere bağlı olarak farklı Fe³⁺ kompleksleri oluşmaktadır. Bu nedenle, reaksiyon sonunda bir nötralizasyon adımı ve çamur olarak oluşan Fe(OH)₃ formundaki çökeltinin ortamdaki

uzaklaştırılması için ek bir işlem gereklidir. Bu durum, tüm sistemin işletimi ve uygun tasarımı için ek yatırımları gerekli kılmaktadır. Homojen Fenton prosesinin kullanımındaki diğer bir sınırlama ise, demir iyonlarının gerçek atıksularda bulunan EDTA gibi maddelerle kompleks oluşturması veya okzalik asit gibi muhtemel yan ürünlerin oluşabilmesidir. Bunlara ek olarak, homojen Fenton sisteminde fosfat anyonları gibi demir kompleksleyici ajanlar ile katalizör deaktivasyonu da gerçekleşebilmektedir. Bu nedenle, reaksiyonda kullanılan homojen katalizörün yeniden kullanılabilirliği ve rejenerasyonu mümkün olmamaktadır [69].

Homojen Fenton proseslerinde karşılaşılan; çevreye yüksek miktarda demir salınımı olması, reaksiyon sonunda atıkların alıcı sulara deşarjından önce su standartlarına uygun olmasının gerekliliği nedeniyle demir içeriğinin istenilen seviyeye (yaklaşık 2 ppm) düşürülmesi için demirin geri kazanımının zorunluluğu, yüksek H_2O_2 tüketimi ve yüksek işletim maliyeti gibi bazı sınırlamaların önüne geçilmesi amacıyla, homojen Fenton proseslerine alternatif birer yöntem olarak heterojen Fenton/Fenton-benzeri sistemlerinin geliştirilmesi son derece dikkat çeken bir araştırma alanıdır.

Heterojen Fenton-benzeri sistemlerin kullanımı, homojen Fenton reaksiyonları ile kıyaslandığında birçok avantaj sunmaktadır. Heterojen Fenton reaksiyonları, uygun çalışma pH aralığını genişletmeyi ve işletimden sonra kalan yüksek derişimdeki demir iyonlarının reaksiyon ortamından ayrılması ile ilişkili problemlerin indirgenmesi amaçlamaktadır. Bu bağlamda; basit bir katı katalizöre, manyetik özellik göstermesi sayesinde reaksiyon sonunda çözüldüden kolaylıkla ayrılabilen magnetit (Fe_3O_4) örnek gösterebilir. Bu nedenle; son yıllarda araştırmacılar, katalizör licingini en aza indirgerken, katalizörün katalitik aktivitesini ve uzun-sürelili kararlılığını arttırmak amacıyla, kararlı heterojen katalizörlerin geliştirilmesi konusuna odaklanmışlardır [70].

Heterojen Fenton-benzeri sistemlerde; pH, H_2O_2 derişimi, katalizör derişimi ve reaksiyon sıcaklığı Fenton-benzeri reaktifin oksidasyon kapasitesi üzerinde son derece önemli bir etkiye sahiptir. Bu nedenle; bu parametrelerin reaksiyon sistemine etkilerinin sistematik olarak incelenmesi gerekmektedir. Literatürde, çeşitli organik kirletici maddelerin heterojen Fenton-benzeri degradasyon ile gideriminde kullanılan katalizörler ve reaksiyon koşullarının bazıları Çizelge 2.10.1'de sunulmuştur:

Çizelge 2.10.1. Heterojen Fenton-benzeri degradasyon ile bazı organik kirletici maddelerin giderimi çalışmaları

Organik kirletici	Katalizör derişimi	DeneySEL koşullar				Giderim verimi	Ref
		pH	$C_{H_2O_2}$	t (min)	Diğer koşullar		
Argazol blue BFBR (ABB)	Siyah turmalin (şörl)	3.7	31.7 mM	17.8	[ABB] = 200 mg/L; Çalış..hacmi = 100 mL;	%100 renk giderimi	72

	(7 g/L)				T = 55°C.		
Anilin	Demir oksit/Silika	6	50 mM	160	[Anilin]= 2×10^{-4} M; T = 30°C	X= % 73.30 (Anilin)	73
p-Nitrofenol	% 5.73 Fe ₂ O ₃ (% wt) içeren Kömür uçucu külü (10 g/L)	2	4.9 mM	40	[p-NP] = 100 mg/L Çalış.hacmi = 100 mL; T = 25°C.	X= % 99 (p-NP)	74
Sulfatiazol	Hümk asit kaplanmış Fe ₃ O ₄ manyetik NPs	3.5	14 g/L	60	[Sulfatiazol]= 0.05 g/L [Katalizör]= 2 g/L T = 40°C	X= %100 (Sulfatiazol) TOK>%90 (t-6h)	75
Imidakloprid	(Meso-CuFe ₂ O ₄) NPs	3	1.36 g/L	300	[Imidakloprid]= 0.01 g/L [Katalizör]= 0.3 g/L T = 40°C	X= %100 (Imidakloprid) TOK= %33 (t-5h)	76
Bisfenol A	Çok duvarlı karbon nanotüp destekli-Fe ₃ O ₄	3	0.04 g/L	360	[Imidakloprid] = 0.01 g/L [Katalizör]= 0.3 g/L T = 40°C	X= %97 (Imidakloprid) KOİ= %35 (t-6h)	77

A. Cihanoğlu, (2014) asetik asitin Fe içeren zeolit katalizörler üzerinde ultrasessiz ve ultrasesli ortamda heterojen fenton tipi oksidasyon ile parçalanması üzerine çalışmıştır. Çalışması sırasında asetik asitin bozunmasında katalizör aktivitesini ve bu katalizör üzerinde sıcaklık, başlangıç asit derişimi, H₂O₂ ve katalizör miktarı ile çözelti pH'sının asetik asitin bozunmasına etkilerini incelenmiştir. Optimum koşullar; 0.2 g katalizör, 60°C sıcaklık, pH 4 ve 8.35 mmol H₂O₂ olarak tespit edilmiştir [78].

Nannan Wanga ve ark., (2015) fenton benzeri proseslerin organik atık su arıtımına etkilerini incelemişlerdir. Çalışmaları sırasında, heterojen-homojen fenton benzeri proseslere etki eden en önemli parametrelerin pH, H₂O₂ derişimi, katalizör derişimi ve sıcaklık olduğunu tespit etmişlerdir. Fenton benzeri proseslerde en yüksek giderim için optimum pH değerinin yaklaşık ~3 olduğunu belirtmişlerdir [76].

Yapılan çeşitli çalışmalarda Fenton benzeri proses için optimum pH değerinin 3 olduğu belirlenmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

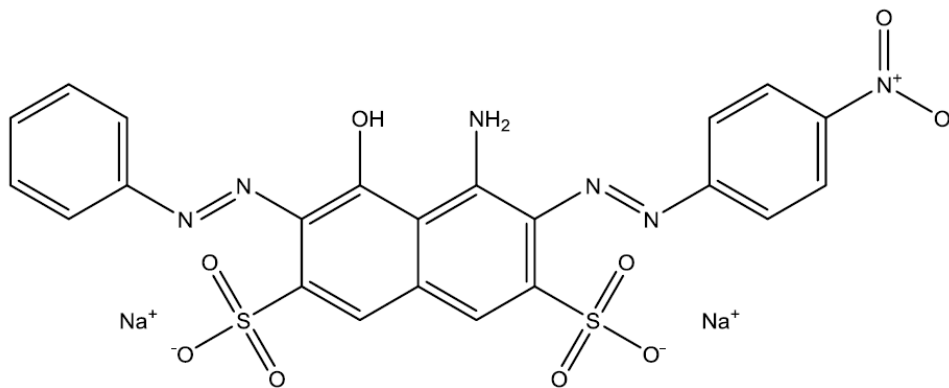
Bu tez çalışmasında, kimyasal indirgeme yöntemi ile [(FeZn NPs)/C] kompozit malzemesinin sentezlenmesi, karakterizasyonu ve sentezlenmiş malzeme ile kesikli sistemde heterojen Fenton-benzeri reaksiyon ile boyarmadde degradasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiş; gerekli materyaller ve yöntemler aşağıdaki bölümlerde ayrıntılı olarak verilmiştir:

3.1. Materyal

3.1.1 Boyar Madde Seçimi

Kimyasal indirgeme yöntemi ile sentezlenen [(FeZn NPs)/C] kompozit malzemesinin, kesikli sistem Fenton-benzeri reaksiyon ile boyarmadde degradasyonu, Naphthol blue black boyar maddesi ile çalışılmıştır. Naphthol blue black, içeriğinde sülfonil gruplar barındıran ve suda kolaylıkla çözünebilen bir di-azo boyar maddedir (Şekil 3.1). Çalışmada kullanılan NBB, Sigma Life Science'dan tedarik edilmiştir.

- Kapalı molekül formülü: $C_{22}H_{14}N_6Na_2O_9S_2$
- Molekül kütlesi: 616,49 g/mol
- Dalga boyu: 628 nm



Şekil 3.1. NBB Boyar maddesinin moleküler yapısı

3.1.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

[(FeZn NPs)/C] kompozit malzemesi sentezinde $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, ZnCl_2 ve glikoz kullanılmış; çalışmada kullanılacak kimyasalların ayrıntıları Çizelge 3.1.1'de verilmiştir. Malzeme sentezi ve deneyler sırasında kullanılan cihazlar ile kullanım amaçları ise Çizelge 3.1.2'de sunulmuştur.

Çizelge 3.1.1. [(FeZn NPs)/C] kompozit malzemesi sentezinde ve degradasyonda kullanılan kimyasallar

Kimyasal Madde	Molekül Ağırlığı	Markası
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	241 g/mol	Acros Organics
ZnCl_2	136 g/mol	Emsure
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	180 g/mol	Alfa Aesar
H_2O_2	34 g/mol	Sigma Aldrich
NaOH	40 g/mol /	Emprove exp
$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_9\text{S}_2$	616,49 g/mol	Sigma Life Science

Çizelge 3.1.2. [(FeZn NPs)/C] kompozit malzemesi sentezi ve degradasyonda kullanılan cihazlar

Cihazlar	Kullanım Amaçları
pH Metre	Deneylerin pH ayarlanması ve ölçümünde pH metre kullanılmıştır.
Hassas Terazi	Kimyasalların tartımı için hassas terazi kullanılmıştır.
Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı	Çözeltinin istenilen hızda ve sıcaklıkta karışımı için ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.
Manyetik Karıştırıcı	Partiküllerin sentezi sırasında homojen karışım sağlamak amacıyla manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.
Etüv	Sentezlenen partiküllerin kurutulması amacıyla etüv kullanılmıştır.
Otoklav	Sentezlenen FeZn /C kompozit malzemesi ile elde edilen süspansiyon teflon kaplı paslanmaz çelik otoklavda 130 °Cde 10 saat süre ile otoklavlanmıştır.
UV-Visible Spektrofotometre	Degradasyon deneyleri sırasında boya miktarındaki azalışın tespiti için absorbans ölçümleri 628 nm'de yapılmıştır.

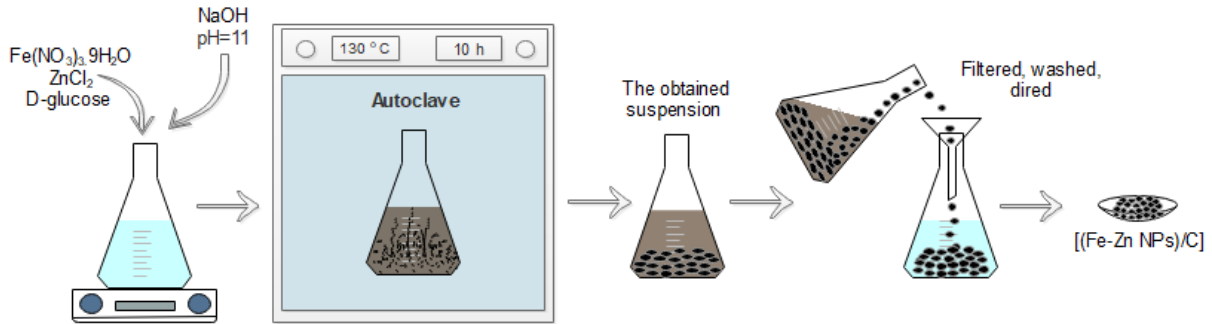
3.2. Yöntem

[Fe-Zn bimetalik nanopartikül]/karbon kompozit malzemesi sentezi için ilk olarak glikoz varlığında NaOH kullanılarak birlikte çöktürme yöntemi ile demir-çinko nanopartikülleri (Fe-Zn NPs) sentezlenmiş, nanopartikül içeren çözelti içeriğindeki glikozun hidrotermal yöntem ile karbonizasyonu sonucu demir-çinko nanopartikülleri/karbon kompozit malzemesi [(Fe-Zn NPs)/C] oluşturulmuştur. Ardından sentezlenen malzemenin Fenton-benzeri reaksiyon ile

Naphthol Blue Black boyarmadde degradasyonu çalışmalarında katalizör özellikleri araştırılmıştır.

3.2.1. (Fe-Zn NPs)/C'nin Sentezi

60 ml saf su içerisinde $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: ZnCl_2 :D-glikoz maddeleri 2:1:12 mol oranlarında karıştırılarak çözülmüş; hazırlanan çözelti pH'sı, 4.0 M NaOH çözeltisi ile 11'e ayarlanarak bir saat süre ile manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elde edilen süspansiyon, teflon kaplı paslanmaz çelik otoklavda 130°C 'de 10 saat süre ile otoklavlanmıştır. Süspansiyonda oluşan siyah renkli çökelek, [(Fe-Zn NPs)/C] kompozit malzemesi, santrifüjlenerek sıvı kısımdan ayrılması sağlanmıştır. Ardından saf su ile yıkanıp, 110°C 'de çalışan bir etüvde 6 saat süre ile kurutulmuştur. [(Fe-Zn NPs)/C] kompozit malzemesinin sentezi işlemlerinin şematik gösterimi Şekil 3.2.1'de sunulmuştur. Hazırlanan malzeme deneylerde kullanılıncaya kadar $+4^\circ\text{C}$ 'de buzdolabında saklanmıştır [71].



Şekil 3.2.1. [(Fe-Zn NPs)/C] kompozit malzemesinin sentezi işlemlerinin şematik gösterimi

3.2.2. Stok Çözeltilerin Hazırlanması

Naphthol blue black boyar maddesinin 1 g/L stok çözeltisi; 1 g boyar madde tartılıp 1 L saf suda çözülerek hazırlanmıştır. Farklı başlangıç madde derişimindeki çözeltiler stok madde çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak elde edilmiştir.

