



**MANYETİT NANOPARTİKÜLLER KULLANILARAK  
SONO-FENTON PROSESİYLE SULU  
ÇÖZELTİLERDEN BOYA GİDERİMİ**

**Canan KARACA**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Fizikokimya Bilim Dalı**

**Prof.Dr. Semra KARACA**

**2017**

**Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MANYETİT NANOPARTİKÜLLER KULLANILARAK  
SONO-FENTON PROSESİYLE SULU  
ÇÖZELTİLERDEN BOYA GİDERİMİ**

**Canan KARACA**

**KİMYA ANABİLİM DALI  
Fizikokimya Bilim Dalı**

**ERZURUM  
2017**

**Her hakkı saklıdır**



T.C.  
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



TEZ ONAY FORMU

**MANYETİT NANOPARTİKÜLLER KULLANILARAK SONO-FENTON PROSESİYLE  
SULU ÇÖZELTİLERDEN BOYA GİDERİMİ**

**Prof. Dr. Semra KARACA** danışmanlığında, **Canan KARACA** tarafından hazırlanan bu çalışma, **05/07/2017** tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı -Fizikokimya Bilim Dalı'nda Yüksek lisans tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Ahmet GÜRSES

İmza :

Üye : Prof. Dr. Semra KARACA

İmza :

Üye : Prof. Dr. Songül DUMAN

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu'nun **13.07/2017** tarih ve **..28.../..26.....** nolu kararı ile onaylanmıştır.

**Prof. Dr. Cavit KAZAZ**  
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri kapsamında desteklenmiştir.  
Proje No:2016/169

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### MANYETİT NANOPARTİKÜLLER KULLANILARAK SONO-FENTON PROSESİYLE SULU ÇÖZELTİLERDEN BOYA GİDERİMİ

Canan KARACA

Atatürk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı  
Fizikokimya Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Semra KARACA

Bu çalışmada, yüksek enerjili küre tipi değirmende öğütülerek hazırlanan nano boyutlu manyetit ( $Fe_3O_4$ ) nanopartikülleri katalizör olarak kullanılarak, heterojen sono-Fenton prosesiyle sulu çözeltilerden katyonik bir boya olan Basic Violet 10'un (BV10) giderimi amaçlandı. Mikro ve nano boyutlu manyetit örnekleri X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX), Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) analiz yöntemleri ile karakterize edildi. Öğütme sonrasında mikro boyutlu manyetit, fizikokimyasal özelliklerindeki iyileşmelere paralel olarak katalitik aktivitesi arttı ve 6 saat süre ile öğütülen manyetit örneği heterojen sono-Fenton prosesiyle BV10 gideriminde en yüksek katalitik aktivite gösterdi. pH, katalizör dozu, hidrojen peroksit konsantrasyonu, ultrasonik güç ve başlangıç BV10 konsantrasyonunu içeren deneysel parametrelerin BV10'un giderim etkinliğine etkisi araştırıldı. BV10 giderim etkinliği için optimum koşullar, pH değeri 3, katalizör dozu  $1,5 \text{ gL}^{-1}$ , hidrojen peroksit konsantrasyonu 36 mM, ultrasonik güç 450 W ve başlangıç BV10 konsantrasyonu  $30 \text{ mgL}^{-1}$  olarak bulundu. Optimum şartlarda yapılan deneyde 120 dakika sonra BV10 giderim etkinliği %75,94 olarak gerçekleşti. İnhibitör ilave edildikten sonra yapılan deneylerden  $\cdot OH$  radikallerinin baskın oksidatif türler olduğu, fakat  $O_2^-/HO_2$  türlerinin de BV10 parçalanmasında kısmen rol oynadıkları anlaşıldı.

**2016, 115 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Bilyalı öğütme prosesi; Manyetit nano yapılar; Sono-Fenton; Sonokatalizör; Basic Violet10; Atık su arıtımı

## ABSTRACT

Master Thesis

### DYE REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY SONO-FENTON PROCESS USING MAGNETITE NANOPARTICLES

Canan KARACA

Atatürk University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry  
Department of Physical Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Semra KARACA

The removal of Basic Violet 10 (BV10), a cationic dye, from aqueous solutions by heterogeneous sono-Fenton process over the nano-sized magnetite( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )catalyst prepared by the milling of micro sized magnetite using high energy planetary ball milling process was aimed. The magnetite samples after and before ball milling operation were characterized by means of the X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), Brunauer-Emmett- Teller (BET) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis methods. The catalytic activity of the ball milled magnetite sample enhanced in parallel with the improvements in the its physicochemical properties and ball milled magnetite of 6 h demonstrated the highest catalytic activity in BV10 degradation by heterogeneous sono-Fenton process. Effect of experimental parameters involving pH, catalyst amount, hydrogen peroxide concentration, ultrasonic power and initial BV10 concentration on the decolorization efficiency of BV10 were investigated. The optimum conditions for the BV10 removal efficiency was found to be pH value of 3, catalyst dosage of  $1,5 \text{ gL}^{-1}$ , hydrogen peroxide concentration of 36 mM, ultrasonic power of 450W and initial BV10 concentration of  $30 \text{ mgL}^{-1}$ . The removal efficiency of BV10 was 75.94% at this conditions after reaction time of 120 min. The trapping experiments revealed that  $\cdot\text{OH}$  radicals are the dominant oxidative species, but  $\text{O}_2^-/\text{HO}_2$  radicals have also a partly role in BV10 degradation. The results of GC-MS analysis confirmed efficient degradation of BV10 molecules in aqueous solution during the process.

**2016, 115 sayfa**

**Keywords:** Ball milling process; Magnetite nanostructures; Sono-Fenton; Sonocatalyst Basic Violet10; Wastewater treatment

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi çalışması olarak sunduğum bu çalışma, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Araştırma laboratuvarı'nda yapılmıştır.

Bu çalışma alanına beni yönlendiren, tezimin hazırlanmasında bilgi ve emeği ile bana yardımcı olan, tecrübeleri ve verdiği her türlü destekle karşılaştığım zorlukları kolayca aşmamı sağlayan, huzurlu bir çalışma ortamı sağlayan tez danışmanım saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Semra KARACA'ya derin minnet ve şükranlarımı sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımnda bana her türlü katkı sağlayan, bilgi ve birikiminden yararlandığım başta Dr. Aydın HASSANI olmak üzere tüm araştırma grup arkadaşlarıma,

Çalışmalarım esnasında huzurlu bir aile ortamında çalışma imkânı sağlayan Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nün tüm hoca, öğrenci ve çalışanlarına,

GC-MS analizlerimi yapan Sayın Doç. Dr. Bilal YILMAZ'a, manyetit mineralini temin edip öğütme işlemini yapan Sayın Yrd. Doç. Dr. Özkan AÇIŞLI'ya, tezimi inceleyerek savunma sınavını yapıp değerli katkılarda bulunan jüri üyeleri başta Sayın Prof.Dr. Ahmet GÜRSES olmak üzere, Sayın Prof.Dr. Songül DUMAN'a,

Çalışmamı destekleyen Atatürk Üniversitesi rektörlüğüne, bazı analizlerimi kendi imkanlarıyla yapan Tebriz Üniversitesi öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Alireza KHATAEE'ye sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca, çalışmam boyunca verdikleri maddi, manevi destekleriyle beni destekleyen başta abim Mehmet KARACA olmak üzere aileme tüm kalbimle teşekkür ederim.

**Canan KARACA**

**Haziran, 2017**

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1. Boya ve Pigmentler.....	2
1.2. Renk ve Karakter.....	2
1.3. Boya ve Pigmentlerin Sınıflandırılması.....	7
1.3.1. Kimyasal yapılara göre boya sınıfları.....	8
1.3.1.a. Azo boyaları.....	8
1.3.1.b. Antrakinon boyaları.....	9
1.3.1.c. İndigo boyalar.....	10
1.3.1.d. Ftalosiyenin boyaları.....	11
1.3.1.e. Kükürt boyaları.....	13
1.3.1.f. Nitro ve nitrozo boyaları.....	14
1.3.2. Uygulama yöntemlerine göre boya sınıfları.....	14
1.3.2.a. Reaktif boyalar.....	14
1.3.2.b. Dispers boyalar.....	15
1.3.2.c. Asidik boyalar.....	15
1.3.2.d. Bazik boyalar.....	15
1.3.2.e. Direk boyalar.....	16
1.3.2.f. Vat boyaları.....	17
1.4. İnorganik ve Organik Pigmentler.....	17
1.5. Boyaların Etkileri.....	19
1.6. Atıksu Arıtımı.....	21
1.7. Boya Arıtımı İçin Yöntemler.....	24
1.8. İleri Oksidasyon Prosesleri.....	25
1.8.1. Homojen ileri oksidasyon prosesleri.....	29

1.8.1.a. Fotoliz.....	30
1.8.1.b. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV.....	30
1.8.1.c. Fenton ve foto fenton oksidasyonu.....	31
1.8.1.d. Elektro-Fenton ve foto elektro-Fenton prosesi.....	33
1.8.1.e. Ozonlama (O <sub>3</sub> ) prosesi.....	34
1.8.1.f. Ozonun fotolizi (O <sub>3</sub> /UV).....	35
1.8.1.g. Hidrojen peroksit/ozon (O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) prosesi .....	36
1.8.1.h. Hidrojen peroksit/ozon/UV (O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV) prosesi .....	37
1.8.1.i. O <sub>3</sub> /US prosesi .....	37
1.8.2. Heterojen ileri oksidasyon prosesleri .....	37
1.8.2.a. Katalitik ozonlama (O <sub>3</sub> /katalizör).....	37
1.8.2.b. Fotokatalitik oksidasyon.....	40
1.8.2.c. Fotokatalitik ozonlama .....	41
1.8.2.d. Sono Fenton prosesi .....	41
<b>2. KAYNAK ÖZETLERİ .....</b>	<b>47</b>
<b>3. MATERYAL ve METOT .....</b>	<b>59</b>
3.1. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler .....	59
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri.....	59
3.1.2. Kullanılan cihazlar ve özellikleri .....	60
3.2. Katalizörün Hazırlanması.....	61
3.3. Basic Violet 10 (BV10) Boyasının Özellikleri.....	62
3.4. Deneysel Kısım .....	63
3.5. Katalizörün Sıfır Yük Noktası (pH <sub>pzc</sub> )nın Belirlenmesi.....	66
3.5. GC-MS Analizi.....	67
3.6. Analitik Yöntemler.....	68
3.6.1. Spektroskopik analiz .....	68
3.6.1.a. Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi (UV-Visible).....	68
3.6.1.b. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) .....	69
3.6.1.c. X-Işınları kırınımı (XRD).....	70
3.6.2. Morfolojik analiz.....	71
3.6.2.a. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	71
3.6.2.b. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) .....	72



3.7. Yüzey alanı ve gözeneklilik özelliklerinin tayini (Brunauer-Emmett-Teller gaz adsorpsiyonu-BET).....	72
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....</b>	<b>74</b>
4.1. Katalizör Karakterizasyonu .....	74
4.1.1. XRD analizi .....	74
4.1.2. FT-IR analizi .....	77
4.1.3. Morfolojik analiz.....	78
4.1.4. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	81
4.2. Ultrason destekli Heterojen Fenton Prosesiyle Sulu Çözeltilerden Basic violet 10 (BV10) Giderimi .....	82
4.2.1. Farklı oksidasyon prosesleriyle BV-10 gideriminin karşılaştırması .....	83
4.2.2. Deneysel parametrelerin sono-Fenton prosesi üzerine etkisi .....	87
4.2.2.a. Başlangıç çözelti pH'sının etkisi.....	87
4.2.2.b. Başlangıç H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> konsantrasyonunun etkisi .....	90
4.2.2.c.Katalizör konsantrasyonunun etkisi.....	92
4.2.2.d. Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi.....	93
4.2.2.f. Ultrasonik gücün etkisi .....	95
4.2.2.g. İnhibitör ilavesinin etkisi.....	96
4.3. GC-MS analiz yöntemiyle parçalanma ara ürünlerinin analizi .....	100
<b>5. SONUÇ.....</b>	<b>103</b>
KAYNAKLAR .....	106
ÖZGEÇMİŞ .....	116

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

$\mu\text{m}$	Mikrometre
A	Absorbans
C	Konsantrasyon
$C_0$	Başlangıç Konsantrasyonu
cm	Santimetre
d	Tipin ucundaki en alt atom ile örnekdeki en yüksek atom arasındaki uzaklık
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
İOP	İleri oksidasyon prosesleri
k	Debye Scherrer sabiti (0,89)
$\lambda$	Dalga boyu
mL	Mililitre
$N_2$	Azot
nm	Nanometre
P	Basınç
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
T	Sıcaklık
t	Zaman
TEM	Geçirimli elektron mikroskopi
UV-Vis	UV-görünür bölge elektronik soğurma spektroskopisi
V	Hacim
XRD	X ışını kırınımı
$\epsilon$	Molar absorbtivite katsayısı

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. 4-Hidroksiazobenzen'in bileşenleri.....	5
Şekil 1.2. Elektromanyetik spektrum.....	7
Şekil 1.3. İki farklı gruba bağlı bir azo grubu için örnek.....	8
Şekil 1.4. Çeşitli azo boya örnekleri.....	9
Şekil 1.5. Antrakınon boya için tipik iki örnek (a) Dispers Kırmızı 60 (b) Reaktif Mavi 19.....	10
Şekil 1.6. İndigo boyalarının kimyasal yapıları (a) İndigo, (b) Mor renk ve (c) Indigo karmin.....	11
Şekil 1.7. Ftalosiyanın kimyasal yapısı (a) ve onun bazı türev boya; Direk mavi 86 (b) ve Reaktif Mavi 21 (c).....	12
Şekil 1.8. Nitro boya için kimyasal yapısı (a) Dispers Sarı 1 (b) Asit Sarı 24 ve (c) Pikrik Asit.....	14
Şekil 1.9. Organik pigmentlerin sınıflandırılması.....	18
Şekil 1.10. İnorganik pigmentlerin sınıflandırılması.....	19
Şekil 1.11. Boya giderim yöntemleri.....	25
Şekil 1.12. Fotokimyasal bozunmanın dalga boyu aralığı.....	28
Şekil 1.13. Atık su arıtımı için farklı ileri oksidasyon prosesleri.....	29
Şekil 1.14. Manyetit (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) mineralinin yapısal gösterimi.....	46
Şekil 3.1. Öğütme işleminde kullanılan değirmen cihazı.....	62
Şekil 3.2. Sono-Fenton deneylerinin yapıldığı ultrasonik banyo.....	63
Şekil 3.3. BV10 gideriminde izlenen deneysel prosedürün şematik gösterimi.....	64
Şekil 3.4. Deney sonrasında manyetit katalizörünün mıknatısla toplanması.....	65
Şekil 3.5. Deneylerde kullanılan nano boyutlu manyetit katalizörü için yükün sıfır noktası (pH <sub>SYN</sub> ).....	67
Şekil 3.6. Bir X-ışını tüpünün şematik gösterimi.....	70
Şekil 3.7. Taramalı elektron mikroskopunun şematik gösterimi.....	71
Şekil 3.8. Geçirimli elektron mikroskopunun şematik gösterimi.....	72
Şekil 4.1. Mikro boyutlu (a) ve Nano boyutlu (b) manyetit nanopartiküllerin XRD difraktogramı.....	74