3.2.3. Boyar Madde Derişiminin Belirlenmesi

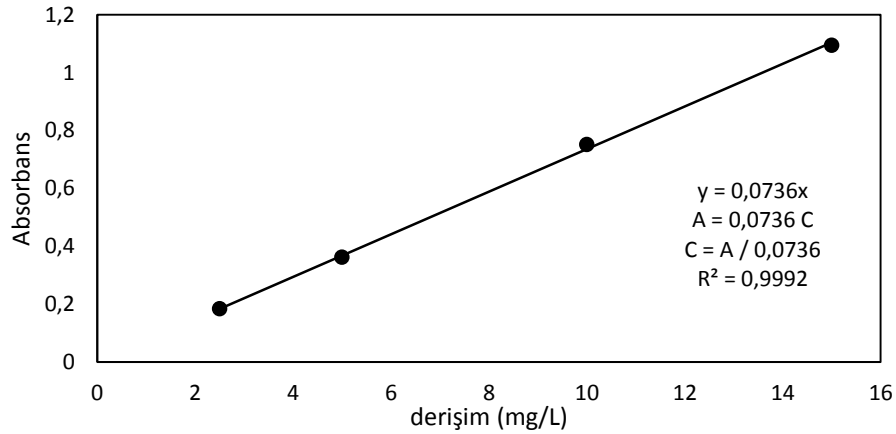
Naphthol blue black (NBB) boyar maddesinin [(FeZn NPs)/C] kompozit malzemesi ile heterojen Fenton benzeri reaksiyon ile degradasyonu sonrası ortamda bulunan boyar madde derişimleri, UV-vis spektrofotometre ile 628 nm dalga boyunda absorbans değerindeki azalmaya bağlı olarak hesaplanmıştır.

3.2.4. Heterojen Fenton-benzeri Reaksiyon ile Naphthol Blue Black Boyarmaddesinin Degredasyonu

Kimyasal indirgeme yöntemi ile sentezlenen [(FeZn NPs)/C] kompozit malzemesi ile heterojen Fenton-benzeri reaksiyon ile NBB boyarmadde degradasyonu deneyleri, sabit sıcaklık ve çalkalama hızında çalışabilen bir çalkalayıcıda ve 100 ml'lik erlenlerde gerçekleştirilmiştir. Belirli miktardaki [(Fe-Zn NPs)/C] malzemesi; istenilen başlangıç pH ve başlangıç boyarmadde derişimindeki çözelti ile karıştırılmış; daha sonra, istenilen derişimde 5.0 mL H₂O₂ çözeltisi ilave edilerek heterojen Fenton-benzeri reaksiyon başlatılmıştır. Boyarmadde ve katalizör içeren erlenler, çalkalayıcıda çalkalanarak; önceden belirlenen zaman aralıklarında örnekler alınmış, sıvı/katı fazı ayırmak üzere santrifüjlenmiştir. Sıvı kısım analiz için +4 C'de buzdolabında saklanmıştır.

3.2.5. Naphthol Blue Black Boyarmaddesinin Analizi

Sıvı kısımda kalan boyar madde derişimi UV-vis spektrofotometre ile 628 nm dalga boyunda absorbans okunarak analizlenmiş; renk giderim yüzdeleri (% RG) UV-vis absorbans değerindeki azalmaya bağlı olarak hesaplanmıştır. Şekil 3.2.2'de NBB analizi için standart çalışma doğrusu sunulmuştur.



Şekil 3.2.2. NBB analizi için standart çalışma doğrusu

3.3. Verilerin Değerlendirilmesi

3.3.1. Optimum Ortam Koşullarının Belirlenmesi

Kimyasal indirgeme yöntemi ile sentezlenen [(FeZn NPs)/C] kompozit malzemesi ile heterojen Fenton-benzeri reaksiyon ile NBB boyarmadde degradasyonuna başlangıç pH, başlangıç boyar madde derişimi, katalizör derişimi ve sıcaklık etkisi incelenmiştir.

FeZn NPs/C kompozit malzemesi ile NBB boyarmadde degradasyonunda birim katalizör kütlelerinde herhangi bir anda ve denge anında giderilen boyar madde miktarları sırasıyla Eşitlik 3.3.1 ve 3.3.2 'de, dengede giderim verimi ise Eşitlik 3.3.3'de verilmiştir:

$$q_t = (C_o - C_t) / X_o \quad [3.3.1]$$

$$q_d = (C_o - C_d) / X_o \quad [3.3.2]$$

$$\% \text{ Giderim} = [(C_o - C_d) / C_o] * 100 \quad [3.3.3]$$

Eşitliklerde;

C_t : Herhangi bir t-anında çözültide kalan boyar madde derişimi (mg/L)

C_d : Dengede çözültide kalan boyar madde derişimi (mg/L)

C_o : Başlangıç boyarmadde derişimi (mg/L)

q_d : Denge anında birim katalizör kütlelerinde giderilen boyar madde miktarı (mg/g)

X_o : Katalizör derişimi (g/L)

3.3.2. Katalizör Karakterizasyonu

NBB degradasyonu a çalışmalarında kullanılan katalizörün, degradasyon öncesinde ve sonrasındaki karakterizasyon çalışmaları Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde yapılmıştır.

XRD Analizi: İçerdiği fazlar ve kristal yapıların belirlenmesi amacıyla, Philips XPert marka X - Ray Diffraction (XRD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

AFTIR analizi: Fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla, Perkin Elmer marka Fourier Transformed Infrared Spectrometer (FT - IR) kullanılmıştır.

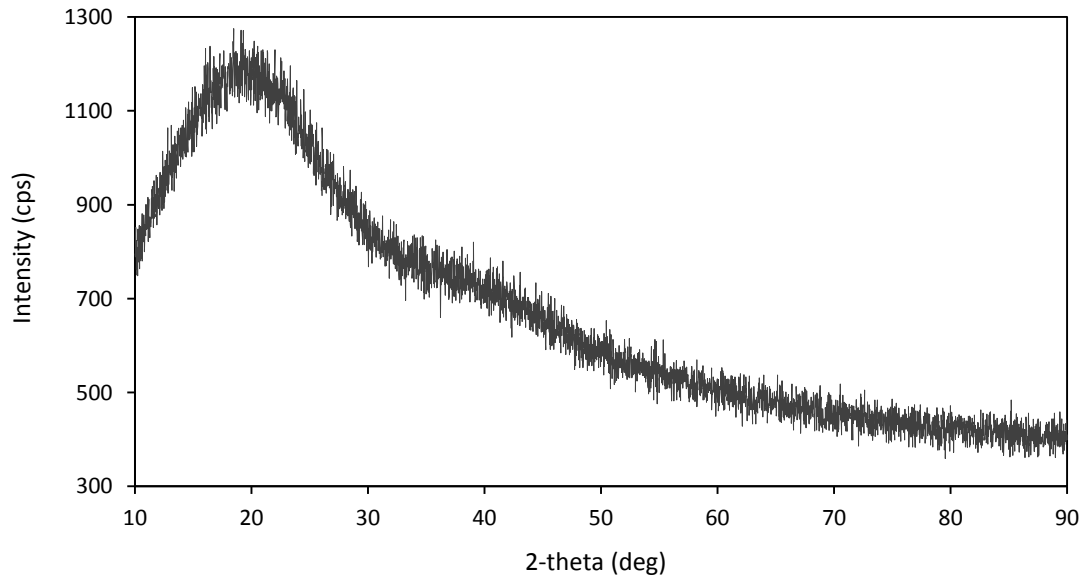
SEM analizi: Zeiss/Supra 55 marka Scanning Electron Microscopy (SEM) kullanılarak incelenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, Fenton-benzeri reaksiyonlar ile boyar madde degradasyonunda heterojen katalizör olarak kullanılabilir [[Fe-Zn NPs)/C] kompozit malzemesi sentezlenmiş, karakterizasyonu ve sulu ortamda bulunan boyar maddenin giderimi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonuçları aşağıdaki bölümlerde ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

4.1. (Fe-Zn NPs)/C Malzemesinin Karakterizasyon Çalışmaları

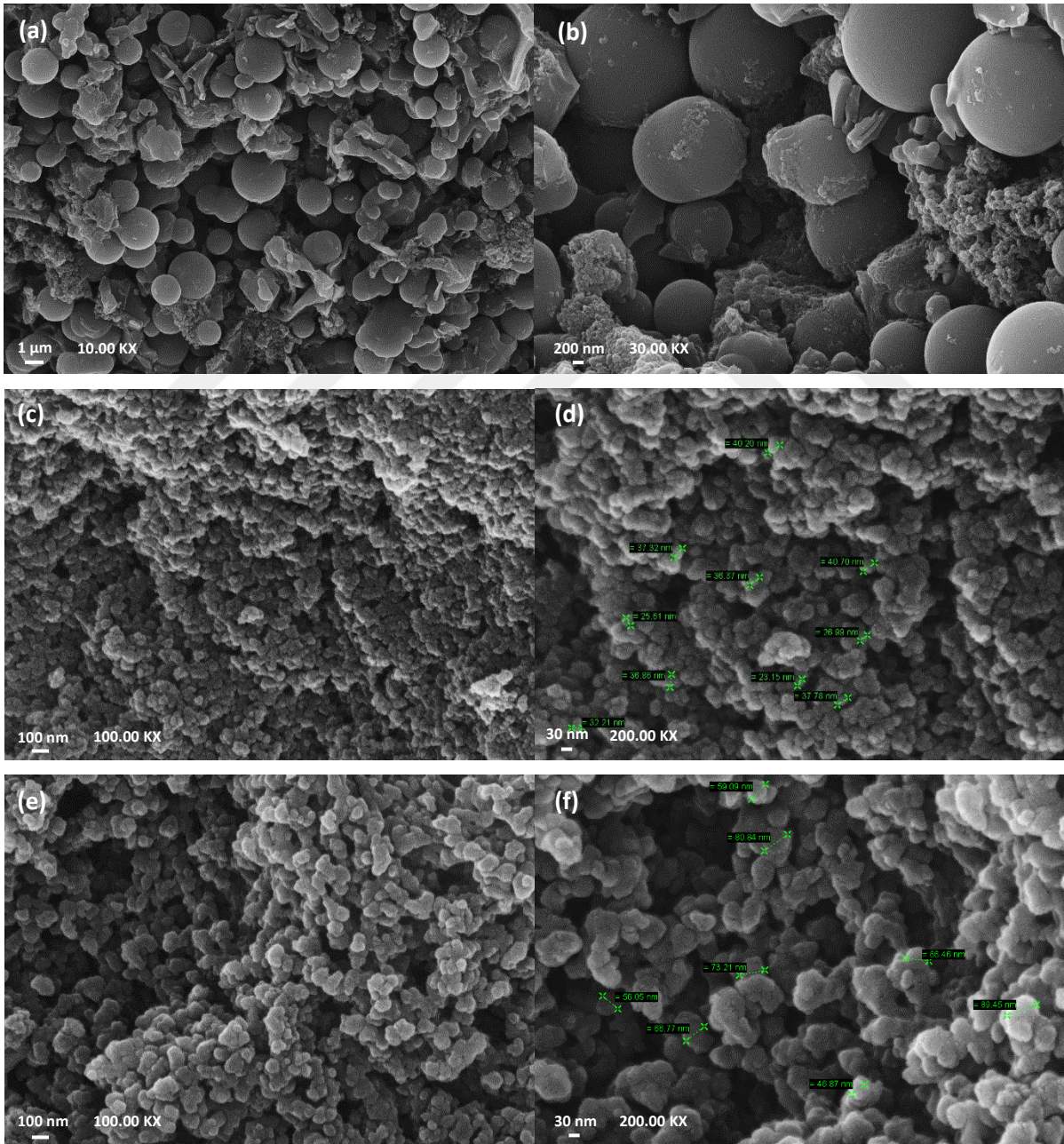
Sentezlenen malzemenin kristal yapısı ve faz durumu XRD analizi ile belirlenmiş ve elde edilen XRD grafiği Şekil 4.1.1'de sunulmuştur. Şekil 4.1.1'den görüldüğü üzere, XRD grafiğinde belirli bir kristal yapıyı gösteren, dar ve keskin pikler elde edilememiş; sadece 20°'de geniş bir pik elde edilmiştir ve bu geniş pikin amorf ve grafit olmayan karbon (C) yapısına ait olduğu bilinmektedir [71]. Sonuç olarak, bu çalışmada sentezlenen malzemenin belirli bir kristal yapıya sahip olmadığı; yani amorf bir malzeme olduğu sonucuna varılmıştır.

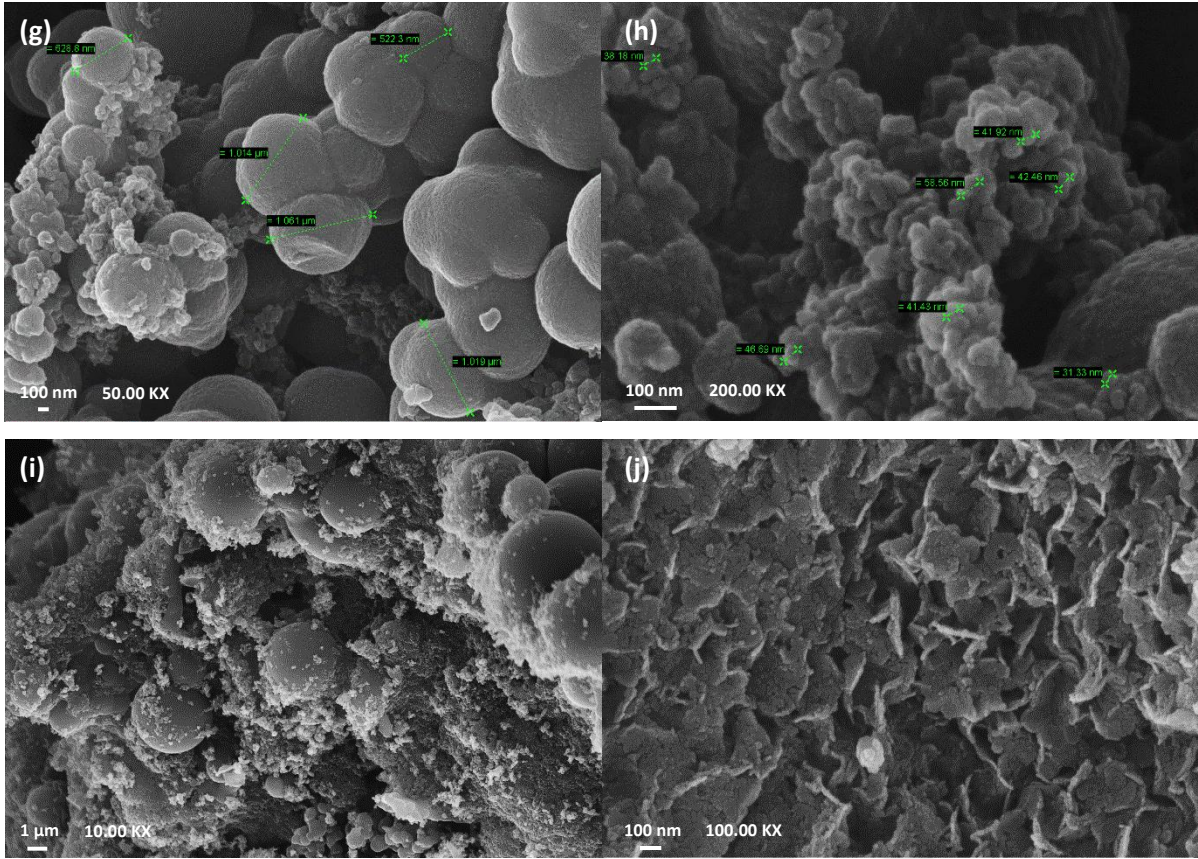


Şekil 4.1.1. [(Fe-Zn NPs)/C] malzemesinin XRD grafiği

Bu çalışma kapsamında; [(FeZn NPs)/C]'nin yanı sıra [(Fe NPs)/C] ve [(Zn NPs)/C] malzemeleri de sentezlenmiş ve yüzey özellikleri SEM analizi ile incelenmiştir ve elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.1.2 (a)-(j)'de sunulmuştur. Elde edilen tüm SEM görüntülerinde, genel olarak mikroküreler ve bu mikrokürelerin üzerinde ve/veya çevresinde nanopartiküllerin olduğu görülmektedir. Görülen mikrokürelerin hidroçar yapısındaki karbon, nano boyuttaki yapıların ise sentezlenmek istenen nanopartiküller olduğu düşünülmektedir. Buna göre, Şekil

4.1.2 (a)-(f)'de görülen nano boyuttaki küresel yapıların (Fe-Zn) NPs; Şekil (g) ve (h)'deki nano boyuttaki küre-benzeri yapıların Fe NPs, Şekil (i) ve (j)'deki nano boyuttaki yapraksı yapıların ise Zn NPs olduğu düşünülmektedir. Öngörülen bu yapılar, malzemelerin EDX analizi ile desteklenecektir. Bunun yanı sıra, degradasyon öncesi (Fe-Zn) NPs'nin ortalama tanecik boyutu Image-J programı ile yaklaşık 37.43 nm olarak hesaplanırken (Şekil 4.1.2 (d)); degradasyon sonrası bu değer 68.84 nm olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.1.2 (f)). Sonuç olarak; degradasyon öncesi çoğunlukla düzenli küresel yapıda nanopartiküller mevcutken; degradasyon sonrası hem nanopartiküllerin aglomerasyonu sonucu tanecik boyutunun arttığı hem de nanopartiküllerin düzenli küresel formlarının bozulduğu görülmüştür.



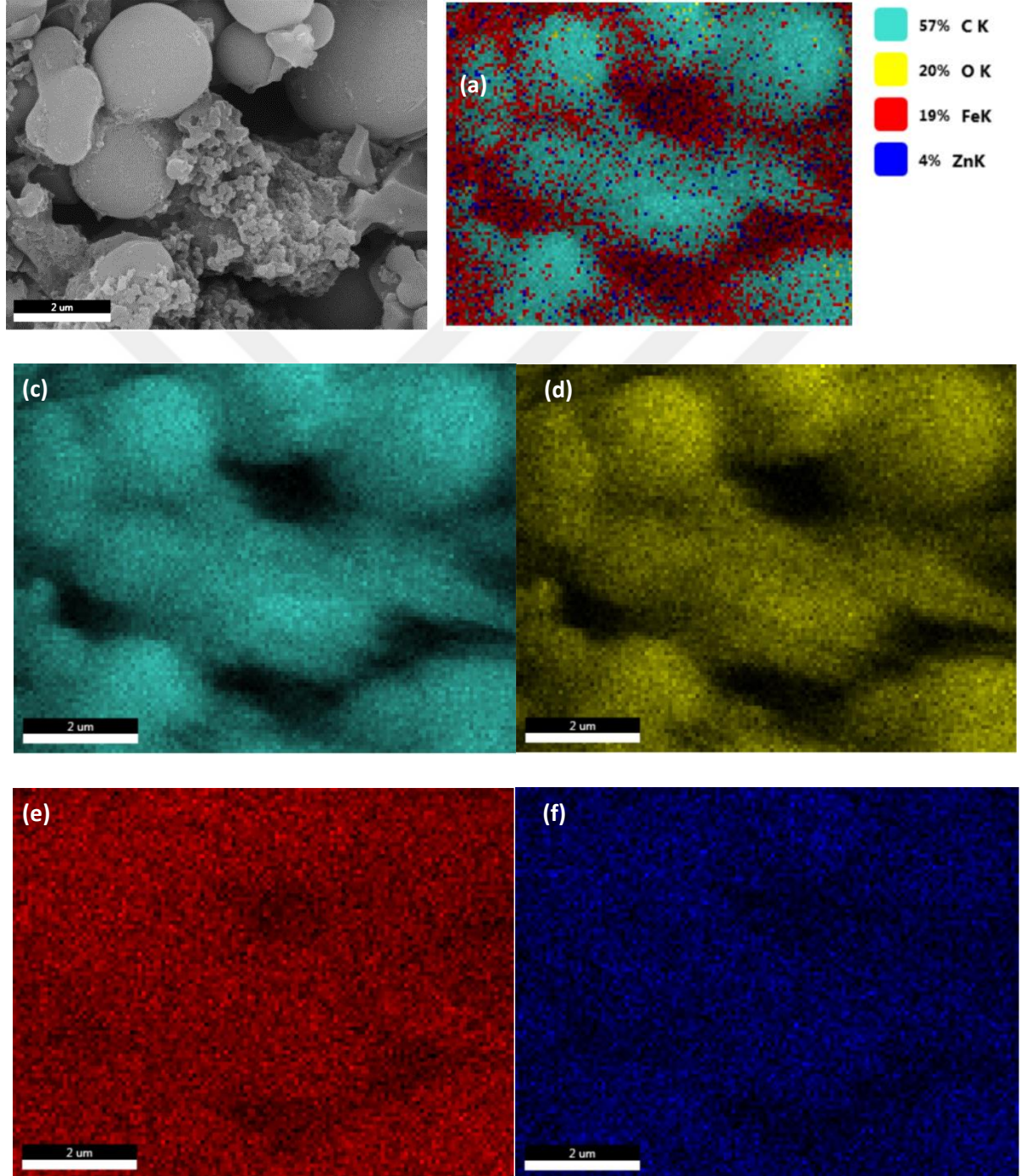


Şekil 4.1.2. Sentezlenen malzemelerin SEM görüntüleri (a) Degredasyon öncesi [(FeZn NPs)/C] (10.00 KX), (b) Degredasyon öncesi [(FeZn NPs)/C] (30.00 KX), (c) Degredasyon öncesi [(FeZn NPs)/C] (100.00 KX), (d) Degredasyon öncesi [(FeZn NPs)/C] (200.00 KX), (e) Degredasyon sonrası [(FeZn NPs)/C] (100.00 KX), (f) Degredasyon sonrası [(FeZn NPs)/C] (200.00 KX), (g) Degredasyon öncesi [(Fe NPs)/C] (50.00 KX), (h) Degredasyon öncesi [(Fe NPs)/C] (200.00 KX), (i) Degredasyon öncesi [(Zn NPs)/C] (10.00 KX), (j) Degredasyon öncesi [(Zn NPs)/C] (100.00 KX)

Sentezlenen [(FeZn NPs)/C]'nin degradasyon öncesi ve degradasyon sonrası elementel analizi EDX analizi ile haritalama yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Haritalama yapılan bölge ve bu bölgeye ait elementel analiz görüntüleri degradasyon öncesinde Şekil 4.1.3 (a)-(f)'de, degradasyon sonrasında Şekil 4.1.3 (a)-(f)'de sunulmuştur. Buna göre; SEM analizinde öngörüldüğü üzere; görüntülerdeki mikroküresel yapıların hidroçar yapısında bulunan karbon olduğu, bu mikrokürelerin çevresinde ve/veya üzerindeki nanoboyuttaki yapıların ise (Fe-Zn) NPs olduğu EDX analizi ile kanıtlanmıştır. Ayrıca, degradasyon öncesi [(FeZn NPs)/C]'nin; kütlece % 58 karbon (C), % 12 oksijen (O), % 19 demir (Fe) ve % 10 çinko (Zn) elementlerini içerdiği; degradasyon sonrasında ise; kütlece % 57 karbon (C), % 20 oksijen (O), % 19 demir (Fe) ve % 4 çinko (Zn) elementlerini içerdiği belirlenmiştir.

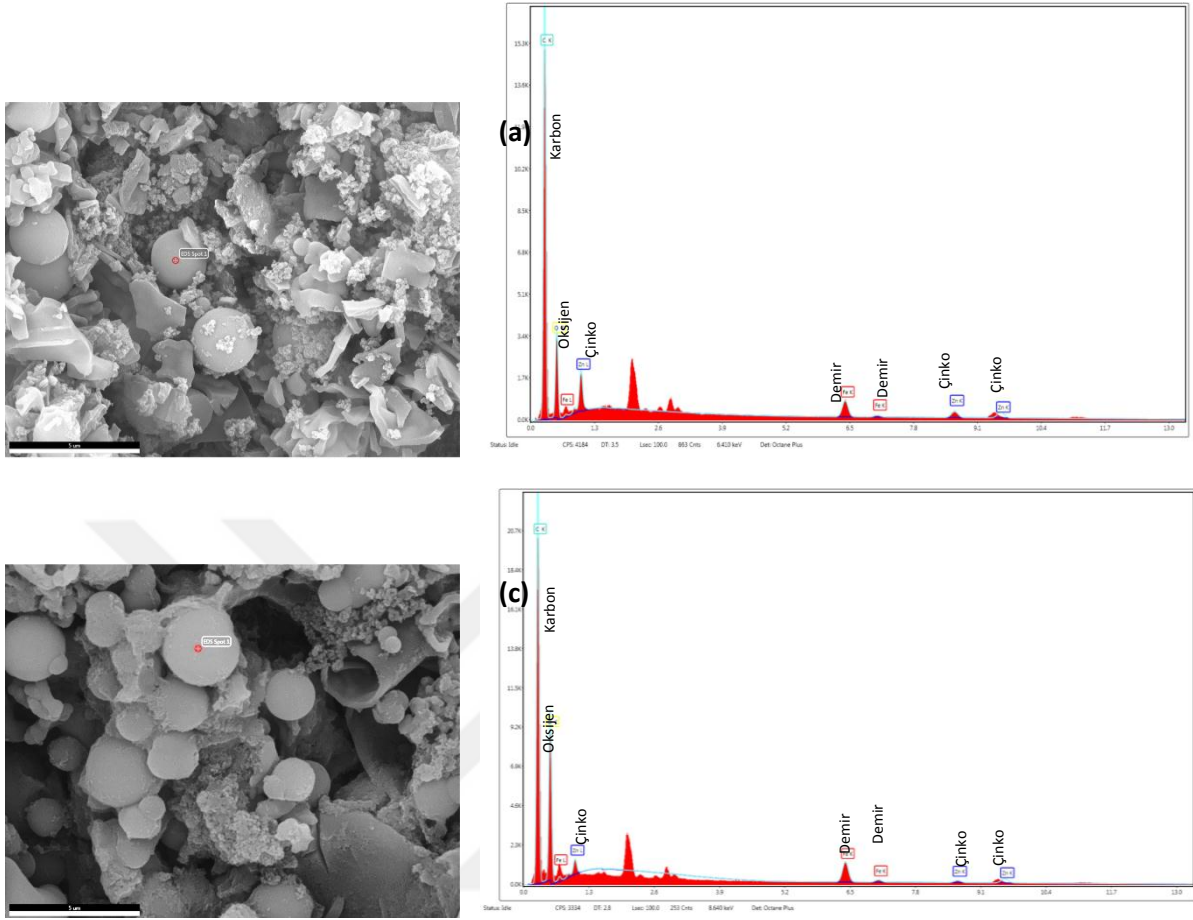
[(FeZn NPs)/C] malzemesinin yapısında bulunan mikrokürelerin elementel analizi degradasyon öncesinde ve sonrasında yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.1.4 (a)-(d)'de sunulmuştur. Buna göre, [(FeZn NPs)/C] malzemesinin yapısında bulunan mikrokürelerin beklendiği üzere yüksek oranda karbon (C) ve oksijen (O) elementlerini; çok az miktarda ise

demir (Fe) ve çinko (Zn) elementlerini içerdiği belirlenmiştir. Belirlenen bu miktarlar Çizelge 4.1.1'de verilmiştir. Buna göre; degradasyon öncesinde [(FeZn NPs)/C] malzemesinin yapısında bulunan mikrokürenin kütlece % 64.55 karbon (C), % 27.45 oksijen (O), % 4.28 demir (Fe) ve % 3.71 çinko (Zn) elementlerini içerdiği; degradasyon sonrasında ise; % 55.34 karbon (C), % 38.50 oksijen (O), % 4.95 demir (Fe) ve % 1.21 çinko (Zn) elementlerini içerdiği belirlenmiştir.



Şekil 4.1.3 [(FeZn NPs)/C] malzemesinin degradasyon sonrası haritalama yapılan bölge ve bu bölgeye ait elementel analiz görüntüleri (a) Haritalama yapılan bölge, (b) Haritalama yapılan bölgeye ait elementel analiz görüntüleri, (c) Haritalama yapılan bölgedeki karbon (C) elementine ait bölge, (d) Haritalama yapılan bölgedeki oksijen (O) elementine ait bölge, (e)

Haritalama yapılan bölgedeki demir (Fe) elementine ait bölge, (f) Haritalama yapılan bölgedeki çinko (Zn) elementine ait bölge



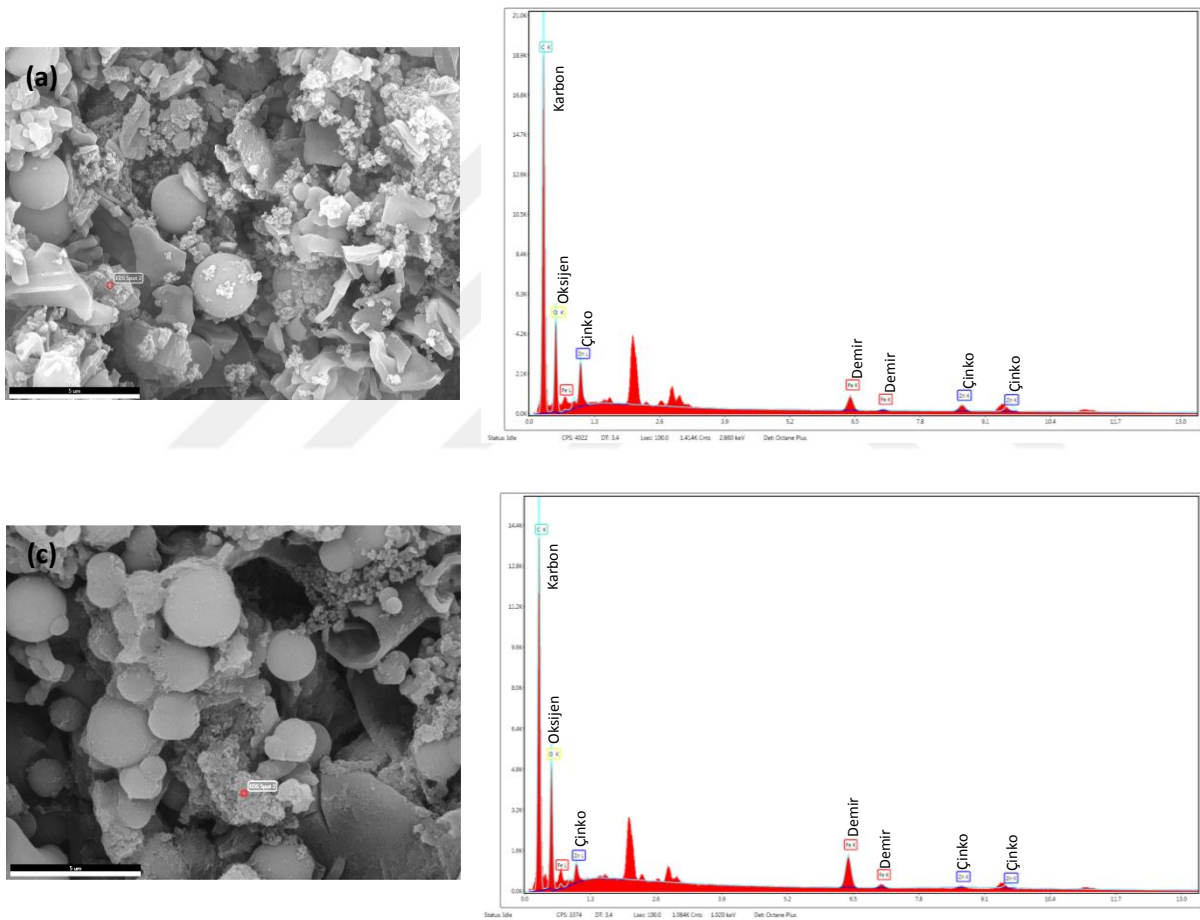
Şekil 4.1.4 [(FeZn NPs)/C] malzemesinin yapısındaki mikrokürelerin elementel analiz sonuçları (a) Degredasyon öncesi [(FeZn NPs)/C] malzemesinde EDX analizi için seçilen mikrokürenin bulunduğu alanın genel görüntüsü, (b) Degredasyon öncesi [(FeZn NPs)/C] malzemesinde EDX analizi için seçilen mikrokürenin EDX spektrumu (c) Degredasyon sonrası [(FeZn NPs)/C] malzemesinde EDX analizi için seçilen mikrokürenin bulunduğu alanın genel görüntüsü, (d) Degredasyon sonrası [(FeZn NPs)/C] malzemesinde EDX analizi için seçilen mikrokürenin EDX spektrumu