<b>Şekil 4.2. (a) Mikro boyutlu (b) nano boyutlu manyetit örneklerinin FTIR</b>	
spektrumu .....	78
<b>Şekil 4.3. Farklı büyütme oranlarıyla, mikro boyutlu(a-c) ve nano boyutlu(d-f)</b>	
manyetit örneklerinin SEM görüntüleri.....	79
<b>Şekil 4.4. Mikro boyutlu ve (a) nano boyutlu (b) manyetit örneklerinin EDX</b>	
spektrumu .....	80
<b>Şekil 4.5. Mikro boyutlu (a) ve nano boyutlu (b) manyetit örnekleri için azot</b>	
adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi. İçteki grafikler karşılık gelen azot	
adsorpsiyon eğrisini göstermektedir.....	81
<b>Şekil 4.6. BV10 un optimum şartlarda farklı proseslerle giderimi .....</b>	86
<b>Şekil 4.7. BV10 giderim etkinliği üzerine mikro boyutlu katalizörün yüksek enerjili</b>	
küre tipi değirmende öğütme süresinin etkisi.....	87
<b>Şekil 4.8. Sono-Fenton prosesi ile BV10 giderim etkinliğine çözelti başlangıç</b>	
pH'sının etkisi a) farklı sürelerde b) 120 dk için .....	88
<b>Şekil 4.9. Farklı pH değerlerinde 120 dk sonra çözelti fazında çözülmüş demir</b>	
konsantrasyonu .....	90
<b>Şekil 4.10. Sono-Fenton prosesi ile BV10 giderimine H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun</b>	
etkisi .....	91
<b>Şekil 4.11. Sono-Fenton prosesi ile BV10 giderim etkinliği üzerine katalizör</b>	
miktarının etkisi a) Süreye bağlı olarak b) 120 dk süre için. ....	93
<b>Şekil 4.12. Sono-Fenton prosesi ile boya giderim etkinliği üzerine başlangıç BV10</b>	
konsantrasyonunun etkisi .....	94
<b>Şekil 4.13. Sono-Fenton prosesiyle BV10'un giderim etkinliğine ultrason gücünün</b>	
etkisi .....	95
<b>Şekil 4.14. BV10 giderim etkinliği üzerine inorganik inhibitör ilavesinin etkisi.....</b>	97
<b>Şekil 4.16. Modifiye manyetit katalizörü beraberliğinde heterojen sono-Fenton</b>	
prosesi ile BV10 bozunumu için önerilen mekanizmanın şematik	
gösterimi.....	99

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Bazı boyaların kromofor grupları .....	3
Çizelge 1.2. Bazı genel konjuge olmayan kromoforların özellikleri .....	4
Çizelge 1.3. Absorplanan ışığın renk ve dalga boyu arasındaki ilişki .....	6
Çizelge 1.4. Başlıca boyar madde sınıfları ve renk karakter indeks sayıları .....	7
Çizelge 1.5. Avantajları ve dezavantajları ile renk giderimi için kullanılan farklı işlemler veya reaktifler .....	20
Çizelge 1.6. Tipik bir tekstil atık suyunun temel özellikleri.....	23
Çizelge 1.7. Genel bazı yükseltgeyici türlerin elektokimyasal potansiyelleri .....	26
Çizelge 1.8. Tipik İOP sistemleri.....	27
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri.....	59
Çizelge 3.2. Kullanılan makine-teçhizat ve diğer cam malzemeler .....	60
Çizelge 3.3. BV10'un karakteristik özellikleri .....	62
Çizelge 3.4. Deneylerde kullanılan parametreler ve karşılık gelen değerleri .....	66
Çizelge 4.1. Mikro boyutlu manyetit örneğinin karakteristik XRD sonuçları.....	75
Çizelge 4.2. Nano boyutlu manyetit örneğinin karakteristik XRD sonuçları .....	76
Çizelge 4.3. Mikro boyutlu ve nano boyutlu manyetit örneklerinin hücre parametreleri ve kristal boyutları .....	77
Çizelge 4.4. Mikro boyutlu ve nano boyutlu manyetit örneklerinin porozite özellikleri .....	82
Çizelge 4.5. 15 dakikalık sono-Fenton prosesi sonucunda BV10'un GC-Mass analiz yöntemiyle tanımlanmış bazı ara ürünleri. ....	101

## 1. GİRİŞ

Su, evrenin ve yerküre ekosisteminin sağlıklı bir şekilde ilerleyişi için hayati önem taşıyan önemli bir bileşendir. Fakat artan nüfus ve bu sayede gelişen teknolojiyle endüstriyel faaliyetlerin artması beraberinde önemli ölçüde su, hava ve toprak kirliliği oluşturmaktadır. Dünya nüfusunun geometrik büyümesi, evsel ve tarımsal faaliyetler, modern sanayileşme ve uygarlık ve diğer jeolojik, çevresel ve küresel değişimler nedeniyle su kirliliği her geçen gün artmaktadır. Endüstri ortamında oluşan atıklar ciddi bir arıtım işlemine tabi tutulmadan alıcı ortamlara bırakıldığı için bu sorun giderek büyümekte ve doğal su kaynakları giderek tükenmektedir. İçilebilir su kaynaklarına ulaşma dünyanın büyük bölümünde giderek zorlaşmaktadır. Su, bu evrenin vazgeçilmez bir parçasıdır ve hayatın devamlılığı için vazgeçilemez bir rol oynamaktadır (Tchobanoglous *et al.* 1991; DeZuane 1997). Bu nedenle su kalitesinin korunması yaşam için gereklidir ve bu gereklilik her geçen gün artmaktadır. Bu gerçekler ışığında tüm su kalitesini düzenleyici otoriteler su kaynaklarının kirlenmesi konusunda çok bilinçlidir.

Atık sularda oluşan çeşitli kirliliklerin başında boyarmaddeler gelmektedir. Renk atıksularda kolayca tanınabilen en görünür kirleticidir. Boyar maddeler sudaki çözünürlükleri yüksek olduğu için ciddi anlamda atık su kirliliği oluştururlar.

Renklenmiş sular ışığın geçişine engel olarak fotosentezi engelledikleri için görünür ışığı absorplayarak, sudaki birincil üreticilerin fotosentezini etkilemekte ve böylece yok olmalarına neden olmaktadır. Bu da ekosistem için önemli bir sorun ortaya çıkarmaktadır.

Ülkemizde tekstil sanayii başta olmak üzere polimer, kozmetik, gıda ve pek çok sanayi ürününün üretimini çoğu aşamalarında boyar maddeler kullanılmakta ve çoğu zaman gerekli tedbirler alınmaksızın doğaya atılmaktadır. Bu da renkli atık sularının atılmadan önce bir ön arıtma işlemine tabi tutulmasını gerektirir.

Bu sorunun bertaraf edilmesi ve çeşitli kaynaklarda oluşan atıkların yeniden kullanılabilirliğinin sağlanabilmesi için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır.

Bu çalışmalar: koagülasyon, membran filtrasyonu, kimyasal oksidasyon, fotokataliz ve adsorpsiyon tekniğidir ((Yoo and Lafortune 2000); (Al-Degs, Khraisheh *et al.* 2000)). Büyük miktarlardaki su bünyesinin içine salınan çok küçük miktardaki boya, su bünyesinde renklenmeye yol açabilir. Bu yüzden kaynağında küçük miktarlardaki atıklar için uygulanan ön işlemler büyük miktarlardaki su bünyelerine uygulanacak geniş çaplı işlemlerden çok daha ekonomiktir.

### **1.1. Boya ve Pigmentler**

Renk katkısı yapan madde, mevcut olduğu boya, kağıt veya pamuk gibi belirli bir alt tabakaya rengini verebilen bir maddedir. Boyalar ve pigmentler renk eklemek veya bir şeyin rengini değiştirmek için kullanılan en önemli renklendiricilerdir. Öte yandan pigmentler, uygulama ortamında çözünmeyen parçacıklardan oluşan renklendiricilerdir (Broadbent 2001; Gürses *et al.* 2016). Boya, boya maddeleri, pigment, renk, renk verici madde ve boya terimleri genellikle yanlışlıkla birbirlerinin yerine kullanılırlar.

### **1.2. Renk ve Karakter**

UV ve görünür bölgedeki bir elektromanyetik ışının bir molekül tarafından absorblanması sonucunda meydana gelen elektronik uyarılma ile elektron alt enerji seviyesinden üst enerji seviyesine geçer. UV veya görünür bölgede absorpsiyonu gerçekleştiren grup kovalent olarak doymamış bir grup içeren (ör, C=C, C≡C, C=O, C≡N, N=N, NO<sub>2</sub> vb) kromofor olarak isimlendirilen gruptur. Bir bileşik görünür bölgedeki (400-800 nm) ışığı absorpladığında kromofor grubuna bağlı olarak renkli görünür. Çizelge 1.1 bazı organik boyaları ve bunların kromofor gruplarını göstermektedir (Gangani 2006).

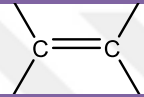

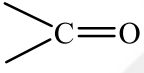
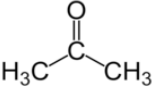
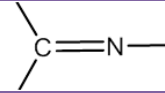
Çizelge 1.1. Bazı boyaların kromofor grupları

Kromofor gruplar	Boya örneği
<b>Azo</b>	<b>Metil oranj</b>
<b>Nitro</b>	<b>Martius Sarısı</b>
<b>Redw,,iMetin</b>	<b>Basic sarı 11</b>
<b>Antrakinon</b>	<b>Alizarin (Türk kırmızısı)</b>
<b>Triarilmetan</b>	<b>Etil viyolel</b>
<b>Indigo</b>	<b>Morumsu</b>
<b>Fitalosiyenin</b>	<b>Pigment yeşili 7</b>



Bir kromofor gruba bağılı olan kovalent olarak doymuş bir grup (NH<sub>2</sub>, OH, SH, halojenler vb.) oksokrom olarak bilinir ve absorpsiyonun hem dalga boyunu hem de şiddetini değiştirir. Bunlara renk arttırıcı gruplar da denir. Bir oksokrom, 200 nm'nin üstünde absorpsiyon yapmaz (Gürses *et al.* 2016).Konjuge olmayan bazı genel kromoforların özellikleri Çizelge 1.2'de verilmiştir.

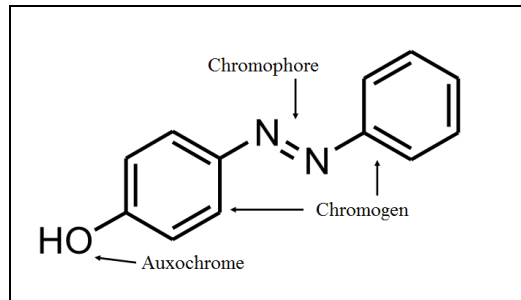
**Çizelge 1.2.** Bazı genel konjuge olmayan kromoforların özellikleri (Yadav tarafından yeniden dizayn edilmiştir. Copyright 2005, Springer'in izni ile).

Kromofor	Örnek	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	Geçiş	Çözücü
	Etilen	171	15,530	$\pi \rightarrow \pi^*$	Buhar
	Asetilen	150 173	~10,000 6000	$\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$	Hekzan Buhar
	Asetaldehit	160 180 290	20,000 10,000 17	$n \rightarrow \sigma^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	Buhar Buhar Hekzan
	Aseton	166 188 279	16,000 900 15	$n \rightarrow \sigma^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	Buhar Hekzan Hekzan
—COOH	Asetik asit	204	60	$n \rightarrow \pi^*$	Su
—CONH <sub>2</sub>	Asetamit	178 220	9500 63	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	Hekzan Su
—COOR	Etil asetat	211	57	$n \rightarrow \pi^*$	Ethanol
—NO <sub>2</sub>	Nitrometan	201 274	5000 17	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	Metanol Metanol
	Asetoksim	190	5000	$n \rightarrow \pi^*$	Su
—C≡N	Asetonitril	167	Weak	$\pi \rightarrow \pi^*$	Buhar
—N=N—	Azometan	338	4	$n \rightarrow \pi^*$	Etanol

Basit bir ifadeyle, organik boya moleküllerinin kromojen, kromofor ve oksokrom gibi üç ana bileşen içerdiği kabul edilebilir.

- Kromojen, renkli veya uygun süstitüentin eklenmesi ile renklendirilebilen bir kimyasal bileşiktir. Kromofor ve oksokrom(lar) aynı zamanda kromojenin bir parçasıdır (Carmen and Daniela 2012).
- Kromofor, bulunduğu yerde bulunan bileşiklerin (kromojenin) renk görünümünden sorumlu kimyasal gruptur. Boyalar bazen ana kromoforlarına göre sınıflandırılır (örneğin, azo boyaları  $-N=N-$  kromofor grubu içerir) (Iqbal 2008).
- Oksokrom, bir kromojende bulunan ve onun rengini etkileyen substituent bir gruptur. Oysa bir kromojenin renginden kromofor veya kromoforik grup sorumludur (Marsden 1982). Kromoforun kendisi spesifik bir rengi belirleyemez. Diğer yandan oksokromlar Gurr tarafından boya-substrat etkileşimlerinden sorumlu olan ve iyonik (örn. Asidik:  $-SO_3^-$ ,  $-COOH$ , vb. veya bazik:  $-N^+$ ,  $-NH_2$ ) olup etkileşen oksokromlar veya modifiye renk olan etkileşmeyen oksokromlar olmak üzere ikiye ayrılır (Burkinshaw 2016).

4-Hidroksiazobenzen (Solvent Sarı 7) için renkten sorumlu olan bileşenler Şekil 1.1'de verilmiştir.



**Şekil 1.1.** 4-Hidroksiazobenzen'in bileşenleri

Çoğu organik bileşiğin aksine, boyar maddeler belirli bir renge sahiptirler, çünkü:

- Görünür spektrumdaki ışığı absorplarlar(400-700 nm),
- En az bir kromofora (renk taşıyan grup) sahiptirler,
- Konjuge bir sisteme, yani çiftli ve tekli bağların dönüşümlü olduğu bir yapıya sahiptirler, ve

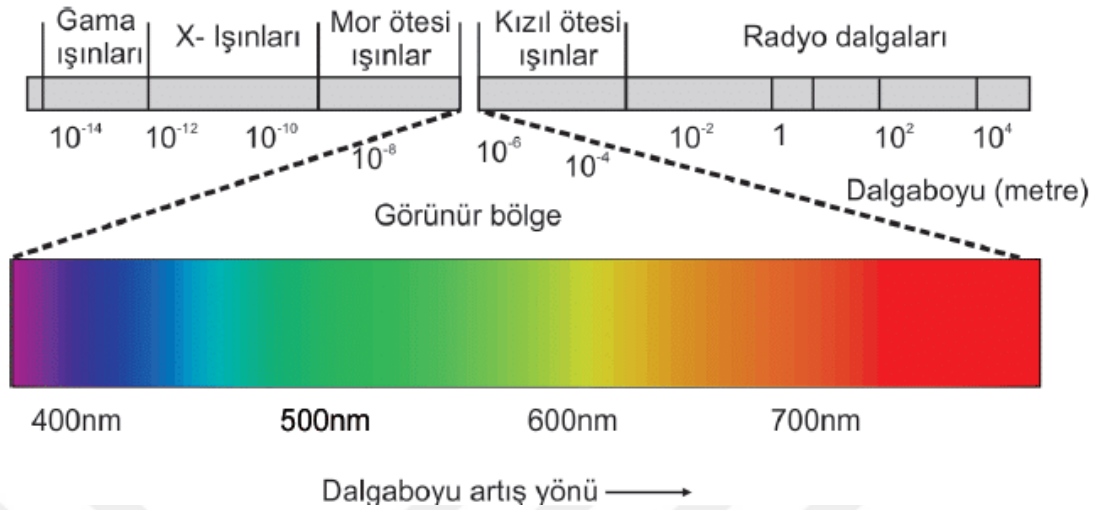
- Organik bileşiklerde kararlılığı sağlayan elektron rezonansı sergilerler (Hossain 2014).