Çizelge 4.1.1. [(FeZn NPs)/C] malzemesinin yapısındaki mikrokürelerin elementel analiz sonuçları

Element	Degredasyon öncesi		Degredasyon sonrası	
	Kütlece (%)	Molce (%)	Kütlece (%)	Molce (%)
Karbon (C)	64.55	74.40	55.34	64.70
Oksijen (O)	27.45	23.75	38.50	33.79
Demir (Fe)	4.28	1.06	4.95	1.25
Çinko (Zn)	3.71	0.79	1.21	0.26

[(FeZn NPs)/C] malzemesinin yapısında bulunan nanopartiküllerin elementel analizi degradasyon öncesinde ve sonrasında yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.1.5 (a)-(d)'de sunulmuştur. Buna göre, [(FeZn NPs)/C] malzemesinin yapısında bulunan nanopartiküllerin

yüksek oranda demir (Fe) ve çinko (Zn) elementlerini içermesi beklenirken; mikrokürelerin yapısında olduğu gibi; nanopartiküllerin de yüksek oranda karbon (C) ve oksijen (O) elementlerini; çok az miktarda ise demir (Fe) ve çinko (Zn) elementlerini içerdiği belirlenmiştir. Bu durumun, nanopartiküllerin; [(FeZn NPs)/C] malzemesinin hidroçar yapısındaki karbonun üzerinde ve/veya içerisinde oluşmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Belirlenen bu miktarlar Çizelge 4.1.2’de verilmiştir. Buna göre; degradasyon öncesinde [(FeZn NPs)/C] malzemesinin yapısında bulunan nanopartiküllerin kütlece % 62.49 karbon (C), % 30.28 oksijen (O), % 3.60 demir (Fe) ve % 3.64 çinko (Zn) elementlerini içerdiği; degradasyon sonrasında ise; % 57.08 karbon (C), % 32.14 oksijen (O), % 7.43 demir (Fe) ve % 3.35 çinko (Zn) elementlerini içerdiği belirlenmiştir.



Şekil 4.1.5. [(FeZn NPs)/C] malzemesinin yapısındaki nanopartiküllerin elementel analiz sonuçları (a) Degradasyon öncesi [(FeZn NPs)/C] malzemesinde EDX analizi için seçilen nanopartiküllerin bulunduğu alanın genel görüntüsü, (b) Degradasyon öncesi [(FeZn NPs)/C] malzemesinde EDX analizi için seçilen nanopartiküllerin EDX spektrumu (c) Degradasyon sonrası [(FeZn NPs)/C] malzemesinde EDX analizi için seçilen nanopartiküllerin bulunduğu alanın genel görüntüsü, (d) Degradasyon sonrası [(FeZn NPs)/C] malzemesinde EDX analizi için seçilen nanopartiküllerin EDX spektrumu

Çizelge 4.1.2. [(FeZn NPs)/C] malzemesinin yapısındaki nanopartiküllerin elementel analiz sonuçları

Element	Degredasyon öncesi		Degredasyon sonrası	
	Kütlece (%)	Molce (%)	Kütlece (%)	Molce (%)
Karbon (C)	62.49	72.11	57.08	68.42
Oksijen (O)	30.28	26.23	32.14	28.92
Demir (Fe)	3.60	0.89	7.43	1.92
Çinko (Zn)	3.64	0.77	3.35	0.74

Elementel analiz sonuçlarına göre; genel olarak degredasyon sonrasında karbon ve çinko miktarlarının azaldığı, oksijen miktarlarının ise arttığı görülmektedir. Yapıdaki karbon ve çinko miktarlarının azalmasının, malzemenin yapısında bulunan karbon ve çinkonun Fenton-benzeri reaksiyon sırasında yapıdan ayrılıp ortama salınmıyor olmasından kaynaklandığı; oksijen miktarının artmasının ise, Fenton-benzeri reaksiyon sırasında malzemenin oksitlenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, [(FeZn NPs)/C] malzemesinin yapısındaki nanopartiküllerin elementel analiz sonuçlarında ise diğerlerinden farklı olarak, degredasyon sonrasında demir miktarında bir artış görülmüştür fakat bu durumun degredasyon mekanizmasından kaynaklanmadığı, sadece malzemenin heterojen yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.2. [(Fe-Zn NPs)/C] ile NBB'in Fenton-benzeri Reaksiyon ile Degredasyonuna Koşulların Etkisi

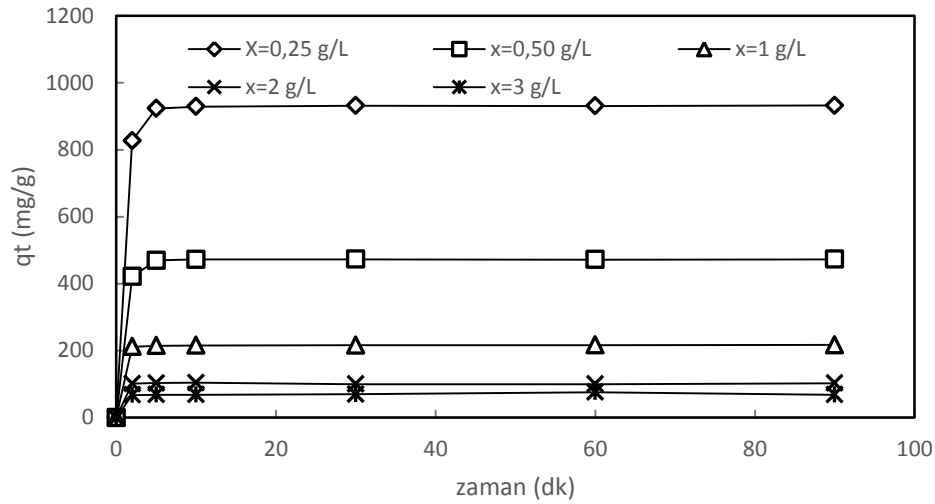
Çalışmanın bu bölümü heterojen Fenton benzeri reaksiyon ile sulu ortamdan NBB boyar maddesi giderimine ortam koşullarının etkisi ve başlangıç pH, H₂O₂ derişimi, katalizör miktarı, başlangıç boyar madde derişimi, sıcaklık parametrelerinin optimizasyonu çalışmalarının ayrıntılarını içermektedir.

4.2.1. Katalizör Derişiminin Etkisi

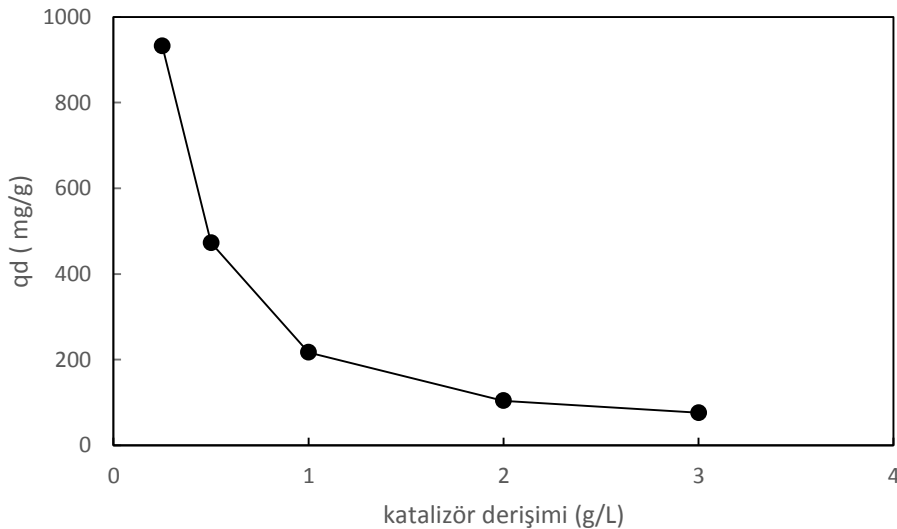
Heterojen Fenton benzeri reaksiyon ile NBB'nin [(Fe-Zn NPs)/C] ile degredasyonuna katalizör derişiminin etkisi; 25°C sıcaklık, başlangıç pH 3.0 ve 100 mg/L başlangıç boyar madde derişimde 50 mM H₂O₂ ilavesi ile 0,25-3.0 g/L derişim aralığında çalışılmış; NBB'nin [(Fe-Zn NPs)/C] ile degredasyonunda farklı katalizör derişimleri için zamanla giderilen boyar madde miktarlarının derişimi Şekil 4.2.1.1'de, katalizör derişimi ile dengede giderilen boyar madde

miktarlarının değişimi Şekil 4.2.1.2'de, zamana karşı renk giderim yüzdeleri ise Şekil 4.2.1.3'de sunulmuştur.

Şekil 4.2.1.1'den düşük derişimden başlayarak katalizör derişiminin artırılması ile denge giderim süresinin arttığı, denge süresinden sonra giderimlerin yaklaşık sabitleştiği gözlenmiştir. Katalizör derişiminin 0.25 g/L'den 3.0 g/L değerlerine artırılması ile birim katalizör kütlesi başına giderilen boyar madde miktarında azalış olduğu Şekil 4.2.1.2'de belirlenmiştir.

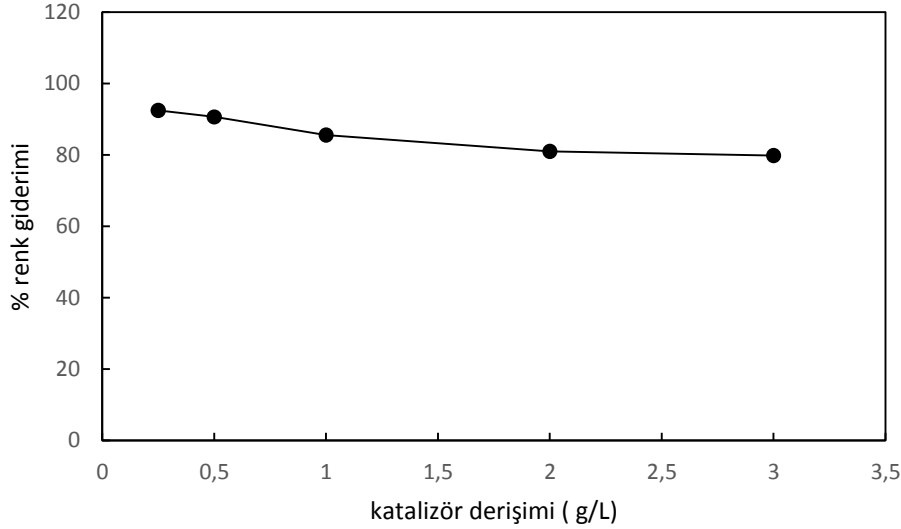


Şekil 4.2.1.1. NBB'in [(Fe-Zn NPs)/C] ile deşredasyonunda farklı katalizör derişimlerinde giderilen boyar madde miktarlarının zamanla değişimi (pH=3.0, Co=100 mg/L, T =25°C, C_{H₂O₂}= 50 mM)



Şekil 4.2.1.2. NBB'in [(Fe-Zn NPs)/C] ile deşredasyonunda denge anında birim katalizör kütlesinde giderilen boyar madde miktarlarının katalizör derişimi ile değişimi (pH=3.0, Co=100 mg/L, T =25°C, C_{H₂O₂}= 50 mM)

Literatürde, aşırı katalizör yüklemesinin açığa çıkan hidroksil radikallerinin ortamdaki fazla demir iyonları tarafından süpürülmesiyle boyarmadde giderimi değerlerinde azalmaya neden olduğu bildirildiğinden ($Fe^{2+} + OH\bullet \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$) [6], bu çalışmada optimum katalizör derişimi 0.25 g/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.2.1.3. NBB'in [(Fe-Zn NPs)/C] ile degridasyonunda katalizör derişimi ile % renk giderimi değışimi (pH=3.0, Co=100 mg/L, T =25°C, C_{H₂O₂}= 50 mM)

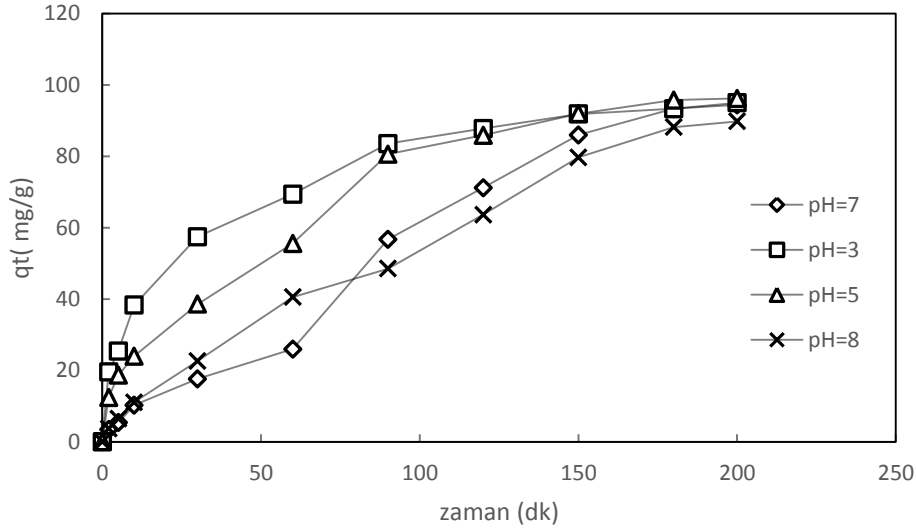
4.2.2. Başlangıç pH'sının Etkisi

Fenton-benzeri proseslerde etkin bir giderim sağlanabilmesi için başlangıç pH'sı, değerlendirilmesi gereken oldukça önemli bir parametredir. NBB'nin, [(Fe-Zn NPs)/C] ile degridasyonuna başlangıç pH'sının etkisi 3.0-8.0 aralığında; C₀=100 mg/L, 50 mM H₂O₂, X₀=0.1 g/L, T=25°C deney koşullarında araştırılmış; farklı başlangıç pH değerleri için zamanla birim katalizör kütlelerinde giderilen boyar madde miktarları Şekil 4.2.2.1 ile verilmiştir. NBB'in [(Fe-Zn NPs)/C] ile degridasyonunda denge anında birim katalizör kütlelerinde giderilen boyar madde miktarları ise Şekil 4.2.2.2. ile verilmiştir. 200 dakikalık denge süresi sonunda elde edilen renk giderim yüzdeleri ise Şekil 4.2.2.3'de sunulmuştur. Başlangıç pH değeri artışı ile % renk giderim değerlerinde azalma gözlenmiştir. Bu durumda pH'ya bağlı olarak boyar madde degridasyon için üç farklı mekanizma düşünülmüş; aşağıda verilmiştir.

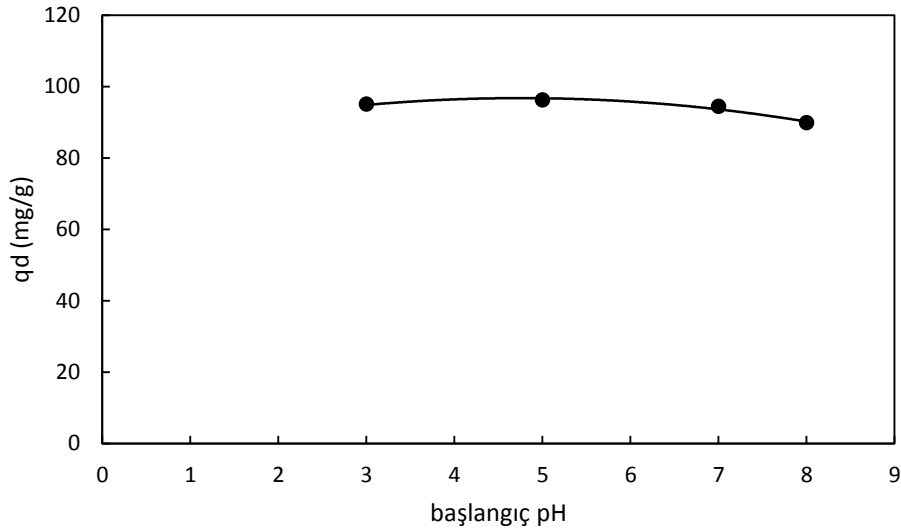
i. Yüksek pH değerlerinde ortamda bulunan H₂O₂, O₂ ve H₂O'ya ayrışır dolayısıyla reaksiyon sırasında daha az sayıda OH• radikalinin oluşması nedeniyle renk giderim verimliliği azalabilir.

ii. pH değeri arttıkça, üretilen $\text{OH}\cdot$ radikallerinin oksidasyon potansiyellerinin düşmesine bağlı olarak giderim verimliliği azalabilir.

iii. Güçlü asidik ortamda daha fazla demirin çözünmesine bağlı olarak daha fazla $\text{OH}\cdot$ radikali üretilir ve renk giderim verimliliği artabilir.



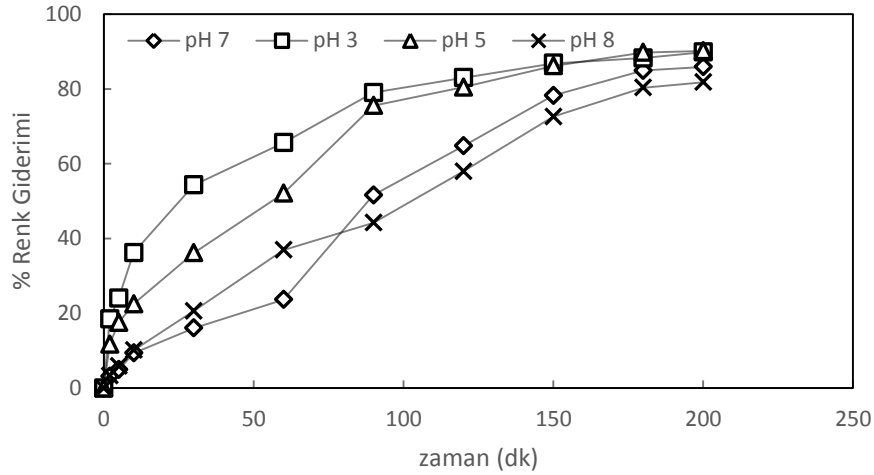
Şekil 4.2.2.1. NBB'in [(Fe-Zn NPs)/C] ile degradasyonuna başlangıç pH'sının etkisi ($C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $X_0=0.1$ g/L, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=50$ mM)



Şekil 4.2.2.2. NBB'in [(Fe-Zn NPs)/C] ile degradasyonunda denge anında birim katalizör kütlelerinde giderilen boyar madde miktarlarının başlangıç pH'sı ile değişimi ($C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $X_0=0.1$ g/L, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=50$ mM)

Şekil 4.2.2.3'de başlangıç pH değerindeki artış ile % renk giderim değerlerinde azalma olduğu gözlemlenmiştir. pH 3 ve pH 5'de % renk gideriminin pH 7 ve pH 8'e göre daha yüksek

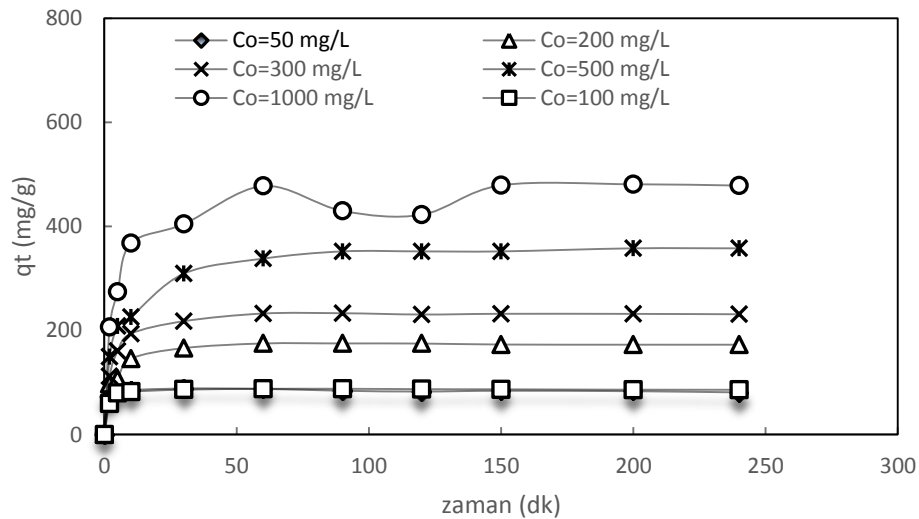
olduğu belirlenmiştir. Bu durumda yüksek pH değerlerinde ortamda bulunan H_2O_2 'nin; O_2 ve H_2O 'ya ayrışarak reaksiyon sırasında daha az sayıda $OH\cdot$ radikali oluşturmaya sebep olduğu düşünülmektedir. Reaksiyonun tamamlanma ve optimum % renk giderimine ulaşma süresi incelendiğinde pH 3'de reaksiyonun daha hızlı tamamlandığı tespit edilmiştir. NBB'in [(Fe-Zn NPs)/C] ile degradasyonunda optimum başlangıç pH'ının 3 olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.2.2.3. NBB'in [(Fe-Zn NPs)/C] ile degradasyonunda zamanla % renk giderim ($Co=100$ mg/L, $T=25^\circ C$, $X_0=0.1$ g/L, $C_{H_2O_2}=50$ mM)

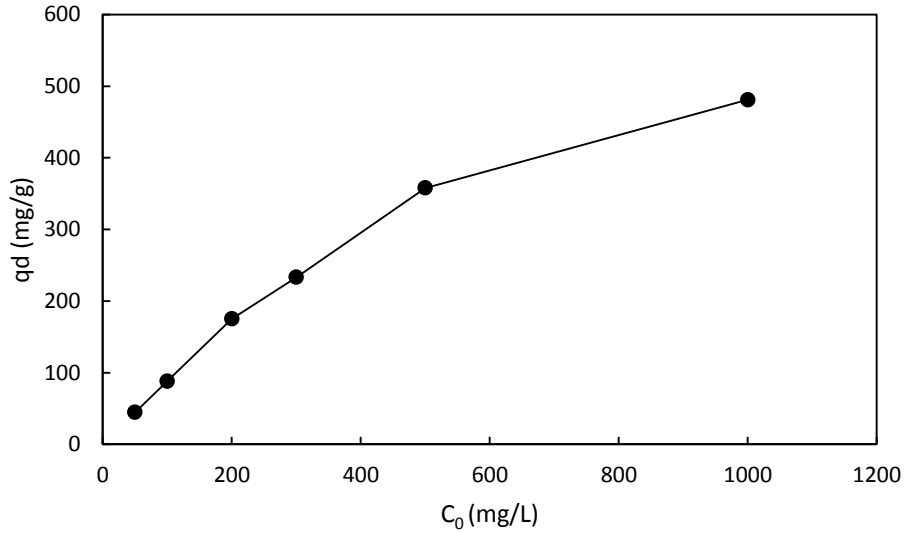
4.2.3. Sıcaklık Etkisi

Heterojen Fenton benzeri reaksiyon ile NBB'in [(Fe-Zn NPs)/C] ile degradasyonunda başlangıç pH 3.0'de farklı başlangıç boyar madde derişimlerinde $T=25, 30, 40, 50, 55^\circ C$ 'de sıcaklık etkisi araştırılmış; zamanla birim katalizör kütlelerinde giderilen boyar madde miktarları sırasıyla Şekil 4.2.3.1, Şekil 4.2.3.3 ve Şekil 4.2.3.5'de verilmiştir.

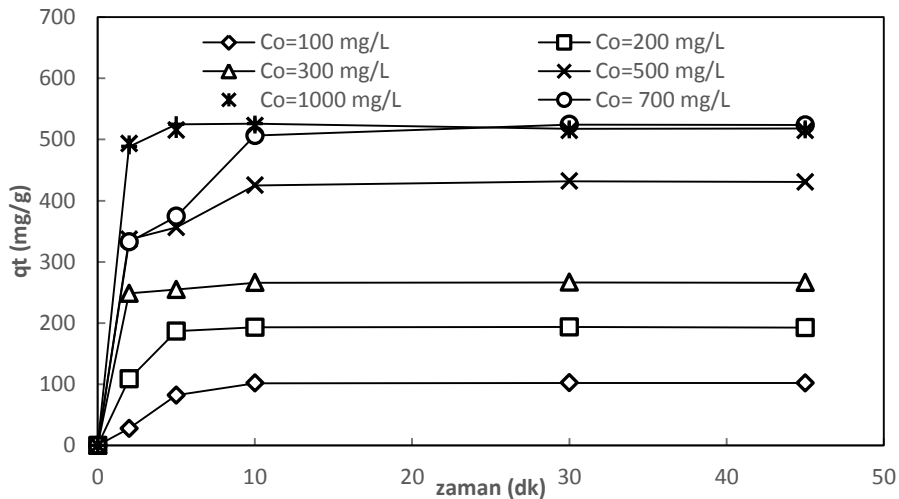


Şekil 4.2.3.1. NBB'in [(Fe-Zn NPs)/C] ile degradasyonunda birim katalizör kütlede giderilen boyar madde miktarlarının zamanla değişimi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=3$, $X_0=0,1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=50 \text{ mM}$)

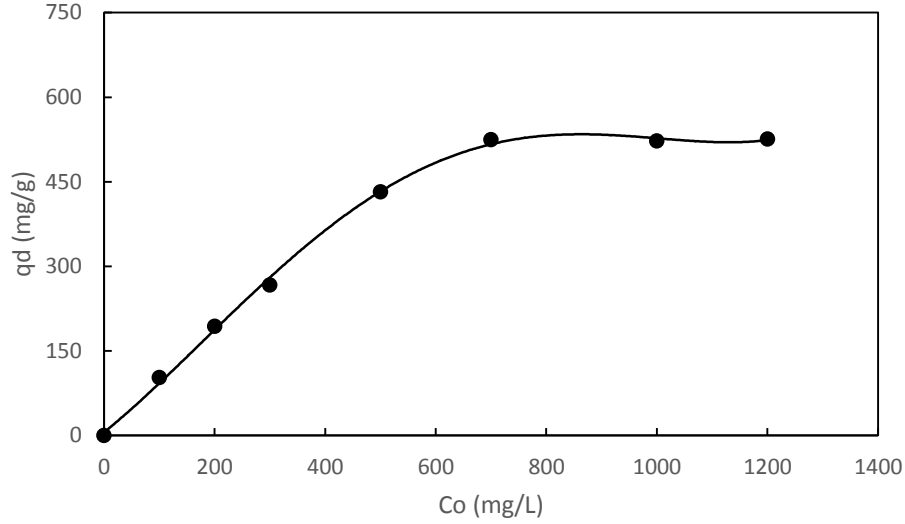
NBB'in [(Fe-Zn NPs)/C] ile degradasyonunda denge anında gerçekleşen boyar madde giderimleri ise Şekil 4.2.3.2, Şekil 4.2.3.4 ve Şekil 4.2.3.6 ile sunulmuştur.