Çizelge 1.3 görünür ve absorplanan/gözlenen renk ve dalga boyu arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Maddenin rengini belirleyen absorplanan ışığın dalga boyu spektrumu, kromoforlar ve oksokromlar gibi bileşenlerden oluşan maddenin kimyasal yapısından etkilenir.

**Çizelge 1.3.** Absorplanan ışığın renk ve dalga boyu arasındaki ilişki

Absorplanan dalga boyu (nm)	Absorplanan renk	Gözlenen renk
400–435	menekşe	Sarı-yeşil
435–480	Mavi	Sarı
480–490	Yeşil-Mavi	Turuncu
490–500	Mavi-Yeşil	Kırmızı
500–560	Yeşil	Mor
560–580	Sarı - Yeşil	Menekşe
580–595	Sarı	Mavi
595–605	Turuncu	Yeşil -Mavi
605–700	Kırmızı	Mavi - Yeşil

Görünür ışık, Şekil 1.2'de gösterilen elektromanyetik spektrumun, yaklaşık 700 nm'deki kırmızı sınır ile 400 nm'deki menekşe sınırı arasındaki dalga boylarına karşılık gelen kısmıdır. Gözlemciye, ışık yoğunluğuna vb. bağlı olarak, spektral renkler için tipik değerler; kırmızı için 650 nm, turuncu için 600 nm, sarı için 580 nm, yeşil için 550 ve 500 nm, mavi için 450 nm'dir (Chittka and Waser 1997).



Şekil 1.2. Elektromanyetik spektrum

### 1.3. Boya ve Pigmentlerin Sınıflandırılması

Boylar ve pigmentler, tekstil, kağıt, boya, kaplama, plastik, inşaat, kozmetik, gıda, cam, otomotiv ve matbaa mürekkepleri gibi geniş bir uygulama alanına sahiptir. Kullanım veya uygulama bazında boya sınıflandırması, beş haneli renk indeksi(C.I.) ile tanımlanan temel yöntemdir (Pepling *et al.* 1997). Renk indeksi sınıflamasına göre her boyar madde, genel isim ve kimyasal yapı numarasını içeren bir C.I. ile tanımlanır (Tapley and Fan 2005)(Çizelge 1.4). Genel ad, uygulama türünü, rengini veya tonunu ve tanımlayıcı numarasını içerir (Gupta and Suhas 2009).

Çizelge 1.4. Başlıca boyar madde sınıfları ve renk karakter indeks sayıları

Sıra	Kimyasal yapı	Sıra	Kimyasal yapı
10000-10299	Nitrozo	49400-49699	Indamin
10300-10999	Nitro	49700-49999	Indofenol
11000-19999	Monozo	50000-50999	Azin
20000-29999	Disazo	51000-51999	Oksazin
30000-34999	Trisazo	52000-52999	Tiyazin

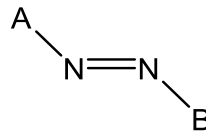
Çizelge 1.4. (devam)

35000-36999	Poliazo	53000-54999	Sülfür
37000-39999	Azoik	55000-55999	Lakton
40000-40799	Stilben	56000-56999	Aminoketon
40800-40999	Karotenoid	57000-57999	Hidroksi keton
41000-41999	Difenilmetan	58000-72999	Antrakinon
42000-44999	Triarilmetan	73000-73999	Indigoid
45000-45999	Ksanthene	74000-74999	Ftalosiyenin
46000-46999	Akridin	75000-75999	Doğal
47000-47999	Kinolin	76000-76999	Oksidasyon Bazları
48000-48999	Metin	77000-77999	İnorganik Pigmentler

### 1.3.1. Kimyasal yapılara göre boya sınıfları

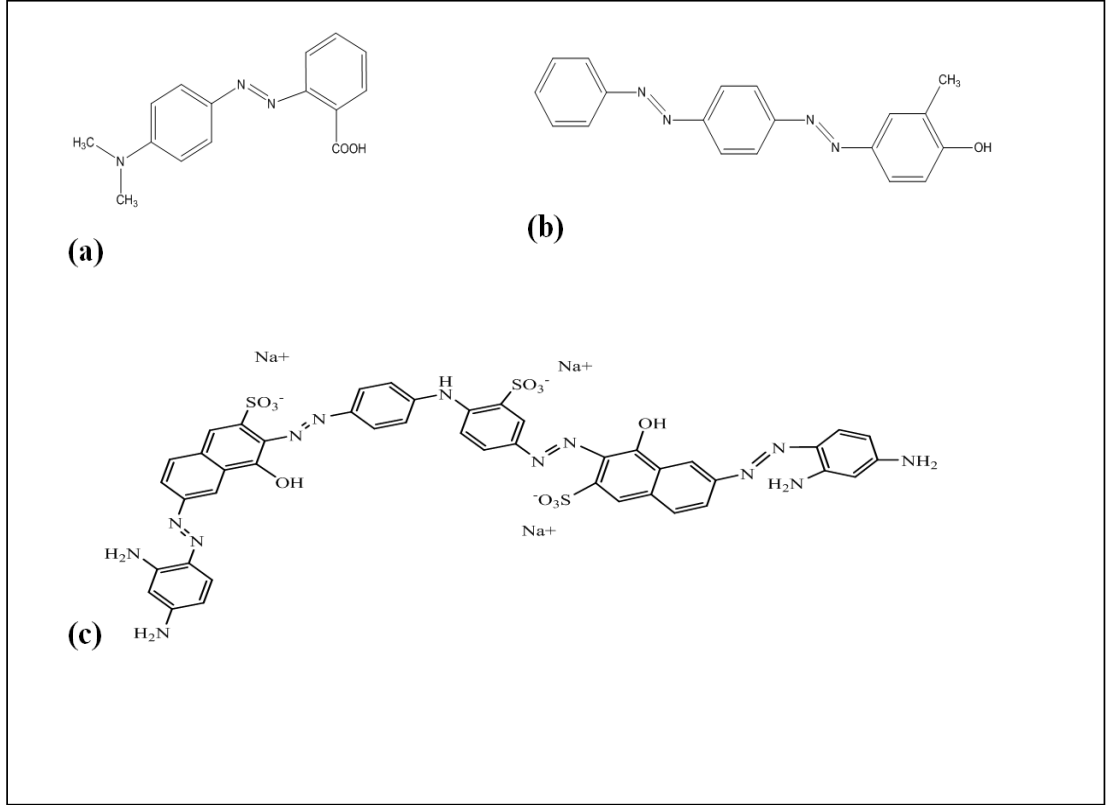
#### 1.3.1.a. Azo boyaları

Azo boyaları, boyaların toplamının %60'ını temsil eden ve en yaygın olarak kullanılan boyalardır (Gürses *et al.* 2016; Gupta and Suhas 2009; Shah 2014). Azo boyaları en az bir tane azot-azot (N=N) çift bağı içeren ancak birçok farklı yapı ihtimalinin olduğu boyalardır (Growther and Meenakshi 2008). Azo grubu en az biri fakat çoğunlukla her ikisi aromatik olan iki gruba bağlıdır (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. İki farklı gruba bağlı bir azo grubu için örnek

Azo boyalarının rengi, azo bağları ve bunlarla ilişkili kromoforlar ve oksokromlar tarafından belirlenir (Rauf ve diğerleri 2011). Çeşitli azo boyalarının örnekleri Şekil 1.4'de verilmiştir.



**Şekil 1.4.** Çeşitli azo boya örnekleri

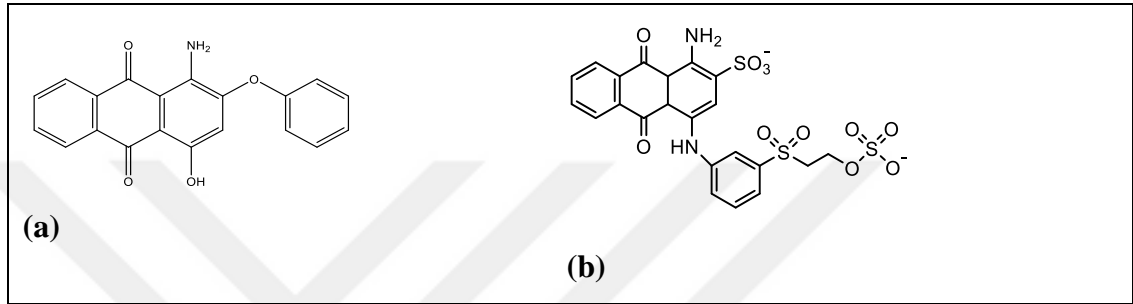
(a) Asit Kırmızı 2, (b) Dispers Sarı 7 (c) Direk Siyah 22

Azo boyaları, nispeten basit sentezleri ve neredeyse sınırsız sayıda substituent taşımalarından dolayı tekstil, ilaç, plastik, deri, kağıt ve matbaacılık endüstrisinde yaygın olarak kullanılan sentetik boyar maddelerin en önemli grubudur ve doğal olarak oluşmazlar ((Øllgaard, Frost *et al.* 1998); (Puvaneswari, Muthukrishnan *et al.* 2006).

### 1.3.1.b. Antrakinon boyaları

Azo boyarmaddelerden sonra ikinci en önemli sınıf olan antrakinon boyalarıdır (Saranraj 2013; Gürses *et al.* 2016). Ayrıca, 4000 yılı aşkın süredir mumya

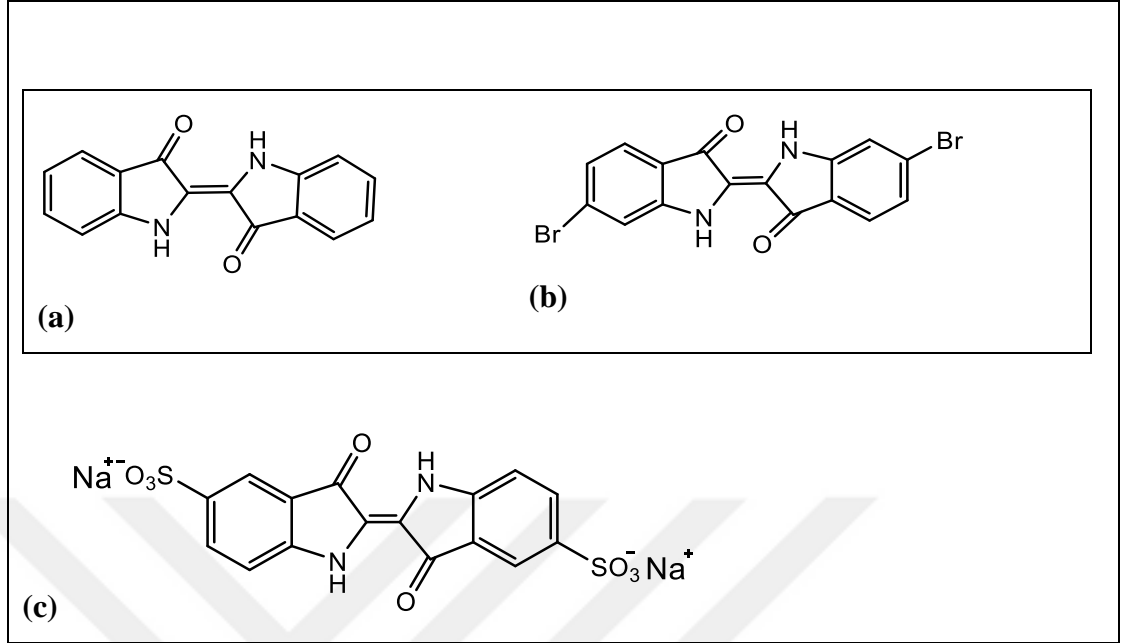
kaplamalarında bulduklarından en eski boya tiplerinden biridir. Antrakinon boyaların parlaklık ve solmazlık özelliği gibi önemli avantajları vardır (Gregory 1990). Doğal benzeri olmayan azo boyalarının aksine, antrakinonlar bakteri, mantar, likenler ve bitkilerde bulunan önemli doğal ürünlerdir (Han vd 2001). Antrakinon boyalarının iki örneği Şekil 1.5'de sunulmuştur.



**Şekil 1.5.** Antrakinon boyaları için tipik iki örnek (a) Dispers Kırmızı 60 (b) Reaktif Mavi 19

### 1.3.1.c. İndigo boyalar

İndigo boyalar, belirgin bir mavi renge sahip organik bir bileşik olup bilinen en eski organik boyalardan birini temsil etmektedirler. İlk olarak bitkilerden elde edilen indigo boyası 5000 yıldır tekstil boyamasında (Hunger 2003; Gürses *et al.* 2016), özellikle denim kot pantolon ve ceketlerin boyanmasında kullanılır (Ünlü 2008). Birçok indigo boyanın sentezi yapılmış olsa da, sadece indigo (Şekil 1.6 (a)) günümüzde büyük önem taşımaktadır (Gregory 1990). Diğer indigo bileşiklerin sentezi, tekstil ürünlerinin yanı sıra tıpta, yarı iletkenlerde ve kozmetikte önemlidir. Şekil 1.6'da indigo ve diğer iki indigo boyasının kimyasal yapıları görülmektedir.



**Şekil 1.6.** İndigo boyalarının kimyasal yapıları (a) İndigo, (b) Mor renk ve (c) Indigo karmin

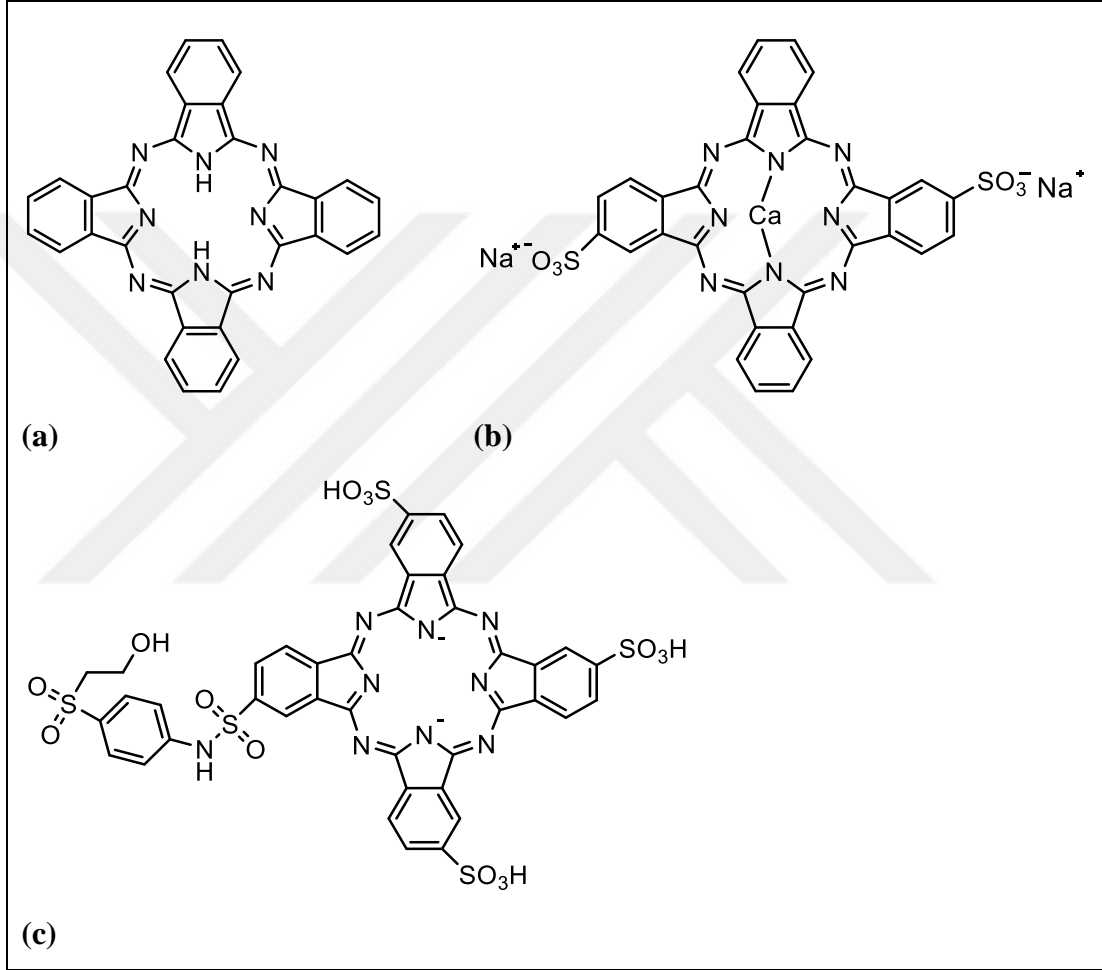
19. yüzyılın sonlarına kadar doğal kaynaklardan elde edilen indigo, modern kimya endüstrisinin ortaya çıkışı ile sentezlenecek ilk doğal moleküllerden biri olmuştur. Sentetik olarak üretilen indigo, bitkilerden elde edilen indigo'ya göre daha üstün nitelikli olduğundan tercih edilmiştir. Bugün, ticarete giren indigo boyaların neredeyse tümü sentetik olarak üretilmekte ve genel olarak markalı endüstriyel üretim, Pflegers'in yönteminin varyasyonlarına dayanmaktadır (Głowacki *et al.* 2012).

#### 1.3.1.d. Ftalosiyanın boyaları

Ftalosiyanınlar, çok miktarda  $\pi$ -elektron sistemine sahip olan, yakın IR bölgesinde yoğun absorpsiyon yapan makrosiklik bileşiklerin bir sınıfıdır (Durmuş and Nyokong 2008).Ftalosiyanınlar, yüksek kararlılık, mimari esneklik, farklı koordinasyon özellikleri ve iyileşmiş spektroskopik özellikler gibi bilimsel ve teknolojik alanlarda büyük ilgi gören benzersiz özelliklere sahiptir (Şahin vd 2015). Dört bağlantılı benzenoid aromatiği içeren genişletilmiş bir  $\pi$ -sisteminde aromatiklik kombinasyonu, 650-750 nm'de görünür bölgede meydana gelen renk şiddetinin yanında ftalosiyanınların termal ve kimyasal stabilitesi için de gereklidir (Wöhrle *et al.* 2012).



Ftalosiyanimler, çoğu elementler, özellikle Cu, Fe, Si, Ge ve As gibi metaller ile koordinasyon kompleksleri oluşturur. Çeşitli elementlere sahip olan bu yoğun renkte kompleksler boya ve pigmentlerde kullanılır (Açlık 2003). Fitalosiyaninin ve bazı komplekslerin kimyasal yapıları Şekil 1.7’da gösterilmiştir.



**Şekil 1.7.** Ftalosiyaninin kimyasal yapısı (a) ve onun bazı türev boya; Direk mavi 86 (b) ve Reaktif Mavi 21 (c).

Ftalosiyanimler doğal pigmentlerin analogları olmakla birlikte, onlara göre olağanüstü dayanıklılığa sahiptirler ve muhtemelen bugün kullanılan renklendiricilerden en kararlı olanıdır. Substituentlerin fitalosiyanimlerin renkleri üzerindeki etkisi çok azdır ve bu nedenle tonları mavi ve yeşil ile sınırlıdır (Nemykin and Lukyanets 2010). Oldukça kararlı olmalarının yanı sıra, fitalosiyanimler parlaktır ve kronolojik açıdan güçlüdür. Bu onları maliyet etkin hale getirir (Gregory 1990). Ftalosiyanimlerin ilginç optoelektronik

özellikleri vardır ve bunlar boyaların yanısıra, sıvı kristaller, optik ve elektronik cihazlar, kimyasal sensörler, doğrusal olmayan optikler ve baskı mürekkepleri olarak da kullanılırlar (Thimiopoulos *et al.* 2014).

### **1.3.1.e. Kükürt boyaları**

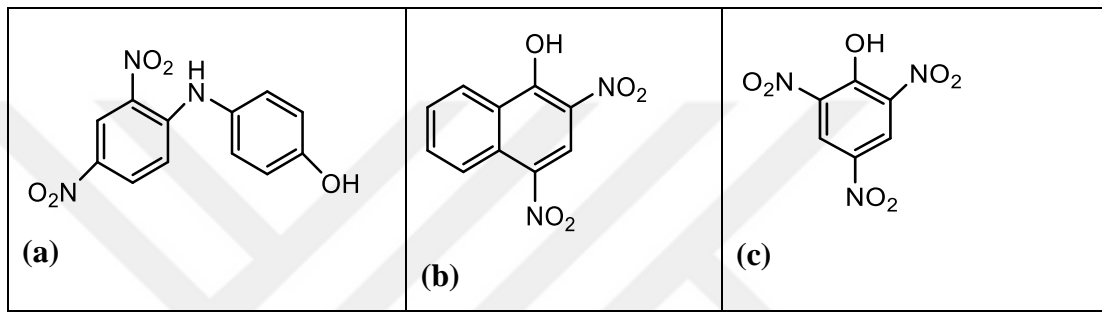
Birkaç istisna dışında selülozik liflerin boyanması için sülfür boyaları kullanılır. Suyun içinde çözünmezler ve substrata uygulama için sodyum sülfid çözeltisiyle suda çözünür löko formuna indirgenirler. Uygun kükürt boyası, elyaf gözenekleri içinde atmosferik veya kimyasal oksidasyon ile oluşturulur. Kükürt boyaları, selülozik elyaflar üzerinde maliyet açısından etkili üçüncül tonlar, özellikle de siyah renk üretmek için önemli bir boya sınıfı oluşturmaktadır. En önemli boyalardan biri C.I. Kükürt Siyahı 1, 2,4-dinitrofenolun sodyum polisülfid ile ısıtılmasıyla hazırlanmıştır (Hunger 2003).

Kükürt boyaları, aromatik aminlerin, fenollerin veya nitro bileşiklerinin kükürt ile veya daha genel olarak alkali polisülfidlerle ısıtılması suretiyle sentezlenir (Khandal 2006). Çoğu diğer boya türünün aksine, kükürt boyaları için bir kromojen tanımlamak kolay değildir.

Kükürt boyaları, çoğunlukla tekstil selülozik materyallerin veya selülozik liflerin sentetik elyaflarla karışımlarının boyanmasında kullanılır, ancak bazen ipek ve kağıdın belirli ve sınırlı miktarlarda boyanmasında ve bazı deri tiplerinde kullanılması konusunda özel uygulamalar bulmaktadırlar. Sentetik boyalar arasında, sülfür boyaları, tüm boya sınıflarının en donuk renk aralığına sahiptir, ucuzdur ve yıkama ile mükemmel solmazlık özelliği sergilemektedir. Bu özelliklerin yanı sıra uygulama kolaylığı, kükürt boyalarının yüksek miktarda tüketilmesinin önemli bir sebebidir (Nguyen and Juang 2013).

### 1.3.1.f. Nitro ve nitrozo boyaları

Bu boyalar ticari olarak şimdilik çok az öneme sahiptirler ancak küçük molekül yapılarından dolayı ilgi çekmeleri söz konusudur. İlk nitro boyalar yün ve ipek gibi doğal hayvan elyaflarının boyanmasında kullanılan asit boyalarıydı (Gregory 1990). Bazı nitro boyaların kimyasal yapıları Şekil 1.8' de verilmiştir.



**Şekil 1.8.**Nitro boyalarının kimyasal yapısı (a)Dispers Sarı 1(b)Asit Sarı 24 ve (c) Pikrik Asit.

Bu boyalar, bir aromatik sistem aracılığıyla elektron verici bir grupla konjuge bir veya daha fazla nitro veya nitrozo grubuna sahiptir. Hidroksinitroz bileşikler, nitroz asidin fenoller ve naftoller üzerindeki etkisiyle oluşur. Nitroz bileşikler kendileri boyama özelliklerine sahip değildir ancak pigment bileşimleri olan metal kompleksleri oluşturabilir veya başlangıç bileşiği hidrofilik gruplar taşıyorsa asit boyaları oluşturabilirler (Gürses *et al.* 2016).

### 1.3.2. Uygulama yöntemlerine göre boya sınıfları

#### 1.3.2.a. Reaktif boyalar

Reaktif boyalar, molekülleri uyumlu bir elyaf grubu ile kovalent bağ oluşturabilen bir veya daha fazla reaktif grup içerdiği için boyaların diğer sınıflarından farklıdır. Yüksek ıslanabilirlikleri, parlaklıkları ve renk tonları nedeniyle çok popüler hale gelmişlerdir (Pereira and Alves 2012). Bu tip boyaların yapılarında selüloz yapısındaki hidroksil

grubu ile reaksiyona girebilmelerini sağlayan bir reaktif grup vardır. Reaktif grup normalde kromofora -NH-, -CO- ve SO<sub>2</sub>- gibi köprü gruplar vasıtasıyla bağlanır. Direkt boyalar için olduğu gibi, çözünürlük genellikle moleküle en az bir sülfonik asit grubu eklenerek garanti edilir (Başer and İnanıcı 1990; Ferus-Comelo 2002).

### **1.3.2.b. Dispers boyalar**

Dispers boyalar genel olarak azo, antrakinin ve nitro grupları içerirler ve bunlar genellikle ince dispers çözeltileri halinde uygulanan naylon, selüloz, selüloz asetat ve akrilik elyaf gibi bir veya daha fazla hidrofobik elyaf içerdikleri için aslında suda çözünmeyen boyalardır (Gupta and Suhas 2009; Burkinshaw 2016). Boyama işlemi sırasında çözeltideki boya molekülleri liflere bağlanır ve daha sonra dispers boya molekülleri çözünürlükleri düşük olmasına rağmen çözeltiye geçerler (Gürses *et al.* 2016).

### **1.3.2.c. Asidik boyalar**

Asidik boyalar organik sülfonik asitler olup, bulunan formları genellikle suda iyi çözünen sodyum tuzlarıdır. Asidik boyalar, önemi gereği, çoğunlukla poliamit, yün, ipek, modifiye akrilik ve polipropilen elyafları gibi belirli elyaf tiplerinin yanı sıra, bahsedilen elyafların pamuk, rayon, polyester ve düzenli akrilikler gibi diğer elyaflarla harmanlandığı karışımları için kullanılırlar (Gürses *et al.* 2016; Ayad ve El-Nasr 2012). Renkleri genelde parlaktır ve boya haslığı ve boya maddesinin kimyasal yapısına bağlı olarak en düşük düzeyden en yüksek seviyeye kadar yıkanabilme aralığına sahiptirler. En asidik boyalar sülfonik asit tuzlarıdır ve azo, antrakinin, trifenilmetan, nitro ve nitroso kromoforik grupları içerirler.

### **1.3.2.d. Bazik boyalar**

Katyonik boyalar olarak bilinen bazik boyalar genellikle amonyum katyonundan kaynaklanan bir pozitif yüke sahiptirler. Suda çözünen bu katyonik boyalar kağıt,

poliakrilonitril, modifiye naylon ve modifiye polyesterlere uygulanırlar. Bazik boyalar çözültide suda çözünür ve renkli katyonlar üretirler (Hunger 2003). Genel olarak, bu boyalar, çökelti oluşturma ihtimallerinden dolayı asidik veya direk boyalarla birlikte kullanılamazlar. Liflerin çoğunda bazik boyaların renk kalitesi düşüktür. Bununla birlikte katyonik boyalar bir miktar kovalent bağlar oluşturmalarından dolayı akrilik elyaflara nispeten iyi bir renk kalitesi verirler. Bazik ya da katyonik boyalar, boya moleküllerinin rengini veren katyon kısmını suya vererek ayrışırlar. Elyafta anyonik bölgeler varsa, boya bir kovalent bağ oluşturacak şekilde çekilecektir. Anyonik bölgeler çeşitli liflerle bulunabilirlik bakımından değişim gösterdiği için katyonik boyaların dayanıklılığı oldukça değişkendir (Considine 1995).

### **1.3.2.e. Direk boyalar**

Direk boyalar, selülozik elyafa kolayca uygulanan ve boyaların en büyük grubunu oluşturan suda çözünür boyalardır (Considine 1995). Normalde bir elektroliti içeren sulu boya banyosundan selülozik lifler için kalıcı olarak uygulanan anyonik boyalar olarak tanımlanmıştır. Doğrudan boyalar bir mordan kullanılmasını gerektirmez ve adından da anlaşılacağı üzere boyama işlemi oldukça basittir. Banyoya sokulan nesnelere çözülmüş boyalarla izlenir. Banyolar daha sonra yavaş yavaş kaynama noktasına kadar ısıtılır ve tuz ilavesi boyamayı hızlandırır (Bradben 2001). Buna ek olarak, reaktif boyalara kıyasla daha düşük elektrolit ihtiyacı ile yüksek yorulma oranına sahiptirler. Her ikisi de daha iyi bir çevre performansına katkıda bulunur. Bu sınıftaki boyaların çoğu, bazı stilbenler, ftalosiyanimler ve oksazinler ile birlikte poliazo bileşikleridir (Hunger 2003). Diğer boya sınıflarıyla karşılaştırıldığında, direk boyaların moleküler ağırlığı yüksektir, bu da genel bir kural olarak, boya agregasyonu ve lifteki kalıcılığı artırır. Suda çözünürlüğe genellikle sülfonasyon verilir. Birçok doğrudan boyanın kalıcılık özelliği, yüksek yorulma değerleri ve dolayısıyla iyi renk tekrarlanabilirliği yanında atık su arıtma tesislerinin aktif çamurunda daha yüksek miktarda adsorplanma oranlarına yol açar. Dolayısıyla dayanımlarının yüksek olması, çifte çevresel fayda ile sonuçlanabilir (Ferus-Comelo 2002).

### **1.3.2.f. Vat boyaları**

Indigo bilinen en eski boyalardan biridir ve yaklaşık 4000 yıldır kullanılan doğal bir boyadır. Vat boyaları suda çözünmeyen pigmentlerdir. Alkali çözeltideki kimyasal indirgenme pigmenti pamuk için kalıcı olarak suda çözünür löko formuna dönüştürdüğünden bunlara boya denir (Bradbent 2001). Vat boyaları yıkamayla solmazlar ve ışığa karşı dayanıklıdırlar.