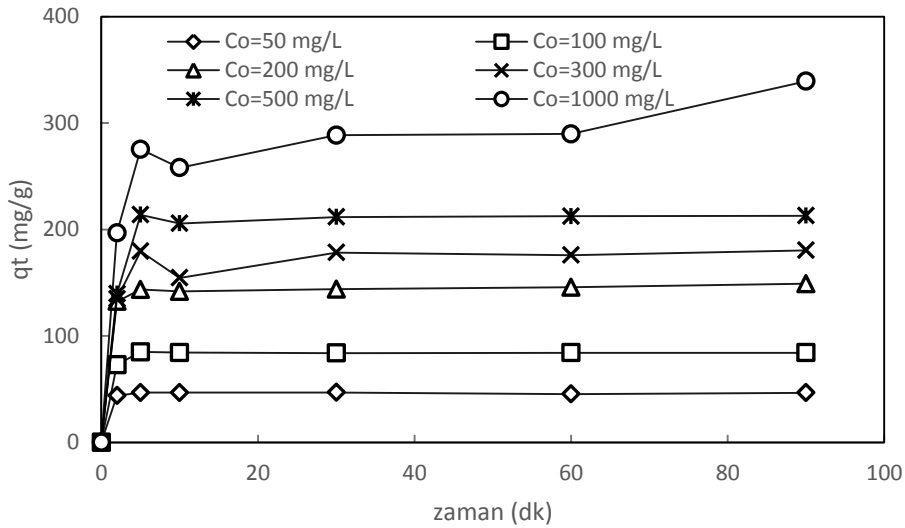
Şekil 4.2.3.2. NBB'in [(Fe-Zn NPs)/C] ile degradasyonunda denge anında birim katalizör kütlede giderilen boyar madde miktarlarının başlangıç derişimi ile değişimi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=3$, $X_0=0,1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=50 \text{ mM}$)



Şekil 4.2.3.3. NBB'in [(Fe-Zn NPs)/C] ile degradasyonunda zamanla birim katalizör kütlede giderilen boyar madde miktarları ($T=40^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=3$, $X_0=0,1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=50 \text{ mM}$)

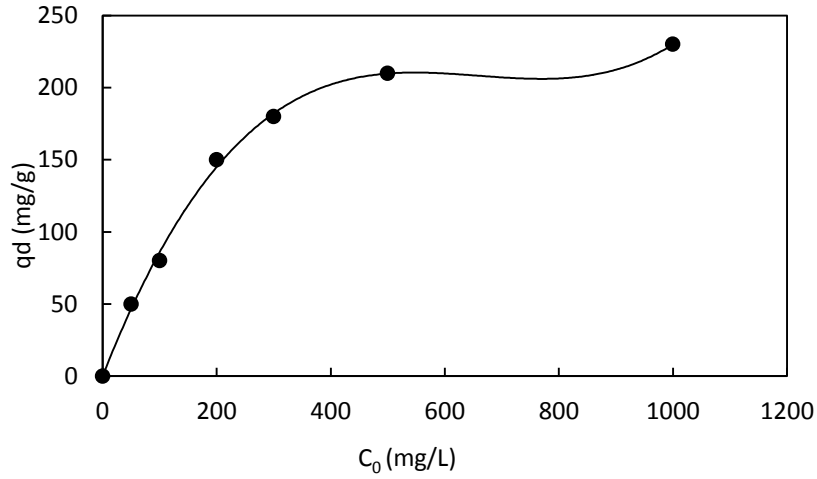


Şekil 4.2.3.4. NBB'nin [(Fe-Zn NPs)/C] ile deşredasyonunda denge anında birim katalizör kütlesinde giderilen boyar madde miktarlarının başlangıç derişimi ile değişimi ($T=40^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=3$, $X_0=0,1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}= 50 \text{ mM}$)



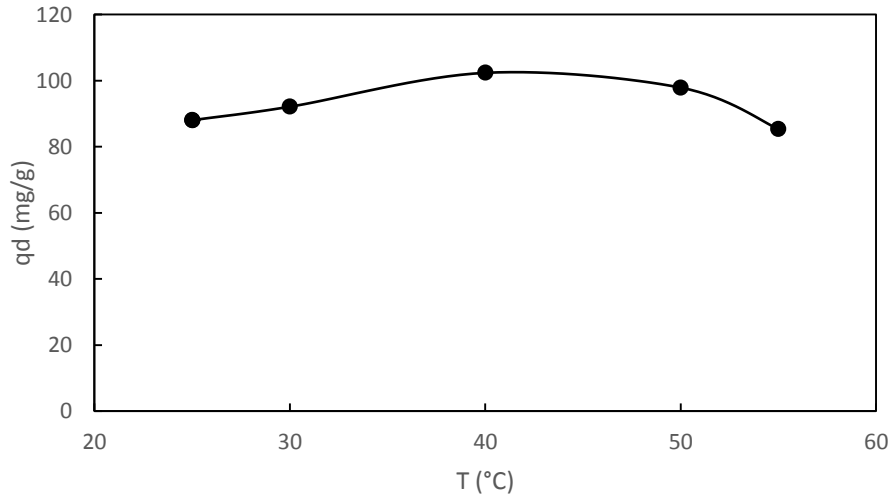
Şekil 4.2.3.5. NBB'nin [(Fe-Zn NPs)/C] ile deşredasyonunda birim katalizör kütlesinde giderilen boyar madde miktarlarının zamanla değişimi ($T=55^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=3$, $X_0=0,1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}= 50 \text{ mM}$)

Şekil 4.2.3.1, 4.2.3.3 ve 4.2.3.5'den, çalışılan sıcaklıklarda temas süresi ve başlangıç boyar madde derişimi artışı ile birim katalizör kütlesinde giderilen boyar madde miktarlarının arttığı görülmektedir. Düşük sıcaklık değerlerinde uzun temas sürelerinde denge sağlanırken yüksek sıcaklıklarda daha kısa temas sürelerinde denge sağlandığı şekillerden gözlenmektedir.



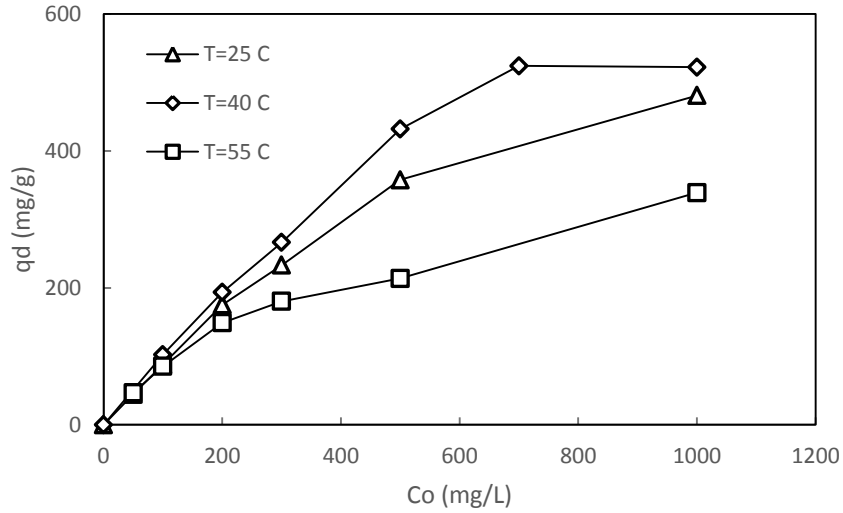
Şekil 4.2.3.6. NBB'in [(Fe-Zn NPs)/C] ile degradasyonunda denge anında birim katalizör kütlesinde giderilen boyar madde miktarlarının başlangıç derişimi ile değişimi ($T=55^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3$, $X_0=0,1$ g/L, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=50$ mM)

Farklı sıcaklıklarda giderilen boyar madde miktarlarının başlangıç derişimi değişimi grafiklerinden (Şekil 4.2.3.2, 4.2.3.4 ve 4.2.3.6), düşük başlangıç boyar madde derişiminde giderimlerin düşük, derişim artışı ile giderimlerin 700 mg/L değerine kadar arttığı daha yüksek derişimlerde ise yaklaşık sabitleştiği görülmektedir (Şekil 4.2.3.8).



Şekil 4.2.3.7. NBB'in [(Fe-Zn NPs)/C] ile degradasyonunda denge anında birim katalizör kütlesinde giderilen boyar madde miktarının sıcaklıkla değişimi ($\text{pH}=3$, $C_0=100$ mg/L, $X_0=0,1$ g/L, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=50$ mM)

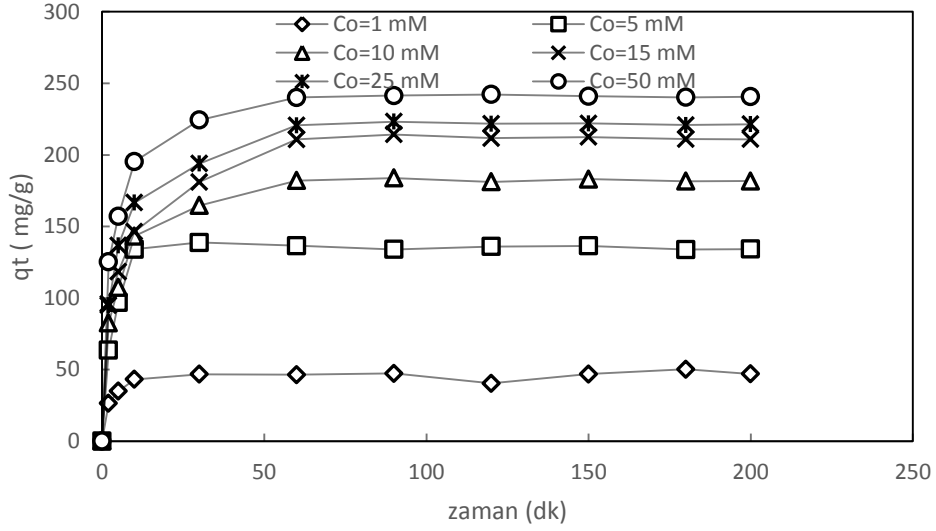
Şekil 4.2.3.7'den, NBB boyar maddesinin [(Fe-Zn NPs)/C] ile degradasyonunda optimum çalışma sıcaklığı 40°C olarak belirlenmiştir.



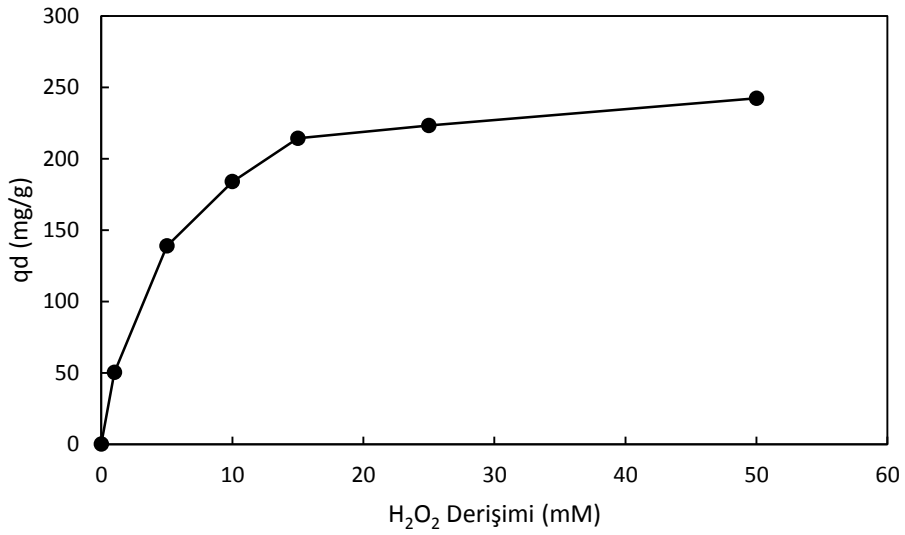
Şekil 4.2.3.8. NBB boyar maddesinin [(Fe-Zn NPs)/C] ile degradasyonunda derişim ve çalışma sıcaklığı etkisi (pH=3, Co=50, 100, 200, 500, 1000 mg/L, Xo=0,1 g/L, CH₂O₂= 50 mM)

4.2.4. H₂O₂ Derişiminin Etkisi

Fenton-benzeri proseslerde maliyetin büyük bir kısmını, kullanılan H₂O₂ miktarı oluşturmaktadır. Bu nedenle proseslerde H₂O₂ miktarı değerlendirilmesi gereken önemli parametrelerden biridir. NBB'nin [(Fe-Zn NPs)/C] ile degradasyonuna H₂O₂ derişiminin etkisi, 1-50 mM aralığında; başlangıç pH=3.0, Co=100 mg/L, Xo= 0.1 g/L, T=25°C deney koşullarında araştırılmış; farklı H₂O₂ derişimleri için NBB'in [(Fe-Zn NPs)/C] ile degradasyonunda zamanla birim katalizör kütleinde giderilen boyar madde miktarları Şekil 4.2.4.1 ile verilmiştir. Denge anındaki NBB giderimi ise Şekil 4.2.4.2'de sunulmuştur. Zamanla değişen renk giderim yüzdeleri ise Şekil 4.2.4.3'de sunulmuştur. H₂O₂ derişiminin 50 mM'a kadar artışı ile renk gideriminin arttığı, daha sonra yaklaşık sabitlendiği gözlenmiştir. Düşük H₂O₂ derişimi durumunda; boyarmaddenin tamamen bozunmasını sağlayacak gerekli OH• radikali oluşumu gerçekleşmemekte, yüksek derişimlerde ise H₂O₂'in OH• radikalının süpürücü etkisini azaltması (H₂O₂ + OH• → HO₂• + H₂O) ile oksidasyon için gerekli olan radikal derişiminin azalması sonucu giderimler yaklaşık olarak sabitleşmektedir.

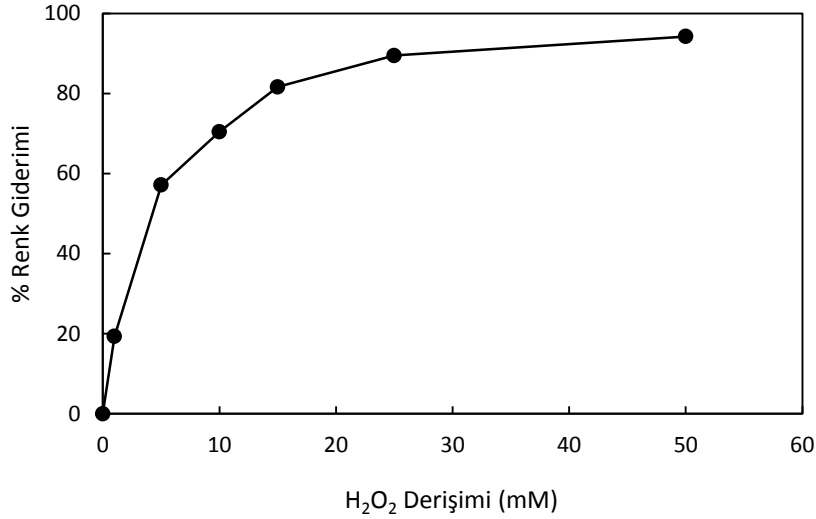


Şekil 4.2.4.1. NBB'nin [(Fe-Zn NPs)/C] ile degradasyonunda farklı H_2O_2 derişimlerinde zamanla birim katalizör kütlede giderilen boyar madde miktarları ($pH=3$, $T=25^\circ C$, $C_0=100$ mg/L, $X_0=0.1$ g/L)



Şekil 4.2.4.2. NBB'nin [(Fe-Zn NPs)/C] ile degradasyonunda denge anında birim katalizör kütlede giderilen boyar madde miktarlarının H_2O_2 derişimi ile değişimi ($pH=3$, $T=25^\circ C$, $C_0=100$ mg/L, $X_0=0.1$ g/L)

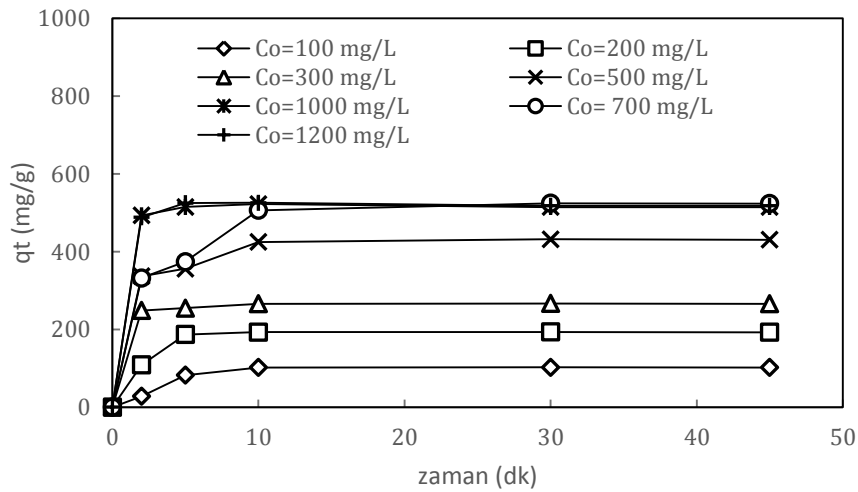
Şekil 4.2.4.3'e göre NBB'nin [(Fe-Zn NPs)/C] ile degradasyonunda en yüksek renk gideriminin 50 mM H_2O_2 derişiminde sağlandığı belirlenmiştir.