Bu boyalar, van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağıyla selüloz moleküllerine bağlanırlar (Considine 1995). İndirgenmiş boya fiber içerisine difüzlenir difüzlenmez oksitlenerek yeniden sudaki çözünürlüğünü kaybeder. Elyafı boyayan vat pigmentinin suda çözünmemesi elyafın yıkanabilme özelliğini olağanüstü iyileştirir. Genel olarak konuşulacak olursa, bu boyaların ışık ve klorlu beyazlatıcılar gibi dış etkilere karşı dayanımlarının iyi olması, yüksek fiyatlarına rağmen bu boyaların diğer boyaların yanında tercih edilmesine sebep olur. Bununla birlikte, toplam işleme maliyeti genellikle reaktif boyalar için olduğundan daha düşüktür. Tekstil boyamalarında kullanımlarının kısmen azalması, oldukça karmaşık uygulama işlemlerine ve buna karşılık gelen teknik bilgi eksikliğine bağlı olabilir. Çoğu vat boyaları, indigo veya antrakinondur ve genellikle beş ila on arasında aromatik halkaya sahiptir. Onların asıl özelliği bir karbon atomuna çift bağlanmış oksijen atomudur. Güçlü alkali şartları altında, oksijenin indirgenmesiyle suda çözünür löko vat iyon oluşur. Bunun dışında, vat boyaları normalde çok az substituent içerirler (Ferus-Comelo 2002).

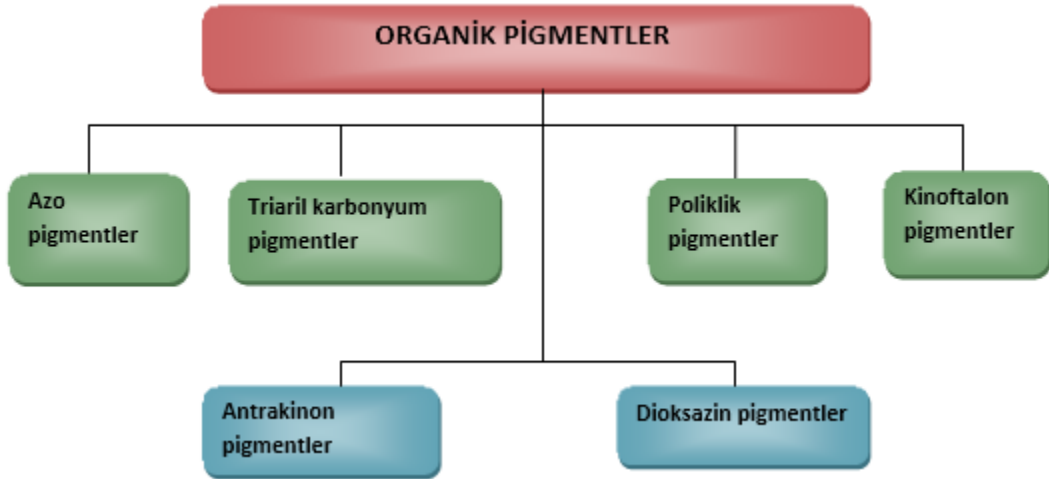
### **1.4. İnorganik ve Organik Pigmentler**

Pigmentler, katıldıkları ortamda hemen hemen çözünmeyen renkli, beyaz veya siyah olabilen inorganik veya organik malzemelerdir. Çoğu durumda, boyaların ve pigmentlerin genel kimyasal yapısı aynı veya çok benzerdir. Bununla birlikte, pigmentlerin çözünmezliği, molekül içindeki çözünür grupları uzaklaştırarak veya çözünmeyen yapılara dönüştürerek elde edilebilir (Herbst and Hunger 2004).

Pigmentler renkli, renksiz veya floresan partiküllü organik veya inorganik ince parçalar halinde katılardır; bunlar katıldıkları ortamda çözünmezler, fiziksel ve kimyasal olarak hiçbir şekilde etkilenmezler. Görünüşlerini seçimli absorpsiyon ve / veya ışığın saçılması ile değiştirirler. Pigmentler, örneğin mürekkep, boya, plastiğin veya diğer polimerik malzemelerin imalatında olduğu gibi, genellikle araçlarda veya alt tabaka halinde dağılır. Pigmentler renklendirme prosesi esnasında kristal veya parçacık yapısını korur (CPMA 1993; Aspland 1993).

Pigmentler kimyasal bileşimleri, optik veya teknik özellikleri ile karakterize edilebilirler. Organik ve inorganik pigmentler olarak sınıflandırılması uygundur.

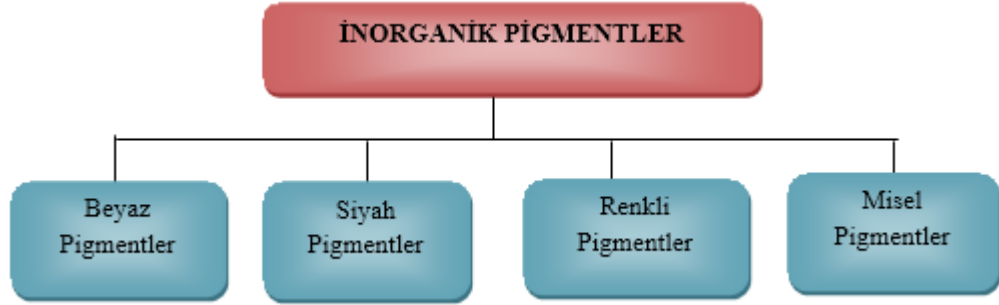
2005 yılında dünya pigment üretimi yaklaşık  $7,4 \cdot 10^6$  ton olarak gerçekleşmiştir. İnorganik pigmentler bunun yaklaşık %97'sini oluştururlar (Völz *et al.* 2011). Organik ve inorganik pigmentler Şekil 1.9 ve 1.10'da kimyasal ve/veya fiziksel özelliklerine göre sınıflandırılmıştır.



**Şekil 1.9.** Organik pigmentlerin sınıflandırılması

2009 yılında pazarın dağılımına göre dünyanın en çok tüketilen inorganik pigmentleri titanyum dioksit (%62), karbon siyahı pigmentleri (%10), demir oksitler (%13) ve kromatlardır (%11) (Rothon 2012). Birkaç istisna dışında inorganik pigmentler; oksitler,

sülfidler, oksijen hidroksitler, silikatlar, sülfatlar veya karbonatlardır ve normal olarak tanımlanabilen kristal yapıya tek bileşenli parçacıklardan oluşurlar (Völz *et al.* 2011).



**Şekil 1.10.** İnorganik pigmentlerin sınıflandırılması

En önemli beyaz pigment titanyum dioksittir. Diğer beyaz renkli olanlar çinko oksit, çinko sülfat, lithofon ve kurşun beyaz pigmentlerdir. Karbon siyahı siyah pigmenttir. Renkli pigmentler, bizmut vanadat, krom (III) pigmentleri, ultramarin pigmentleri, siyanür-demir mavileri, kadmiyum pigmentleri, kurşun kromat, demir oksit ve spineller, retiller ve zirkon pigmentleri gibi karışık metal oksitler şeklindeki kompleks inorganik pigmentlerdir. Misel halindeki pigmentler, metal etki pigmentleri, saf pigmentler, şeffaf pigmentler ve parlak pigmentler olarak sınıflandırılabilir (Kroschwitz and Howe-Grant 1998).

### 1.5. Boyaların Etkileri

Boyaların çevredeki organizmalar üzerindeki etkileri kısa süreli (akut) veya uzun süreli (kronik) olabilir. Tekstil endüstrisi ile ilgili olarak, boyaların çevreye girişi için dört potansiyel yol mevcuttur. Bunlar atıksu veya emisyonlar, arta kalan materyallerin ve proses kalıntılarının bertaraf edilmesi, yanlışlıkla bırakılması ve kullanılan paketlerin (katı atıkların) elden çıkarılması olarak sıralanabilir (Gürses *et al.* 2009).



**Çizelge 1.5.** Avantajları ve dezavantajları ile renk giderimi için kullanılan farklı işlemler veya reaktifler (Elsevier'den izin alınarak Robinson ve diğerleri, Telif Hakkı 2001, tarafından alınmıştır)

Proses veya reaktif	Avantajları	Dezavantajları
<b>Fenton reaktifi</b>	Hem çözünür hem de çözünmeyen boyaların etkin şekilde renksizleştirilmesi	Çamur oluşumu
<b>Ozonlama</b>	Gaz halinde uygulanır, hacim değişmez	Kısa yarı ömür (20 dk)
<b>Fotokimyaal</b>	Çamur oluşmaz	Yan ürün oluşumu
<b>NaOCl</b>	Azo bağının yarılmasını başlatır ve hızlandırır.	Aromatik aminlerin serbest bırakılması
<b>Cucurbituril</b>	Çeşitli boyalar için iyi sorpsiyon kapasitesi	Yüksek fiyat
<b>Elektrokimyasal bozunma</b>	Bozunma bileşikleri tehlikesizdir	Yüksek elektrik maliyeti
<b>Aktif karbon</b>	Çok çeşitli boyaların iyi bir şekilde uzaklaştırılması	Çok pahalı
<b>Kil</b>	Çok çeşitli boyaların iyi bir şekilde uzaklaştırılması	küçük partikül boyutuna sahip killerin su fazından ayrılma zorluğu
<b>Turba</b>	Gözenekli yapıya bağlı olarak iyi adsorbent	Adsorpsiyon için spesifik yüzey alanları aktifleştirilmiş karbondan daha düşüktür
<b>Ahşap yongaları</b>	Asidik boyalar için iyi absorpsiyon kapasitesi	Uzun kalış süreleri gerektirir
<b>Silika jel</b>	Bazik boya giderimi için etkin	Yan reaksiyonlar ticari uygulamayı engeller
<b>Membran filtrasyonu</b>	Tüm boya tiplerinin uzaklaştırılması	Yoğun çamur oluşumu
<b>İyon değişimi</b>	Rejenerasyon: Adsorbent kaybı yok	Tüm boyalar için etkin değildir
<b>Işınlama</b>	Laboratuvar ölçeğinde etkin oksidasyon	Az miktarda çözünmüş oksijen gerektirir
<b>Elektrokinetik koagülasyon</b>	Ekonomik açıdan uygulanabilir	Yüksek çamur oluşumu

Boyaların kullanımından kaynaklanan çevre problemleri kısaca aşağıda verilmiştir (Gürses *et al.*).

1. Maruz kalma süresi ve boya konsantrasyonuna bağlı olarak, boyalar maruz kalmış organizmalar üzerinde akut ve/veya kronik etkilere neden olabilir.
2. Parlaklıkları nedeniyle suda çok az miktardaki boya varlığı (1 mg/L'den az) bile oldukça görünürdür.
3. Boya ile en büyük çevre meselesi, suya giren güneş ışığının absorpsiyonu ve yansımadır. Işık absorpsiyonu yosunların fotosentetik aktivitesini azaltır ve besin zincirini ciddi şekilde etkiler.
4. Boyalar yüksek termal ve fotoğraf kararlılığı nedeniyle uzun süre çevre içinde kalabilirler. Örneğin, hidroliz Reaktif Mavi 19'un yarı ömrü pH 7 ve 25°C'de yaklaşık 46 yıldır.
5. Birçok boya ve bunların parçalanma ürünleri kanserojen, mutajenik ve/veya toksiktir.
6. Boyalar çoğunlukla endüstriyel atıklar vasıtasıyla çevreye verilir. Zararlı etkileri konusunda yeterli kanıt bulunmaktadır. Böbrek, mesane ve boya işçilerinin karaciğerini içeren üçlü primer kanser türü bildirilmiştir.
7. Tekstil boyaları kontakt dermatit ve solunum yolu hastalıkları, gözlerde alerjik reaksiyon, cilt tahrişi ve mukoza ve üst solunum yollarında tahriş gibi alerjilere neden olabilir.

Halk tarafından genel su kalitesinin algılanışı renkten büyük ölçüde etkilenmektedir. Bu nedenle, atıksuyun renginin giderilmesi çözünür renksiz organik maddelerin uzaklaştırılmasından daha önemlidir. Boyaların tekstil atıksuyundan uzaklaştırılması çoğu kez çok masraflı olmakla birlikte katı çevre mevzuatı, atık su arıtma tesislerinin geliştirilmesinde tekstil sektörünü teşvik etmektedir.

### **1.6. Atıksu Arıtımı**

Boya atıkları kirleticilerin en problemleri gruplarından birini temsil eder, çünkü bunlar insan gözü ile kolayca tanımlanabilirler ve biyolojik olarak parçalanmaları zordur (Ong *et al.* 2011). Atıksudaki ışık penetrasyonunu engelleyebilen ve görülebilen boyalar, ışık ısınlamaya ve ısınmaya kararlı olup mikroorganizmalar için toksik etkiye sahiptirler (Ejder-Korucu *et al.* 2015). Atıksudaki boyalar çeşitli yöntemlerle giderilebilir. Boyama

tesislerinden gelen atıksular genellikle çok renklidirler. Toprağa ve nehir sularına atılan boya atıkları, güneş ışığının su ortamına nüfuz etme derinliğini azaltır ve bu da fotosentetik aktiviteyi ve çözünmüş oksijeni azaltır. Olumsuz etkiler ayrıca, sudaki yaşama ve toprağa zarar verirler (Babu *et al.* 2007).

Endüstriyel atık su arıtımı genel olarak ön, birinci, ikinci ve üçüncü arıtım ve/veya ileri arıtım olmak üzere üç veya dört aşamadan oluşur.

- Ön arıtım, atığın nötralizasyonunu ve karıştırılmasını içerir. Ön muamelenin amacı, mikro boyutlu atık suda sıkça bulunan kaba katıların ve diğer büyük malzemelerin uzaklaştırılmasıdır.
- Primer arıtım, ayırma, sedimentasyon, flotasyon ve flokülasyon gibi kir ve kumu, çözünmemiş kimyasalları ve lifleri uzaklaştırmak için tasarlanmış prosesleri içerir. Birincil işlemin amacı çökeltme ile çökebilir organik ve inorganik katıların uzaklaştırılması ve yüzen maddelerin (pislik) uzaklaştırılmasıdır. Gelen biyokimyasal oksijen ihtiyacının (BOD<sub>5</sub>) yaklaşık % 25-50'si, toplam askıda katıların (AK) % 50-70'i, yağ ve gresin % 65'i birincil arıtım sırasında uzaklaştırılır.
- İkincil arıtım koagülantlara (ör., kireç) adsorpsiyonun yanı sıra, aslında aerobik ve / veya anaerobik biyolojik transformasyon proseslerinden oluşur. İkincil muamelenin amacı, kalıntı organik maddeleri ve süspanse katı maddeleri uzaklaştırmak için birincil işlemden çıkan atık maddenin daha ileri düzeyde muamele edilmesidir.
- Üçüncü ve/veya ileri arıtım basamağı parlatma adımı olarak da bilinir) ilk üç aşamadan sonra uzaklaştırılmamış kimyasal ve renkli atıkların tutulmasını veya yok edilmesini içerir (Park and Shore 1984). Üçüncü ve/veya ileri atık su arıtımı, ikincil işleme tabi tutularak atılmayan özel atıksu bileşenlerinin uzaklaştırılması için uygulanır.

Bazı endüstriler tarafından kontrolsüz ve uygun olmayan şartlar altında boşaltılan atıksuların sebep oldukları birçok çevresel problem vardır. Kirlilik kontrolü ve arıtımının önemi, şüphesiz insanlığın geleceği açısından anahtar rol oynamaktadır. Bir tekstil fabrikasının atık suyu herhangi bir arıtım yapmadan alıcı ortama boşaltıldığında

çevredeki doğal su kaynakları ve toprakları üzerinde ciddi negatif etkilere sebep olacaktır. Üstelik, tekstil endüstrisi, dünyanın herhangi bir yerinde, özel bir beceri gerektirmeden istihdam sağlayan ve birçok ülkenin ekonomisinde önemli bir yere sahip olan başlıca endüstrilerden biridir.

**Çizelge 1.6.** Tipik bir tekstil atık suyunun temel özellikleri (Verma *et al.* 2012, Elsevier'den izin alınarak çoğaltılmıştır)

Parametre Birimi	Aralığı
pH -	2-14
Sıcaklık °C	35-45
BOİ <sub>5</sub> mg/L	110-5500
KOİ mg/L	131-17900
TÇK mg/L	47.9-6106
TSK mg/L	64-23900
Renk Pt-Co	>200
Bulanıklık NTU	15-5700

BOİ<sub>5</sub>: Biyolojik oksijen ihtiyacı

KOİ : Kimyasal oksijen ihtiyacı

TÇK: Toplam çözünmüş katı

TSK: Toplam süspanse katı

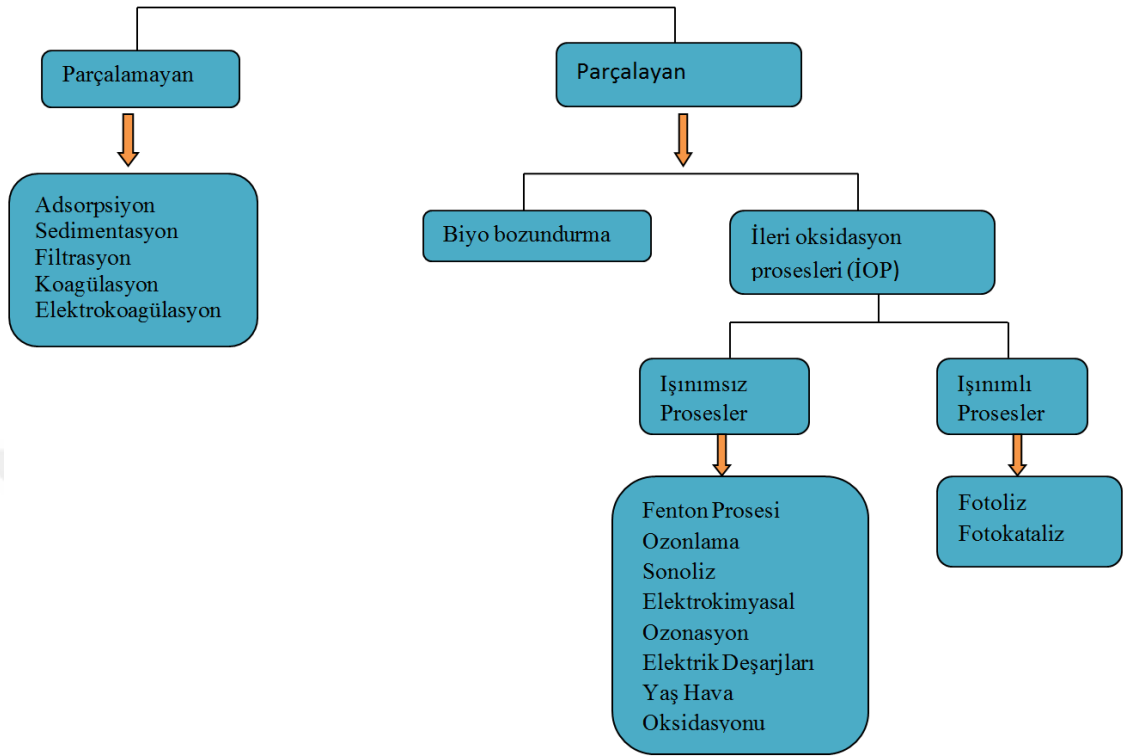
Çeşitli tekstil ürünlerinin üretiminde kullanılan selüloz elyafı, protein elyafı ve sentetik elyafı içeren üç farklı tipte elyaf bulunmaktadır. Her elyaf türü farklı boya ile boyanır. Selüloz elyaflar reaktif boyalar, doğrudan boyalar, naftol boyalar ve indigo boya ile boyanır. Protein elyafları asit boyalar ve lanaset boya ile boyanır. Sentetik elyaflar dispers boyalar, bazik boyalar ve direk boyalar (Ghaly *et al.* 2014) kullanılarak boyanır.

Tekstil endüstrisi atık maddeleri bileşim açısından son derece değişken olup endüstride kullanılan proseslere bağlı olarak tesisden tesise değişir. Tipik bir tekstil atıksuyunun temel özellikleri Çizelge 1.6'da verilmektedir (Verma *et al.* 2012).

Yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve biyolojik oksijen ihtiyacı (BOD<sub>5</sub>), partikül halindeki maddeler ve sedimentlerin varlığı ve atıkta bulunabilecek yağ ve gres, sudaki çözülmüş oksijeni tüketerek ekolojik sistemin olumsuz etkilenmesine neden olur. Tekstil fabrikalarından gelen atıklarda kümülatif bir etkiye sahip olan kromun bulunması durumunda onun gıda zincirine girme ihtimali oldukça yüksektir. Boya ve kimyasalların kullanımı nedeniyle atıkların renkleri koyu renklidir, bu da su kaynağının bulanıklığını arttırır. Buna bağlı olarak fotosentez prosesi engellenir ve doğal yaşamda değişikliklere neden olur (Joseph 2007; Wang *et al.* 2011; Hüseyin 2013).

### **1.7. Boya Arıtımı İçin Yöntemler**

Son birkaç yılda, boya kullanımının çevresel sonuçları hakkında daha fazla bilgi mevcut hale geldiğinden boya üreticileri, kullanıcılar ve hükümet, atıksu içeren boya işlemleri için önemli önlemler aldılar. Çevre üzerindeki etkilerini azaltmak için su ve atık sudan boya boyaların uzaklaştırılması amacıyla çok çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Genel olarak, boya atıklarının arıtım yöntemleri biyolojik, kimyasal ve fiziksel arıtım olmak üzere üç ana kategoride sınıflandırılabilir (Gandimathi *et al.* 2013). Boya giderme yöntemleri parçalayıcı ve parçalamayan yöntemler olarak sınıflandırılabilir. Yöntemler Şekil 1.12'de özetlenmiştir.



Şekil 1.11. Boya giderim yöntemleri (Fernández *et al.* 2010; Gandimathi *et al.* 2013)

### 1.8. İleri Oksidasyon Prosesleri

Son 10 yılda, çevre korumaya yönelik araştırma faaliyetlerinin oldukça hızlı gelişimi, bazı durumlarda toplumsal, siyasi ve yasal uluslararası otoritelerin çevreye özel dikkat gösterdiklerini ve çok ciddi düzenlemelerin yapıldığını göstermiştir (Andreozzi *et al.* 1999). Biyolojik bozunma işlemlerinin aktivite göstermesine engel olan ve biyolojik küre üzerinde toksik etkilere neden olan maddeler için ciddi kalite standartlarının yerine getirilmesi özellikle talep edilmektedir. Bu nedenle, toksik kirleticilerden biyolojik yöntemlerle uzaklaştırılmamış olanlarının yok edilmesi için başka yöntemlere ihtiyaç vardır. Bu teknolojiler esas olarak alışlagelmiş faz ayırma tekniklerinden (adsorpsiyon prosesleri, sıyırma teknikleri) ve kirleticileri yıkan metotlardan (kimyasal oksidasyon / indirgeme) oluşur. Kimyasal oksidasyon, kirleticilerin karbon dioksit, su ve inorganiklere mineralleştirilmesini veya en azından zararsız ürünlere dönüştürülmesini amaçlar. Biyolojik uzaklaştırılmayan kirleticilerin aynı zamanda kimyasal olarak

kararlı ve/veya kolayca mineralize edilemedikleri sıkça karşılaşılan bir durumdur (Andreozzi *et al.* 1999; Sharma *et al.* 2011). Bu gibi durumlarda, geleneksel arıtım proseslerinden daha etkin reaktif sistemler benimsenmelidir. Son on yılda, çoğunlukla ortam sıcaklığı ve basıncında veya yakınında çalışan ileri oksidasyon prosesleri (İOP) olarak tanımlanan ve kirleticileri yükseltgeyerek ortamdaki uzaklaştıran çok sayıda araştırma bu amaçla ele alınmıştır.

1987’de Glaze İOP’leri “Etkin şekilde su saflaştırmak için, ortam sıcaklık ve basıncına yakın şartlarda, yeterli miktarda hidroksil radikali üreten su arıtım prosesi” olarak tanımlamıştır (Glaze *et al.* 1987). Hidroksil radikali ( $\cdot\text{OH}$ ), çoğu organik bileşikle çok hızlı etkileşen, güçlü, seçili olmayan bir kimyasal yükseltgeyicidir. Hidroksil radikali ile birlikte bazı yükseltgen türlerin oksidasyon potansiyeli Çizelge 1.7’de verilmiştir.

**Çizelge 1.7.** Genel bazı yükseltgeyici türlerin elektrokimyasal potansiyelleri

Oksitleyici madde	Oksidasyon potansiyeli(V)
Flor ( $\text{F}_2$ )	3,03
Hidroksil radikali ( $\cdot\text{OH}$ )	2,80
Atomik oksijen (O)	2,42
Ozon ( $\text{O}_3$ )	2,07
Hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )	1,77
Potassium permanganat( $\text{KMnO}_4$ )	1,67
Klor dioksit ( $\text{ClO}_2$ )	1,5
Hipokloröz asit (HClO)	1,49
Klor ( $\text{Cl}_2$ )	1,36
Oksijen ( $\text{O}_2$ )	1,23
Brom( $\text{Br}_2$ )	1,09

İOP' nin çoğu  $\text{O}_3$  ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  gibi güçlü oksitleyiciler, geçiş metal iyonları ve fotokatalizörler gibi katalizörler, UV ışınları gibi ışınları, ultrason (US), elektron demeti gibi sistemlerin bir kombinasyonunu içermektedir. Çizelge 1.8’de tipik İOP sistemleri listelenmiştir.

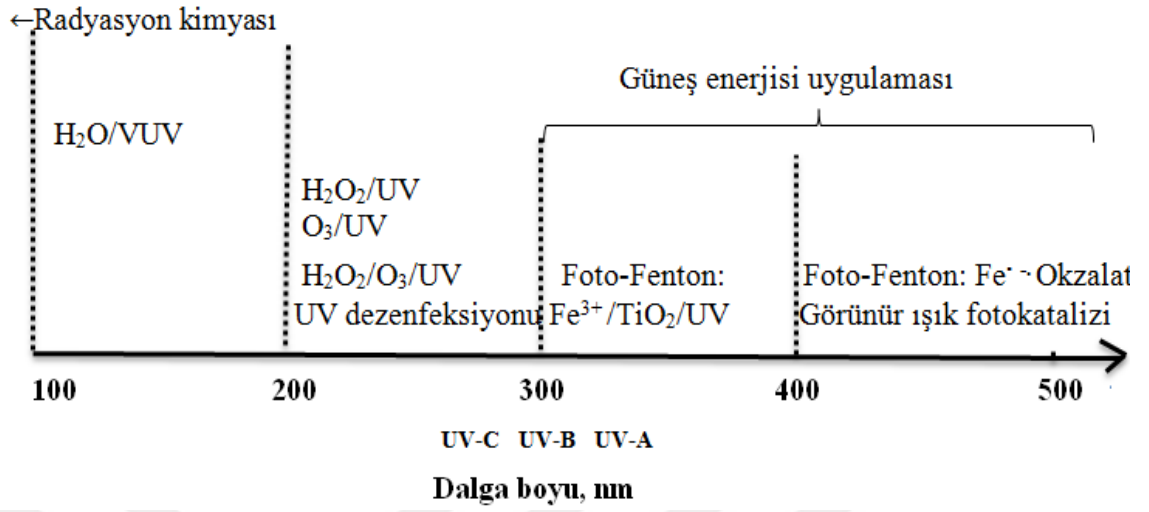
Çizelge 1.8. Tipik İOP sistemleri (Huang *et al.* 1993)

Kimyasal prosesler	Fotokimyasal prosesler
Alkali ortamda ozonlama ( $O_3/OH^\cdot$ )	$H_2O_2/UV$
Hidrojen peroksitle ozonlama ( $O_3/H_2O_2$ )	$O_3/UV$
$O_3/US$	$O_3/H_2O_2/UV$
$O_3/$ Granüle aktif karbon	$H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ (Foto Fenton system)
$Fe^{2+}$ veya $Fe^{3+}/H_2O_2$ (Fenton sistem)	$UV/TiO_2$
Elektro Fenton	$H_2O_2/TiO_2/UV$
Elektron demeti gönderme	$O_2/TiO_2/UV$
Ultrason(US)	$UV/US$
$H_2O_2/US$	
$O_3/Katalizör$	

İOP' nin en önemli avantajları yüksek oranlarda kirletici oksidasyonu, suyun kalitesindeki değişimlere karşı esneklik ve cihaz boyutunun küçük oluşudur. Ana dezavantajlar, çok fazla reaktif kimyasalların kullanılması (ozon, hidrojen peroksit vs) ve yüksek enerjili kaynakların (UV lambaları, elektron kışırları, radyoaktif kaynaklar) kullanılması nedeniyle nispeten yüksek arıtım maliyetleri ve özel güvenlik şartları şeklinde sıralanabilir (Kochany and Bolton 1992).

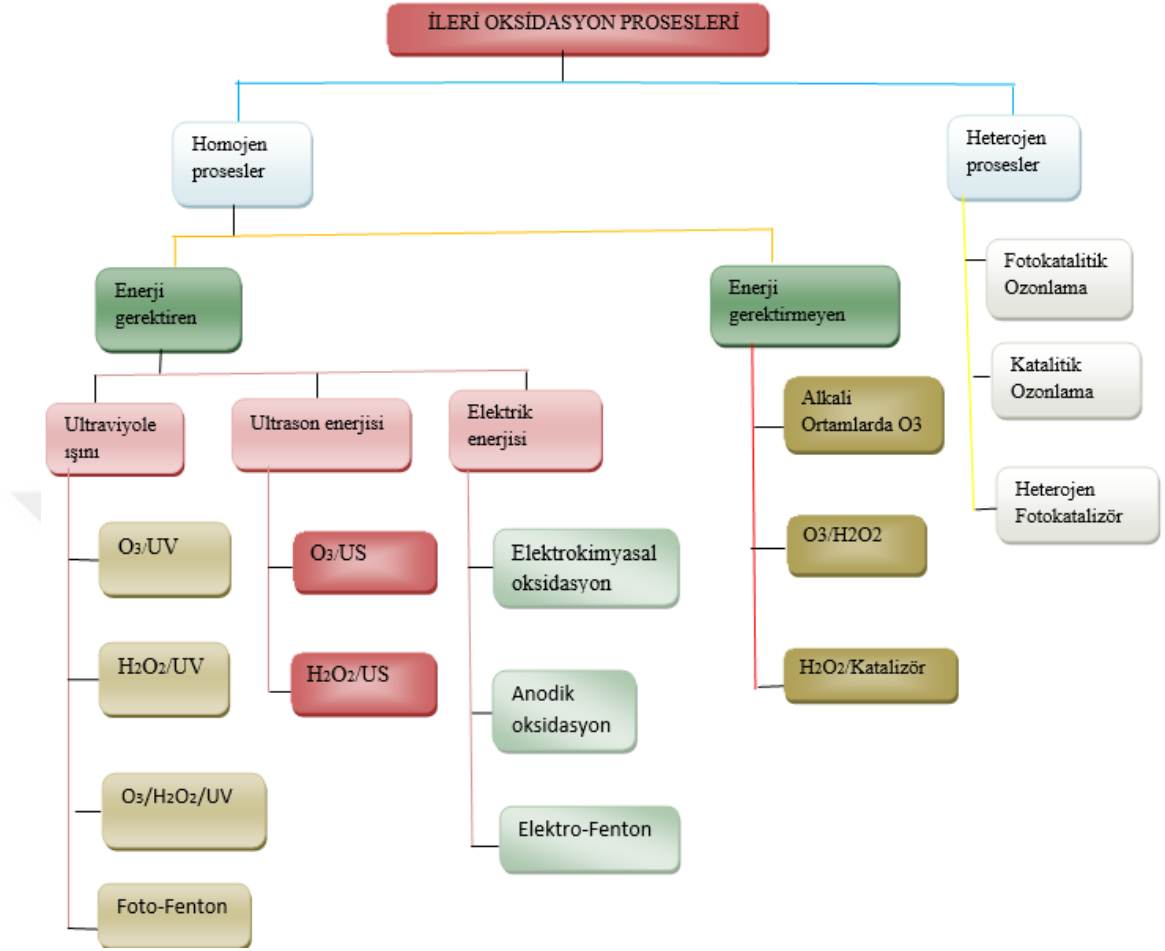
Şekil 1.12 çeşitli fotobozunma yöntemlerinin yer aldığı dalga boyunu göstermektedir.