Şekil 4.2.4.3. NBB'in [(Fe-Zn NPs)/C] ile degradasyonunda % renk giderimlerinin H₂O₂ derişimleri ile değişimi (pH=3, T=25 °C , C_o=100 mg/L, X_o=0.1 g/L)

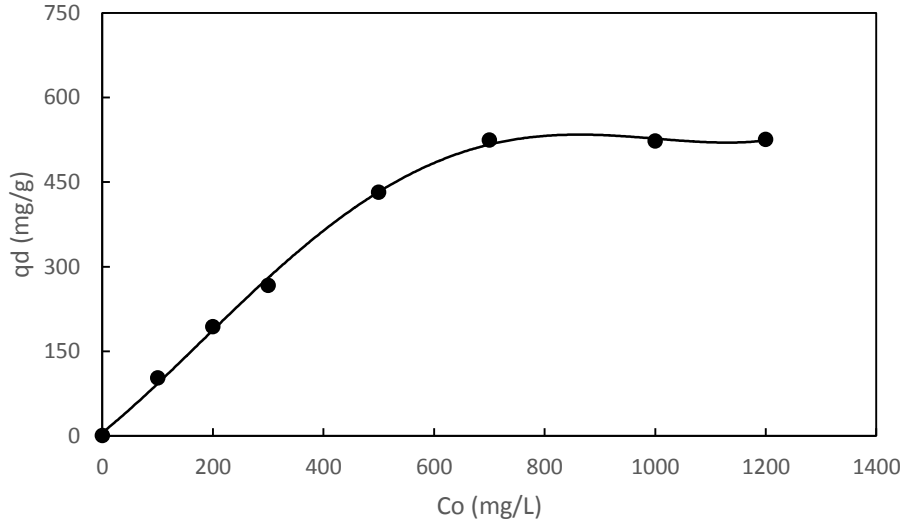
4.2.5. Başlangıç Boyarmadde Derişimi ve Temas Süresi Etkisi

NBB'nin [(Fe-Zn NPs)/C] ile heterojen Fenton-benzeri degradasyonuna başlangıç NBB derişiminin etkisi 50-1000 mg/L aralığında; pH=3.0, 50 mM H₂O₂, X_o= 0.1 g/L, T=40°C deney koşullarında araştırılmış; farklı başlangıç NBB derişimleri için zamanla değişen renk giderim miktarları Şekil 4.2.5.1'de; optimum degradasyon koşullarında denge anında renk giderim miktarlarının başlangıç derişimleri ile değişimi ise Şekil 4.2.5.2'de sunulmuştur. Şekil 4.2.5.1'den başlangıç boyar madde derişimi artışı ile zamanla giderimlerin ve dengeye ulaşma sürelerinin arttığı görülmektedir.



Şekil 4.2.5.1. NBB'in [(Fe-Zn NPs)/C] ile degradasyonunda farklı başlangıç boyar madde derişimlerinde giderilen NBB miktarlarının zamanla değişimi (T =40°C, pH=3, X_o=0.1 g/L, C_{H2O2}= 50 mM)

Şekil 4.2.5.2'den başlangıç NBB derişimi artışı ile giderimlerin arttığı daha yüksek derişimlerde ise giderimlerin yaklaşık sabitlendiği gözlenmiştir. Bu durumda, derişim artışı ile boyarmadde moleküllerinin kendi aralarındaki çarpışma sayılarının artması nedeni ile H₂O₂ ile boyarmadde arasındaki çarpışmaların azalması sonucu yüksek başlangıç boyarmadde derişimlerinde reaksiyonun tamamlanma süresi artacak; sonuçta renk giderim yüzdeleri azalacaktır.



Şekil 4.2.5.2. NBB'in [(Fe-Zn NPs)/C] ile degradasyonunda denge anında giderilen boyar madde miktarlarının başlangıç boyar madde derişimleri ile değişimi (pH=3, T=40°C, X₀=0.1 g/L, C_{H₂O₂}= 50 mM)

Şekil 4.2.5.2'de NBB derişiminin 700 mg/L derişimine kadar artışı ile sürücü güç, ΔC'nin artışı ile giderimlerin arttığı daha yüksek derişimlerde ise katalizör yüzeyindeki aktif merkezlerin boyar madde iyonlarınca doygunluğa erişmesi ile giderimlerin yaklaşık sabitlendiği gözlenmiştir.

4.2.6. Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi

NBB 'nin [(Fe-Zn NPs)/C] kompozit katalizörü ile degradasyonu kinetiğinin aydınlatılabilmesi için optimum koşullarda (başlangıç pH=3.0, Sıcaklık 40 °C, X₀= 0.1 g/L) kinetik veriler elde edilmiş; başlangıç hızları yöntemi ile matematiksel analizi yapılarak reaksiyon hız ifadesi belirlenmiştir.

Öncelikle hız ifadesi önerilmiş; Eşitlik 4.2.6.1'de verilmiştir:

$$-\frac{dC}{X_0 dt} = -\frac{dC^*}{dt} = k \cdot C^n \quad [4.2.6.1]$$

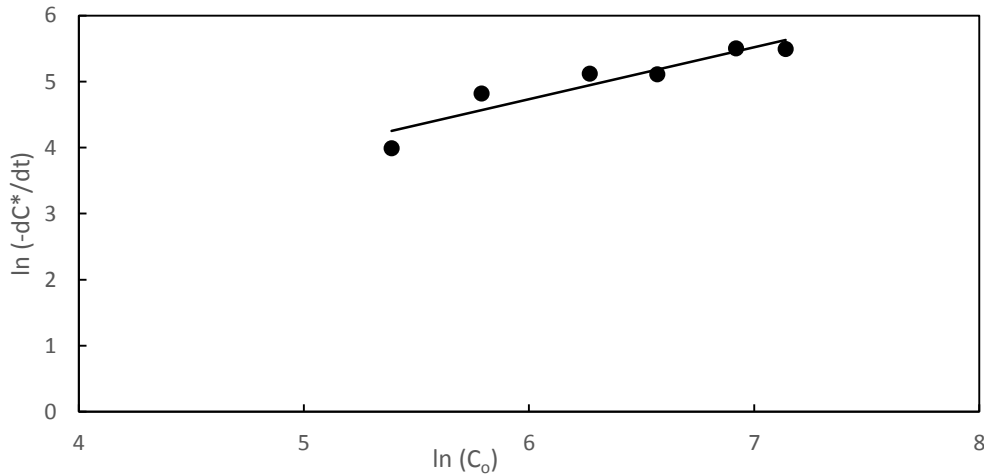
Bu eşitlikte; C; Ortamda kalan boyar madde derişimi (mg/L), X_0 ; katalizör derişimi (g/L), t; zaman, $-dC^*/dt$; birim katalizör kütlesi için degradasyon hızı (mg/g kat. min); k; degradasyon hız sabiti, n; ise degradasyon mertebesidir.

Eşitlik 4.2.6.1'in başlangıç hızları yöntemine göre doğrusal formu Eşitlik 4.2.6.2'de sunulmuştur:

$$\ln\left(-\frac{dC^*}{dt}\right) = \ln k + n \cdot \ln C_0 \quad (4.2.6.2)$$

Eşitlik 4.2.6.2'ye göre farklı C_0 değerleri için zamanla ortamda kalan boyar madde miktarlarının ($C^*=C_t/X_0$) değişiminden faydalanarak $t=0$ anı için elde edilecek teğetlerin eğimlerinden $(dC^*/dt)_{t=0}$ değerleri hesaplanarak eğimi n, kayması $\ln k$ olan doğrular elde edilmektedir. Bu çalışmada optimum sıcaklıkta farklı C_0 değerleri için kesikli bir sistemde bir seri deney yapılmış; elde edilen kinetik verilerden ve Eşitlik 4.2.6.2'den yararlanarak reaksiyona ait hız ifadesi belirlenmiştir. Yöntemin uygulaması Şekil 4.2.6.1'de sunulmuştur.

NBB 'nin, [(Fe-Zn NPs)/C] kompozit katalizörü ile degradasyonu için önerilen hız ifadesinde yer alan degradasyon mertebesi, $n=0.7848$ ve hız sabiti $k=1.024$ olarak hesaplanmış; degradasyon hız ifadesi; $-r_{deg} \text{ (mg/g kat. min)} = 1.024 (C)^{0.7848}$ belirlenmiştir.

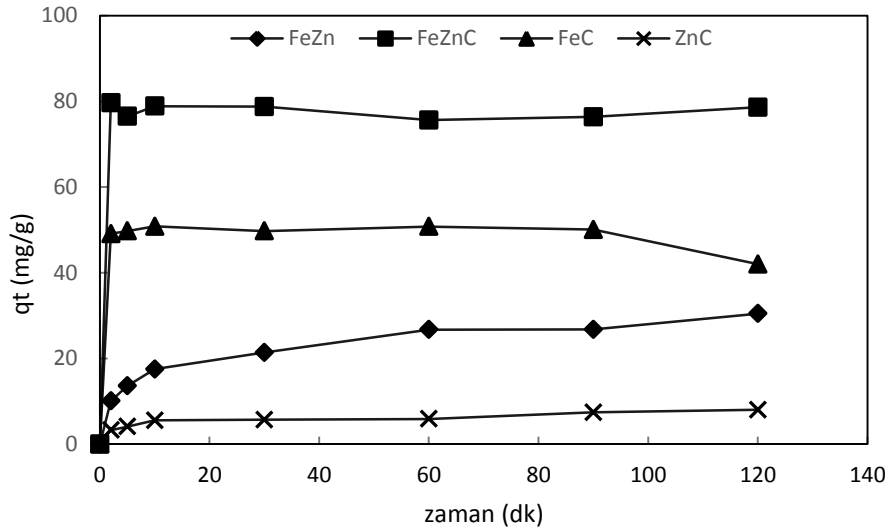


Şekil 4.2.6.1. [$\ln C_0$, $\ln (-dC^*/dt)$] grafiği (T=40 °C, pH=3.0, $X_0=0.1$ g/L)

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Heterojen Fenton-benzeri reaksiyonlar ile boyar maddenin yüksek verimli degradasyonunda kullanılabilecek kompozit katalizörlerin sentezlenmesinin amaçlandığı bu çalışmanın sonuçları aşağıda özetlenmiştir:

- Öncelikle [(Fe-Zn NPs)/C], [FeZn], [FeC] ve [ZnC] kompozit malzemeleri sentezlenmiş; model boyar madde olarak seçilen NBB'nin heterojen Fenton benzeri reaksiyon ile degradasyonunda bu kompozit malzemelerin NBB giderim verimleri sırasıyla %79, %28, %46 ve %7 olarak belirlenmiştir. Sentezlenen kompozit malzemeler ile heterojen Fenton benzeri reaksiyon ile NBB boyar maddesinin giderilen miktarlarının zamanla değişimi Şekil 5.1'de sunulmuş; en yüksek giderimin [(Fe-Zn NPs)/C] ile sağlandığı belirlenmiştir. Degradasyon çalışmaları en yüksek giderimin sağlandığı [(Fe-Zn NPs)/C] ile sürdürülmüştür.



Şekil 5.1. Sentezlenen katalizörlerin NBB giderim kapasitelerinin karşılaştırılması

(Başlangıç pH= 3.0, T=25 °C, C₀= 100 mg/L, X₀= 0,25 g/L, C_{H₂O₂}= 50 mM)

- Sentezlenen [(Fe-Zn NPs)/C] kompozit malzemesi çeşitli metotlar ile tanımlanmıştır. Sentezlenen malzemenin kristal yapısı ve faz durumu XRD analizi ile belirlenmiş; XRD grafiğinde belirli bir kristal yapıyı gösteren, dar ve keskin pikler elde edilememiş; sentezlenen malzemenin belirli bir kristal yapıya sahip olmadığı; yani amorf bir malzeme olduğu sonucuna varılmıştır.
- Çalışma kapsamında; (Fe-Zn NPs)/C'nin yanı sıra (Fe NPs)/C ve (Zn NPs)/C malzemeleri de sentezlenmiş ve yüzey özellikleri SEM analizi ile incelenmiş; tüm SEM

görüntülerinde, genel olarak mikroküreler ve bu mikrokürelerin üzerinde ve/veya çevresinde nanopartiküllerin olduğu görülmüştür. Bu mikrokürelerin hidroçar yapısındaki karbon, nano boyuttaki yapıların ise sentezlenmek istenen nanopartiküller olduğu düşünülmektedir. Degredasyon öncesi (Fe-Zn) NPs'nin ortalama tanecik boyutu Image-J programı ile yaklaşık 37.43 nm olarak hesaplanmış; degredasyon sonrası bu değer 68.84 nm olarak hesaplanmıştır.