**Şekil 1.12.** Fotokimyasal bozunmanın dalga boyu aralığı

İleri oksidasyon prosesleri homojen veya heterojen olarak da sınıflandırılabilir. Homojen prosesler de enerji kullanan veya kullanmayan prosesler olarak alt sınıfa ayrılabilir. Şekil 1.13 bu sınıflandırmayı göstermektedir.



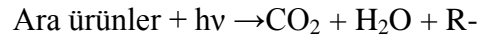
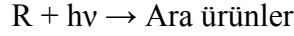
**Şekil 1.13.** Atık su arıtımı için farklı ileri oksidasyon prosesleri (Sandip Sharma *et al.* 2011).

### 1.8.1. Homojen ileri oksidasyon prosesleri

UV ışını kullanan homojen İOP'ler, genellikle karşılık gelen spektrum aralığı içinde UV ışını absorplayan bileşiklerin bozunması için kullanılır. Düşük dalga boylarında UV ışığını absorplayan bileşikler bu tip foto-bozunum için uygundur.

### 1.8.1.a. Fotoliz

Doğrudan fotoliz, ışığın moleküller ile etkileşimini içerir ve aşağıda önerilen yol ile onların parçalanmasını sağlar (Braun *et al.* 1993).



Bu proses, ışının hidrojen peroksit veya ozonla kombine edildiği veya homojen, heterojen kataliz veya fotokatalizörle birlikte kullanıldığı diğer proseslere göre daha az etkili gibi gözükmemektedir. UV ışığının en yaygın kaynakları, sürekli dalga düşük basınç cıva buharlı lambalar (LP-UV), sürekli dalga orta basınç cıva buhar lambaları (MP-UV) ve titreşim-UV (P-UV) ksenon ark lambalarıdır. LP-UV ve MP-UV cıva buharlı lambalar, bir seri çıkış üretirken, ksenon ark lambası sürekli çıktı spektrumları üretir (Crawford 1999).

### 1.8.1.b. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

Bu proses H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin fotoliziyle hidroksil radikallerinin oluşumunu ve karşılık gelen çoğalma reaksiyonlarını içerir. UV ışınlarıyla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aşağıdaki reaksiyona göre fotoliz olur.



253,7 nm'de hidrojen peroksitin molar absorptivitesi düşük olup 20 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> civarındadır ve  $\cdot OH$  radikalleri, absorplanan foton başına meydana gelir (Munter 2001).

Bu teknik, yüksek  $H_2O_2$  miktarı ve/veya uzun süreli UV ışını gerektirir.  $H_2O_2$ 'in fotoliz hızı pH'a bağımlı olup bazı şartlarda artar. Çünkü hidrojen peroksitin asit baz dengesinde oluşan  $HO_2^-$ 'de 254,7 nm'deki ışını absorplar ve bunun molar absorptivitesi  $240 M^{-1}cm^{-1}$ 'dir.



$H_2O_2$ 'in molar absorptivitesi düşük dalga boylu UV lambası eklenerek artırılabilir. Bu prosesin ( $H_2O_2$ /UV) bazı avantajları (a)  $H_2O_2$ 'in suda çözünürlüğünün çok yüksek olması (b) kütle transferinin sınırlayıcı olmaması, (c) hidroksil radikalleri için etkin bir kaynak olması ve (d) arıtım işleminden sonra bir ayırma sürecine ihtiyaç duyulmamasıdır (Gogate and Pandit 2004; Litter 2005).

### 1.8.1.c. Fenton ve foto fenton oksidasyonu

Henry J.H. Fenton tarafından geliştirilen Fenton reaktifi, Fe(II) tuzu ve hidrojen peroksitin bir karışımıdır. Proses hidrojen peroksitin, katalizör olarak Fe(II)'nin ilave edilmesiyle  $\cdot OH$  radikallerinin oluşturarak bazı organik molekülleri oksitlemesi şeklinde tanımlanmaktadır (Fenton 1984). Bu proses, oldukça kirli suların arıtılması için ileri oksidasyon prosesleri arasında ümit vadeden yöntem olarak kabul edilmektedir. Fenton reaksiyonu aşağıdaki gibi verilebilir:



Demir iyonunun hidrojen peroksit ile reaksiyonu için hız sabiti yüksektir ve Fe (II), fazla miktarda hidrojen peroksit varlığında birkaç saniye ile birkaç dakika içinde Fe (III)'e oksitlenir.

Hidrojen peroksit, Fe (III) ile katalitik olarak ayrışır ve aşağıdaki reaksiyonlara göre tekrar hidroksil radikalleri oluşturur (Munter 2001):



Bu nedenle, Fenton reaktifi tarafından katalizlenen atıkların çoğunun sadece bir Fe (III) - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> katalizli giderim işlemi olduğu ve aşırı miktarda hidrojen peroksit ile Fenton reaktifinin esas olarak bir Fe(III)-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi olduğu düşünülmektedir (Fenton benzeri bir reaktif olarak bilinir). Böylece, Fenton reaktifindeki Fe(II) iyonu Fe(III) iyonuyla değiştirilebilir (Munter 2001).

Atıksu arıtımında yükseltgeyici olarak Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin kullanılması; (1) demirin çok miktarda ve toksik olmayan bir element olması, hidrojen peroksitin kullanımının kolaylığı ve çevre açısından zararsız olması nedeniyledir. Ayrıca, Fenton prosesi  $\bullet\text{OH}$  radikalleri üretmek için çok etkilidir. Bununla birlikte, üretilen her  $\bullet\text{OH}$  radikali için bir Fe<sup>2+</sup> molekülünün tüketilmesini ve yüksek konsantrasyonda Fe (II) harcanmasını gerektirir. Fenton prosesi, toksik organik bileşikler nispeten kısa sürede yok edebilse de, organik bileşiklerin tam mineralleşmesini sağlayamaz (Munter 2001).

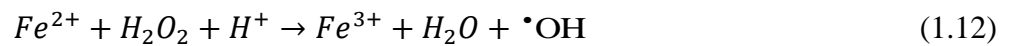
Reaksiyona 300 nm'den daha büyük dalga boylarında UV-görünür ışık eklendiğinde organik kirleticilerin bozunma hızı önemli derecede artar. Bu proses, foto Fenton prosesi olarak bilinir. Bu proste, demir (III) komplekslerinin fotoliz işlemi, daha sonra hidrojen peroksitle reaksiyona girecek olan demir (II)'nin rejenerasyonuna izin verir (Litter 1999; Fujishima *et al.* 2000). Proste yer alan reaksiyonlar şöyledir:



Bu işlemde, orijinal Fenton prosesine göre oluşan çamur atığının miktarı daha azdır. Bununla birlikte, karanlık Fenton'a benzer şekilde ortamın pH değerini dikkatle kontrol etmek gerekir. Genel olarak, sistemin en iyi performansı için pH aralığı 2,6 ile 3 arasında olmalıdır. Işık kullanımının, karanlık Fenton reaksiyonuna kıyasla gereken  $Fe^{2+}$  iyonu konsantrasyonunu önemli ölçüde azalttığı görülür (Neyens and Baeyens 2003; Wang 2008).

#### 1.8.1.d. Elektro-Fenton ve foto elektro-Fenton prosesi

Son zamanlarda, özellikle otomasyona, yüksek verimliliğe ve çevresel uyumluluğa yatkın olması nedeniyle, sularda organik kirleticilerin doğrudan veya dolaylı olarak elektrokimyasal bozundurulmasına artan bir ilgi vardır (Guinea *et al.* 2008; Sirés *et al.* 2010). Oksitlenme gücü, demir(II) iyonları mevcudiyetinde ve asidik sulu ortamda Fenton reaksiyonuyla çok reaktif tek elektronlu oksitleyici  $\bullet OH$  radikalinin üretilmesine bağlı olarak artacaktır. Bu elektro-Fenton prosesi, katalitik miktarda demir(II) iyonlarının varlığında  $O_2$ 'nin aynı anda elektrokimyasal olarak indirgenmesi sonucu  $\bullet OH$  radikali oluşturabilir (Guinea *et al.* 2008; Sirés *et al.* 2010).





Bu işlemin dezavantajlarından birisi, katodda hidroksit iyonlarının oluşması nedeniyle, bu prosesin uygulandığı ortamın pH'ı nötrale yakındır ve bu da Fenton reaksiyonu için uygun değildir. Ayrıca, demir hidroksitin çökmesinden dolayı çözeltilerde çamur oluşur (Saltmiras and Lemley 2002).

Elektro-Fenton prosesi ortama gönderilen ışınla kombinlendiğinde daha etkin olur ve bu yöntemden atık su arıtımında faydalanılabilir. Bu tür sistemler, fotoelektro-Fenton prosesleri (Sirés *et al.* 2007; Guinea *et al.* 2008; de Luna *et al.* 2012) olarak tanımlanır. Fotoelektro-Fenton yönteminde, elektro-Fenton prosesinde yapılabilecek ilave olarak çözeltiye aynı anda ışın gönderilir. Böylece elektro-Fenton prosesinde çözeltiye  $Fe^{2+}$  eklenmesiyle hidroksil radikalleri oluşturulurken, fotoelektro-Fenton prosesinde çözeltilerin aynı anda ışınlanması  $Fe^{2+}$  iyonlarının yeniden oluşumunu kolaylaştıracağı için kirleticinin mineralleştirme oranını hızlandırır (Sirés *et al.* 2006).

#### 1.8.1.e. Ozonlama ( $O_3$ ) prosesi

Ozon, arıtılmış suların ve atıksuların canlı organizmalar üzerindeki toksik etkilerini kısmen giderebilen ve standart oksidasyon potansiyeli 2,07 Voltan güçlü bir yükseltgeyicidir. Ozon, hedef molekülleri ya doğrudan ya da oldukça reaktif hidroksil radikalleri oluşturarak parçalar. Hangi mekanizmanın geçerli olduğu, çözeltilerin pH'ı ve hedef moleküllerin yapısına bağlıdır. Baskın mekanizma, çözeltilerin ve hedef moleküllerin pH'sına bağlıdır. Yüksek pH'da, hidroksil radikalleri oluşturularak kirletici molekülleri dolaylı olarak oksitlenir (Dewil *et al.* 2015).

Ozon, temelde asidik pH değerlerinde moleküller ozon olarak doğrudan moleküllerle oksidasyon reaksiyonlarını verir (Arslan ve Alaton 2007; Türeli 2008). Doğrudan reaksiyonlarda, ozon spesifik fonksiyonel gruplara sahip organik bileşiklerle elektrofilik, nükleofilik veya siklo katılma reaksiyonlarıyla etkileşir. Organik

bileşiklerin ozonla doğrudan oksidasyonu radikalik oksidasyondan daha seçicidir reaksiyon hız sabiti de düşüktür (Staelin and Hoigné;1985, Gökçe Türeli, 2008). Ozon suda oldukça kararsız olup,  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2\bullet$ ,  $\text{HO}_3\bullet$  ve  $\text{HO}_4\bullet$  gibi bir serbest radikal reaksiyon mekanizması başlatan oldukça reaktif ikinci oksidanlara dönüşür(Hoigne ve Bader, 1976). Üretilen radikaller, kirleticilerin çoğuyla anında reaksiyona girerek ( $k=10^8\text{-}10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) onları parçalarlar (Gökçe Türeli, 2008). Hidroksit iyonları ve ozon arasındaki reaksiyon, süper oksit anyon radikali ( $\text{O}_2^-$ ) ve hidroperoksil radikali ( $\text{HO}_2\bullet$ )'nin oluşumuna yol açar. Ozon ve süper-oksit anyon radikali arasındaki reaksiyon sonucu ozonit anyon radikali ( $\text{O}_3^-$ ) meydana gelir ve hemen ayrışarak  $\bullet\text{OH}$  radikali oluşur. Özetlenirse, üç ozon molekülü iki  $\bullet\text{OH}$  radikali üretir (Rein Munter 2001).



Radikal oksidasyonu bazik koşullar altında hakim olup direk oksidasyonla karşılaştırıldığında seçimliliği daha azdır. Radikalik mekanizma, sudaki çözülmüş maddelerin türünden etkilenir. Atık suların ozonla oksidasyonunda hız kontrol basamağı, ozonun gaz fazından çözelti fazına kütle transferinin olduğu rapor edilmiştir (Swaminathan *et al.* 2005; Türeli 2008).

#### 1.8.1.f. Ozonun fotolizi ( $\text{O}_3/\text{UV}$ )

UV spektrumu fotonları, ozonun suyun varlığında oksijene ve hidrojen peroksit haline dönüşmesine neden olurlar (Munter 2001). Reaksiyon aşağıdaki gibi verilebilir:



Hidrojen peroksit daha sonra, UV ışını veya ozon ile reaksiyona girerek hidroksil radikali oluşturur. Organik moleküller hidroksil radikalleri ve moleküler ozonla reaksiyona girerek ya da doğrudan fotoliz ile bozunmaya uğrarlar. Dalga boyu 254 nm olan radyasyon yaygın olarak kullanılır; çünkü ozon bu dalga boyunda maksimum



absorpsiyon etkinliğine sahiptir. Ozonun UV ışını beraberliğinde kullanılması ( $O_3/UV$ ), tek başına ozon veya UV kullanıldığı duruma göre daha yüksek giderim etkinliği gösterir(Türel 2008).

### 1.8.1.g. Hidrojen peroksit/ozon ( $O_3/H_2O_2$ ) prosesi

Peroksan olarak da bilinen  $H_2O_2/O_3$  prosesinde, hidroksil radikali üretimini artırmak için  $H_2O_2$ ,  $O_3$  ile birlikte kullanılır. Ozonun hidrojen peroksitin eşlenik bazı olan hidroperoksit iyonu ile reaksiyonu hidroksil radikallerinin oluşumuyla sonuçlanan zincir reaksiyonlarını başlatır (Rein 2001).