- SEM görüntülerinden; degredasyon öncesi çoğunlukla düzenli küresel yapıda nanopartiküller mevcutken; degredasyon sonrası hem nanopartiküllerin aglomerasyonu sonucu tanecik boyutunun arttığı hem de nanopartiküllerin düzenli küresel formlarının bozulduğu görülmüştür.
- EDX analizi ile degredasyon öncesi (Fe-Zn NPs)/C'nin; kütlece % 58 karbon (C), % 12 oksijen (O), % 19 demir (Fe) ve % 10 çinko (Zn) elementlerini içerdiği; degredasyon sonrasında ise; kütlece % 57 karbon (C), % 20 oksijen (O), % 19 demir (Fe) ve % 4 çinko (Zn) elementlerini içerdiği belirlenmiştir.
- NBB'nin [(Fe-Zn NPs)/C] kompozit malzemesi ile gideriminde en yüksek verim için optimum koşullar; başlangıç pH 3.0, sıcaklık 40 °C, başlangıç boyar madde derişimi 700 mg/L, katalizör derişimi 0,25 g/L, hidrojen peroksit derişimi 50 mM olarak belirlenmiştir.
- NBB 'nin, [(Fe-Zn NPs)/C] kompozit katalizörü ile 40 °C sıcaklıkta degredasyon hız ifadesi; $-r_{deg} \text{ (mg/g kat. min)} = 1.024 \text{ (C)}^{0.7848}$ olarak belirlenmiştir.
- Sonuçlar, sentezlenen [(Fe-Zn NPs)/C] kompozit malzemesinin çeşitli boyarmaddeleri içeren atık sulardan Fenton-benzeri reaksiyonlar ile renk gideriminde etkin ve verimli bir heterojen katalizör olarak kullanılabileceğini göstermiştir.
- Proses ekonomisi çalışmaları yapılabilir. Kesikli sistemde yapılan bu çalışmadan elde edilen sonuç ve bulguların kullanıldığı sürekli çalıştırılacak atık su arıtım sistemleri tasarımılanabilir.
- Bu tez çalışması sonuçlarının bilimsel literatüre katkı sağlaması yanında atık su arıtım prosesi tasarımcılarına temel bilgi sağlama potansiyeli mevcuttur.
- Bu çalışma konusu alanında başka metalik kompozit malzemeler sentezlenerek katalizör özellikleri ve tanımlanması yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Gür, B.N., 2008, Tekstil endüstrisi atıksularının elektrokoagülasyonla arıtılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Ü. Fen Bil. Ens., 43 s.
- [2] Birgül, A., 2006, Tekstil endüstrisi atıksu arıtımında ileri oksidasyon proseslerinin kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Ü. Fen Bil. Ens., 122 s.
- [3] Öztürk, B., 2007, Fenton ve Fotofenton proseslerinin kombine atıksu arıtma tesisi atıksularına uygulanabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, 90 s.
- [4] Basso, D., Castello, D., Baratieri, M., Fiori, L., “Hydrothermal carbonization of waste biomass: Progress report and prospects”, In Proceedings of the 21th European Biomass Conference and Exhibition, Copenhagen, 3-7, 2013.
- [5] R.A.CraneT.B.Scott, Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology. Journal of Hazardous Materials 2012, Volumes 211–212, Pages 112-125.
- [6] <maycalistaylari.comu.edu.tr/maycalistaylari/phocadownload/userupload/davetlikonusmacilar/sakir_erkoc_davetli_konusmaci.pdf> Erişim 10.01.2019.
- [7] Zaki, A. Processing and Synthesis Techniques for the Preparation of Nanomaterials. <<http://www.azonano.com/details.asp?ArticleID=1710>>. Erişim 22 Nisan 2019.
- [8] Wolfgang, L. Bottom-up Methods for Making Nanotechnology Products. <<http://www.azonano.com/details.asp?ArticleID=1079>>. Erişim 22 Nisan 2019.
- [9] Jian, J.K., Wang, C., Zhang, Z.H., Chen, X.L., Xu, L.H. and Wang, T.M., 2006. Nectie- like ZnO nanobelts grown by a self-catalytic VLS process, Materials Letters, 60, 3809-3812.
- [10] Mende, L. and Driscoll, J., 2007. ZnO nanostructures, defects and devices, Materials Today, 10, 40-47.
- [11] Somiya, S. and Roy, R., 2000. Hydrothermal synthesis of fine oxide powders, Bulletin of Material Science, 23, 453-460.
- [12] Gencer, Ö., 2008. Bakır ve Bakır Oksit Nanopartiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroлиз Yöntemi ile Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [13] Ebin, B., 2007. Demir Nanopartiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroлиз ve Hidrojen Redüksiyonu Yöntemi ile Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [14] Rodriguez, A., and Fernández-Garcia, M., 2007. Synthesis, properties and applications of oxide nanomaterials, 62.
- [15] Arıĝ, E., 2010, Nanoyapıda Çinko Oksit Partiküllerinin Üretimi ve Karakterizasyonu Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul, 7 s.
- [16] Kaykıoĝlu, G. and Debik E., 2006. Color Removal from Textile Wastewater with Anaerobic Treatment Process Journal of Engineering and Natural Sciences. (4), 10.
- [17] Tantak, N.P., Chaudhari, S., 2006. Degradation of Azo Dyes by Sequential Fenton's Oxidation and Aerobic Biological Treatment. Journal of Hazardous Materials, 136 (3): 698-705,
- [18] Gürel, C., 2006, Tekstil atıksularından boyarmaddelerin elektrokimyasal yükseltgeme ile giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, 80 s.
- [19] Rodrigues, S.D.C., Madeira, L.M., Boaventura, R.A.R., 2009. Optimization of the Azo Dye Procion Red H-EXL Degradation by Fenton's Reagent Using Experimental Design, Journal of Hazardous Materials, 164(2-3): 987-994.
- [20] Hararcı Sibel, 2005. Tekstil Sanayisinde Anahtar Çevresel Konular, Bursa Çevre Merkezi, Bursa.
- [21] Özcan, A., 2010. Organik Kirletici İçeren Atık Suların Elektro-Fenton Yöntemiyle Arıtılması. Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Eskişehir.
- [22] Taşçı, Ç., 2010, Boyar maddeler, Bitirme ödevi, Sakarya Üniversitesi, Kimya Bölümü, Sakarya.
- [23,] Pilatin, S., 2004, Beyaz çürükçül funguslar ile tekstil boyarmaddelerin renginin giderilmesi, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Eskişehir.
- [24] Uçar, B., 2009, Tekstil atıksularındaki reaktif boyaların farklı katı atıklar kullanılarak adsorpsiyonla giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- [25] Karatas, M., Argun, Y.A. ve Argun, M.E., 2012, Decolorization of antraquinonic dye, Reactive Blue 114 from synthetic wastewater by Fenton process: Kinetics and thermodynamics, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 18, 1058-1062.
- [26] Başer, I. and Inancı, Y., 1990. Boyar Madde Kimyası. Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları, 47-52, 35-37

- [27] Demirci, C., 2007, Pamuklu tekstil endüstrisi atıksularındaki rengin foto-Fenton prosesiyle giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Elazığ.
- [28] Bire, M., 2011. İleri Oksidasyon Yöntemleriyle (UV, Ultrases, Katalizör) Atık Sulardan Boyar Madde Giderimi. Y.Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [29] Dolaz, M., 2006. Fosfonil Grubu İçeren Yeni Azo-Bileşiklerinin ve Bunların Metal Komplekslerinin Araştırılması. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara.
- [30] Clarke, N., Knowles, G., 1982. High-Purity Water Using H₂O₂ and UVRadiation, Effluent & Water Treatment Journal, 22, 9, 335.
- [31] Gökkuş, Ö., 2006, Dispers boyarmadde içeren tekstil atıksularında renk giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Teknolojileri Anabilim Dalı, Sivas.
- [32] Gönder, B., 2004, Fenton prosesi ve iyon değişimi kombinasyonu ile renkli atıksuların arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- [33] APHA, AWWA and WPCF, 1985. Standart Methods For the Examination of Water and Wastwater. Sixteenth Edition, Washington, DC, 76-538.
- [34] Aydoğdu, G., 2012. Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularında Renk Gideriminin Entegre Arıtım Yaklaşımıyla İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul.
- [35] Arıcı Y. 2000. Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boyarmaddelerden Kaynaklanan Rengin Fenton Prosesi ile Giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi. İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul.
- [36] Demir G., 2002. Azo Boyarmaddeleri İçeren Tekstil Atıksularının Beyaz Çürükçül Funguslarla (Phanerochaete Chrysosporium) Renk Giderimi. Doktora Tezi. İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [37] Pak, Ü. 2011. Ekmek Mayası Endüstrisi Seperasyon Prosesi Atıksularında Membran Prosesler İle Renk Giderimi. Yüksek Lisans Tezi. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul.
- [38] Lau, W., Ismail, A.F., 2007, Polymeric nanofiltration membranes for textile dye wastewater treatment: Preparation, performance evaluation, transport modelling, and fouling control-a review, Advance Membrane Tech. Research Centre, 245, 1-3, 321-348.
- [39] Güvenç, S., 2009, Fe+3 iyonu ile modifiye edilmiş zeolit minerali varlığında tekstil endüstrisi banyo boyama atık suyunun heterojen foto oksidasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze.

- [40] Dalgıç, G., 2013, Parasetamol içeren atıksularda kirletici parametrelerin gideriminde ileri oksidasyon yöntemlerinin uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- [41] Vandevivere, P.C., Bianchi, R., Verstrete, W., 1998. "Treatment and reuse of wastewater from the textile wet processing industry: Review of emerging technologies", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 72, 289-302.
- [42] Koçyiğit, H. Tekstil Atıksularındaki Reaktif Boyaların (Reaktif Mavi 19, Reaktif Kırmızı 198) Ardışık Kesikli Reaktörlerle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi. 2008. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [43] Sevimli, M.F., 2000, Tekstil endüstrisi atıksularından ozonlama ile renk giderimi ve ozonlamanın biyolojik arıtılabilirliğe etkisi, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens., 216 s.
- [44] Göde, F., 2002. Reçinelerle Ağır Metal Adsorpsiyonu ve Atık Sulara Uygulanması, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [45] Şahin Y, 2006. Asit Banyosu Atıksularının Kimyasal Prosesler ile Ön Arıtılabilirliğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul.
- [46] Robinson, T. McMullan, G. Marchant, R. And Nigam, P., 2001. Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current, 139, *Treatment Technologies With a Proposed Alternative, Bioresource Technology*, 77, 247-255.
- [47] Fakı, A., 2007, Reaktif tekstil boyar maddelerinin zeolit kolonda adsorpsiyon yolu ile giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- [48] Kurt, U., 2007, Fenton ve elektrokimyasal yöntemlerle evsel atıksuların arıtılabilirliğinin araştırılması, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bil. Ens., 72 s.
- [49] Rice R.G., 1997. Application of Ozone for Industrial Wastewater Treatment- A Review. *Ozone Science Engineering*. 18(6): 477-515.
- [50] Kocaer, F.O ve Alkan, U., 2002, Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7, 1, 9 s.
- [51] Büyükmurat, S., 1991. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul.
- [52] Erdem, V., Taşdemir, T., 2010, Flokülasyon yöntemi ile atıksudan askıda tanelerin giderimi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi Cilt:XXIII, Sayı:1, Eskişehir*.
- [53] Dokuzoğlu, Z., 2008, Boyar madde içeren tekstil atıksularının ileri oksidasyon işlemiyle biyolojik arıtılabilirliğinin artırılması, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Bursa.

- [54] Oppenländer, T., 2007. Photochemical Purification of Water and Air : Advanced Oxidation Processes (Aops): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts. ISBN 3527305637, Germany, 368s.
- [55] Kemer M. ve Kara Ş., 1998. Pamuklu Sentetik Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtılması, U.Ü., Bursa, 225 s.
- [56] Ertugay, N., 2012, Homojen ve heterojen ileri oksidasyon sistemleri ile boyar madde giderimi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum.
- [57] Bahadır, E.B., 2012. Tekstil Endüstrisi Arıtılmış Atıksularında Renk ve Öncelikli Kirleticilerin Ozon Teknolojisi İle Gideriminin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- [58] Sun, J.H., Sun, S.P., Liang, G., Qiao, L.P., 2006. "Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process", Dyes and Pigments, 1-6.
- [59] Hao, O.J., Kim, H., Ve Chang, P.C., 2000, "Decolorization of wastewater", Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 30, s. 449-505.
- [60] Legrını, O., Oliveros, E., Braun, A.M., 1993, Photochemical processes for water treatment. Chem. Res. 93, 671-698.
- [61] Solozenko, E.G., Soboleva, N.M., Goncharuk, V.V., 1995. Decolorization of azodyne solutions by Fenton reagent , Water Resource, 29(9), 2206- 2210.
- [62] Pérez-Estrada, L.A., Malato, S., Gernjak, W., Aguera, A., Thurman, E.M, Fernandez Alba A.R., 2005, Photo-Fenton Degratıon of Diclofenac: Identification of Main Intermediates and Degratıon Pathway, Environ.Sci.Technol, 39, 8300-8306.
- [63] Öden, M.K., 2010, Sentetik tekstil atıksularında boyar maddelerin Fenton prosesi ile arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya.
- [64] Rivas, F.J., Beltran, F.J., Gimeno, O. And Frades, J. 2001. Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. Journal of Agricultural and Food Chemistry. (4), 1873-1880.
- [65] Gürtekin, E., Şekerdağ, N., 2008, Bir ileri oksidasyon prosesi : Fenton Prosesi, Mühendislik Bilimleri Dergisi, 14, 3, 229-236.
- [66] Gürkan T., 2011. Fenton Prosesi Yardımıyla Azo Grubu İçeren Asidik Boya Çözeltilerinin Degrasyonunun İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Antalya.

- [67] Duman, E., 2006, İlaç endüstrisi atıksularının Fenton oksidasyonu ile arıtılabilirliğinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- [68] Cihanoğlu, A., Gündüz, G., & Dükkancı, M. (2015). Degradation of acetic acid by heterogeneous Fenton-like oxidation over iron-containing ZSM-5 zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 165, 687-69.
- [69] Wang, N., Zheng, T., Zhang, G., & Wang, P. (2016). A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 762-787.
- [70] Mirzaei, A., Chen, Z., Haghghat, F., Yerushalmi, L. (2017). Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogenous Fenton-type processes–A review. *Chemosphere*, 174, 665-688.
- [71] Liang, C., Liu, Y., Li, K., Wen, J., Xing, S., Ma, Z., Wu, Y., “Heterogeneous photo-Fenton degradation of organic pollutants with amorphous Fe-Zn-oxide/hydrochar under visible light irradiation”, *Separation and Purification Technology*, 188, 105-111, 2017.
- [72] Xu, H. Y., Liu, W. C., Qi, S. Y., Li, Y., Zhao, Y., & Li, J. W. (2014). Kinetics and optimization on discoloration of dyeing wastewater by schorl-catalyzed fenton-like reaction. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 79(3), 361-377.
- [73] Huang, Y. H., Su, C. C., Yang, Y. P., & Lu, M. C. (2013). Degradation of aniline catalyzed by heterogeneous Fenton-like reaction using iron oxide/SiO₂. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 32(2), 187-192.
- [74] Zhang, A., Wang, N., Zhou, J., Jiang, P., & Liu, G. (2012). Heterogeneous Fenton-like catalytic removal of p-nitrophenol in water using acid-activated fly ash. *Journal of hazardous materials*, 201, 68-73.
- [75] Niu, H., Zhang, D., Zhang, S., Zhang, X., Meng, Z., & Cai, Y. (2011). Humic acid coated Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as highly efficient Fenton-like catalyst for complete mineralization of sulfathiazole. *Journal of hazardous materials*, 190(1), 559-565.
- [76] Wang, Y., Zhao, H., Li, M., Fan, J., & Zhao, G. (2014). Magnetic ordered mesoporous copper ferrite as a heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of imidacloprid. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, 534-545.
- [77] Cleveland, V., Bingham, J. P., & Kan, E. (2014). Heterogeneous Fenton degradation of bisphenol A by carbon nanotube-supported Fe₃O₄. *Separation and Purification Technology*, 133, 388-395.

[78] Cihanoğlu, A., Gündüz, G., & Dükkancı, M. (2015). Degradation of acetic acid by heterogeneous Fenton-like oxidation over iron-containing ZSM-5 zeolites. Applied Catalysis B: Environmental, 165, 687-69.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Ege Karadeniz
Doğum Tarihi : 11.03.1992
E-mail : karadenizegech@gmail.com
Öğrenim Durumu :

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Kimya Mühendisliği	Ankara Üniversitesi	2016
Yüksek Lisans	Kimya Mühendisliği	Mersin Üniversitesi	2019
Doktora	-	-	-

Görevler :

Görev Ünvanı	Görev Yeri	Yıl
Ar-Ge&Kalite Mühendisi	Teknopanel Çatı ve Cephe Panelleri Üretim San. Ve Tic. A.Ş	2016- ...

ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

1. Kahveci, O., Karadeniz, E., Öder, S., Büyükbayram, S., Güzel, B.,Eps Levhalara İnorganik Kaplama İle Yanmaz Özellik Kazandırılması, 4. Uluslararası Akdeniz Bilim ve Mühendislik Kongresi Bildiri Kitabı, s 1156, Antalya, 2019.
2. Kahveci, O., Karadeniz, E., Öder, S., Büyükbayram, S., Gündüz, Ö., Güzel, B., Yanmaz Poliüretanlı Panel Üretimi, 4. Uluslararası Akdeniz Bilim ve Mühendislik Kongresi Bildiri Kitabı, s 1076, Antalya, 2019.