Reaksiyon yukarıda tanımlanan dolaylı yol boyunca devam eder ve  $\bullet OH$  radikalleri üretilir (Rein 2001).

Farklı reaksiyon basamaklarının kombinasyonu iki ozon molekülünün iki  $\bullet OH$  radikali ürettiğini gösterir:



Bischof ve grubu, atrazin, desetilatrazin ve simazin moleküllerinin hidrojen peroksit varlığında makul ışınlama sürelerinde karbondioksite mineralleştirilebileceğini göstermiştir (Bischof *et al.* 1996). Sundström ve arkadaşları,  $H_2O_2/UV$  prosesi ile suyun dezenfeksiyonunu ayrıntılı olarak araştırmışlardır (Sundström *et al.* 1990).

### **1.8.1.h. Hidrojen peroksit/ozon/UV ( $O_3/H_2O_2/UV$ ) prosesi**

$O_3/UV$  prosesine  $H_2O_2$  ilavesi, ozonun parçalanmasını hızlandırır ve  $\bullet OH$  radikali üretimini artırır.

UV ışınlarını düşük miktarda absorplayan kirletici maddeleri içeren proseslerde, düşük UV ışınlarına dışardan hidrojen peroksit eklenmesi maliyeti daha uygun hale getirir. Kirleticilerin doğrudan fotolizinin önemli etkisinin olmaması durumunda  $O_3/H_2O_2$ , foto-oksidasyon işlemlerine bir alternatif olarak düşünülmelidir.

### **1.8.1.i. $O_3/US$ prosesi**

Ultrason ile akustik akımın oluşturduğu türbülans, kütle transferi sınırlamalarını azalttığı için diğer tekniklerle birlikte ultrason ve ozon kullanımı hidroksil radikallerinin oluşumunu güçlendirebilir (Mota *et al.* 2008).

## **1.8.2. Heterojen ileri oksidasyon prosesleri**

Heterojen ileri oksidasyon proseslerinde bileşikler parçalanmak için genellikle katalizörler kullanılır. Heterojen terimi, kirleticilerin çözelti fazında, katalizörün ise katı fazda olduğu durumu ifade eder. Katalizör, elektron/boşluk çiftlerinin varlığından dolayı kimyasal prosesi hızlandırır. Foto üretilen boşluk ve elektronlar, sırasıyla, oksidasyon ve indirgeme olaylarına neden olurlar.

### **1.8.2.a. Katalitik ozonlama ( $O_3$ /katalizör)**

Ozonlama reaksiyonlarını hızlandırmak için yapılan bir başka işlem heterojen veya homojen katalizörlerin ortama ilave edilmesidir. Bu konuda çeşitli metal oksitleri ve metal iyonları ( $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3-Me$ ,  $MnO_2$ ,  $Ru/CeO_2$ ,  $TiO_2-Me$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ , vb.) çalışılmış ve hedef kirleticinin parçalanmasında belirgin bir hızlanma sağlandığı

görülmüştür. Ancak reaksiyon mekanizması net değildir (Munter Rin, 2001). Ozonlamanın, doğrudan moleküler ozon reaksiyonları ve/veya ozon ayrışmasına ve dolayısıyla hidroksil radikallerinin üretilmesine yol açan dolaylı yol olmak üzere iki yolla ilerlediği bilinmektedir. Ozonun suda ayrışması, pH'ya bağlıdır ve pH artışı ile daha hızlı gerçekleşir. Radikallerin organik ve inorganik moleküllerle reaksiyonları, doğrudan moleküler ozon tepkimelerine karşı hızlı ve seçimsiz reaksiyonlardır. Ozonlama prosesinin aksine, katalitik ozonlama, düşük pH'da da hidroksil radikallerinin etkili bir şekilde oluşturulmasına imkan sağlar. Katalitik ozonlama, ozonun ayrışması ve hidroksil radikallerinin oluşumunu kontrollü bir şekilde sağlamak için katalizörleri kullanır. Bu nedenle, bazı istisnalar gözlemlenmesine rağmen, katalitik ozonlama ileri oksidasyon prosesleri denilen yöntemler grubuna dahil edilebilir. Katalitik ozonlama, organik kirleticilerin hızlı bir şekilde parçalanmasını ve ayrıca hem mikro kirleticilerin hem de doğal organik maddenin etkin şekilde mineralleştirilmesini sağlamalıdır (Nawrocki and Hordem 2010).

Katalitik ozonlama, ozonun ayrışmasının; a) geçiş metal iyonlarıyla sağlandığı homojen katalitik ozonlama ve b) katı katalizörlerle katalizlendiği heterojen kataliz olmak üzere iki şekilde gerçekleşir.

Homojen katalitik ozonlamada başlıca iki mekanizma vardır. Bunlar;

- 1.Ozonun metal iyonlarıyla ayrışması serbest radikallerin oluşumuna yol açar (Peral *et al.* 2000; Saulea and Brillas 2001; Nawrocki and Hordem 2010).
- 2.Organik molekül ve katalizör arasında kompleks oluşumu arkasından kompleksin oksidasyonu (Beltran *et al.* 2005; Nawrocki and Hordem 2010).

Homojen katalitik ozonlamada çözeltinin pH'ı ve geçiş iyonunun konsantrasyonu prosesin hem mekanizmasını hem de verimini etkileyebilir. Birkaç metal iyonunun ozonlama prosesinin katalizörleri olarak etkili olduğu bulunmuştur. En sık kullanılanlar arasında Mn(II), Fe(II), Fe(III), Co(II), Cu(II), Zn(II) ve Cr(III) yer almaktadır.

Fe(II)/O<sub>3</sub> ve Fe(II)/O<sub>3</sub>/UV prosesleri Fenton veya foto-Fenton reaksiyonlarının temeline dayanmaktadır (Nawrocki and Hordem 2010).

Heterojen katalitik ozonlama işleminde en yaygın kullanılan katalizörler arasında;

Metal oksitler (MnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeOOH ve CeO<sub>2</sub>).

Destek maddeleri (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> ve aktif karbon) üzerindeki metaller (Cu, Ru, Pt, Co). Metallerle modifiye edilmiş zeolitler. Aktif karbon.

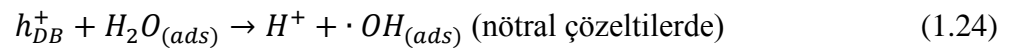
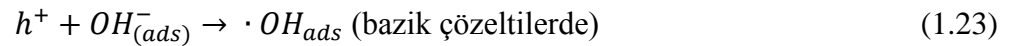
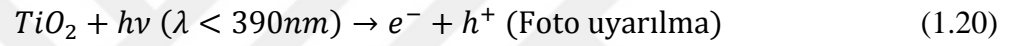
Katalitik ozon ayrışmasını yürüten birkaç mekanizma önerilmiştir. Bunlar;

1. Katı bir desteğin yüzeyinde biriken metalin yükseltgenmiş/indirgenmiş formunda ozon ayrışması (homojen katalitik ozonlama durumunda gözlenen benzer bir işlem, Pines ve Reckhow'a göre katalitik etkinliğin başarısı, sistemin yüzey kompleksi oluşturma kapasitesine bağlıdır) (Pines and Reckhow 2003).
2. Metal oksitlerin (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, vb.) Lewis merkezlerinde ozonun ayrışması. Bu gibi reaksiyonların meydana gelme ihtimali, Lewis merkezlerine karşı yüksek afiniteye sahip olduğu bilinen fosfatlar veya sülfatlar varlığında ozon ayrışmasındaki azalmanın gözlemlenmesiyle desteklenmektedir. Gaz-metal oksit sistemlerinde ozon adsorpsiyonu ve bozunması gözlemlenmektedir (J.M. Roscoe ve J.P.D. Abbatt, 2005). Ne yazık ki, su varlığında metal oksitler üzerinde ozon adsorpsiyonu hakkında doğrudan bir kanıt bulunmamaktadır.
3. Ozon ayrışması, metal oksitlerin ayrışmamış hidroksil grupları üzerinde gerçekleşir (Jun Ma *et al.* 2008).
4. Aktif karbonların ozon ayrışması, katalizörün bazik merkezlerinde gerçekleşir (Pereira *et al.* 2008).

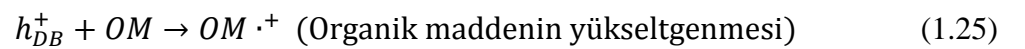
Bu nedenle, tüm aktif alanların, ozon ayrışımından sorumlu potansiyel katalitik merkezler olarak değerlendirildiği sonucuna varılabilir (Nawrocki and Hordem 2010).

### 1.8.2.b. Fotokatalitik oksidasyon

Fotokatalizin temeli katı bir yarı iletkenin, çoğunlukla yakın UV spektrumundaki elektromanyetik radyasyonu absorplamasıyla foto-uyarılmasına dayanır. Yakın UV radyasyonu altında uygun bir yarı iletken malzeme yeterli enerjiye sahip fotonlar tarafından uyarıldıklarında iletkenlik bandı elektronlarını ve değerlik bandı boşluklarını oluştururlar. Bu yük taşıyıcılar sırasıyla indirgenme veya yükseltgenmeye neden olabilirler. Bunlar, yarı iletken partikülün yüzeyinde adsorplanmış türlerle reaksiyona girebilirler (Khataee and Kasiri 2010). Fotokataliz olayı ile meydana gelen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (Khataee and Kasiri 2010).

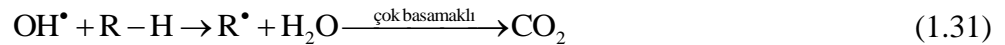


Hidroksil radikali, katalizör yüzeyinde veya yüzey yakınında bulunan organik maddelere (OM) saldırabilen güçlü bir oksitleyicidir. Toksik ve biyolojik olarak dirençli bileşiklere zararsız türlere (ör., CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, vb.) indirgeme yeteneğine sahiptir. Bu bozunma, aşağıdaki reaksiyonlarla açıklanabilir (Khataee and Kasiri 2010).



### 1.8.2.c. Fotokatalitik ozonlama

Bu oksidasyon yöntemi, biyolojik olarak bozunamayan organik bileşiklerin yok edilmesi veya bu bileşikleri içeren atık su örneklerinin biyolojik bozunabilirliğinin iyileştirilmesi için kullanılır ancak pahalı bir yöntemdir. Katalizör beraberliğinde ışın varlığında, ozon, adsorpsiyon tabakasında bir ozonid radikali ( $O_3^-$ ) oluşturulması yoluyla  $\bullet OH$  radikalleri oluşturabilir. Bu zincir reaksiyonlarında oluşan hidroksil radikalleri hedef kirletici moleküllere seçimsiz olarak saldırarak onları parçalar (Agustina *et al.* 2005).



### 1.8.2.d. Sono Fenton prosesi

$\bullet OH$  radikali üreten İOP'ler arasında, ultrason, su moleküllerinin moleküler ayrışmaya uğradığı ve yüksek frekanslı akustik kaviteasyona bağlı olarak  $\bullet OH$  'yi oluşturduğu yeni bir yöntemdir. Son yıllarda, ultrason, organik kirleticilerin su/atık sudan uzaklaştırılması/bozundurulması için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Hagenson and Doraiswamy 1998; Zhang *et al.* 2009). Su sonolizinin en büyük dezavantajı oluşturulan  $\bullet OH$  radikali miktarının yetersiz üretimi olmasıdır. Bu nedenle, ultrason genellikle kirleticinin bozunma etkinliğini arttırmak ve artım süresini kısaltmak amacıyla ileri

hibrid teknikler geliştirmek için  $H_2O_2$ ,  $O_2$  ve çeşitli İOP'leri gibi diğer oksidanlarla desteklenir (Khataee *et al.* 2016; Dindarsafa *et al.* 2017).

Üç haldeki demirli (yani,  $Fe^0$ ,  $Fe^{2+}$  ve  $Fe^{3+}$ ) Fenton reaktifi gibi kimyasal ilavelerle yapılan çeşitli sonoliz çalışmaları, kirletici bozunmasının iyileşitini ortaya koymuştur (Siddique *et al.* 2014; Dindarsafa *et al.* 2017). Bu hibrid tekniklerin etkinlikleri çok daha büyük olmasına rağmen, temel kavramları ve reaksiyon mekanizmaları hala araştırılmalıdır. Ayrıca, hidrodinamik kavitasyonun Fenton prosesi ile birleşmesi, sulu organik bileşiklerin ve biyolojik olarak parçalanmayan kirleticilerin sürekli iyileştirilmesi için etkili bir yöntemdir.

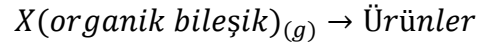
Sono-Fenton oksidasyonu organik bileşikleri bozundurmak için iki mekanizma oluşturur:

- (1)  $\bullet OH$  radikalleri ile reaksiyon ve
- (2) termal bölünme.

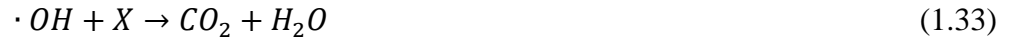
Sonikasyon sırasında, kavitasyon kabarcıklarının çökmesi ile aşırı yüksek sıcaklık ve basınç meydana gelir ve bu da O-H bağının kopmasına neden olur ve aşağdaki denkleme göre  $\bullet OH$  radikalleri meydana gelir.



Sonolizin etkileri başlıca akustik kavitasyon, yani oluşum, büyüme ve sıvı içinde kabarcıkların patlamayıp çökmesi ile ortaya çıkmakta ve bu da olağan üstü kimyasal ve fiziksel ortamlar oluşturmaktadır. Kabarcıkların çökmesi yaklaşık 5000 K anlık sıcaklık ve  $6 \cdot 10^4$  kPa basınç ile lokalize "sıcak noktalar" üretir. Çökme sırasında, gaz molekülleri,  $\bullet OH$  radikalleri de dahil olmak üzere çeşitli reaktif türler üretmek üzere termal olarak parçalanır. Alternatif olarak, çökmekte olan bir kabarcık civarındaki organik bileşikler, aşağdaki reaksiyona göre pirolitik bozunmaya uğrayabilir.



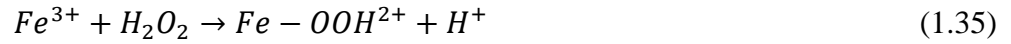
Oluşan  $\cdot\text{OH}$ , aşağıdaki reaksiyona göre organik bileşiklerle reaksiyona girerek onları karbon dioksit ve suya mineralize edebilir (Weng *et al.* 2013).



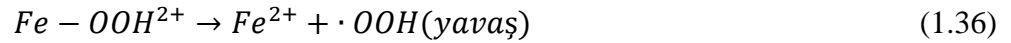
Fenton reaktifi eklendiğinde, kolayca  $\cdot\text{OH}$  radikali oluşturulabilir ve  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ 'e oksitlenir (1.34 reaksiyonu).



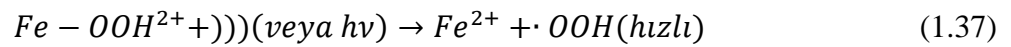
Daha sonra  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ile reaksiyona girerek aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi kompleks bir ara ürün,  $(\text{Fe}-\text{OOH}^{2+})$ 'yi oluşturur.



Aşağıdaki reaksiyonla,  $\text{Fe}-\text{OOH}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  ve  $\cdot\text{OOH}$ 'ye ayrışabilse de, reaksiyon hızı çok daha düşüktür (Zhang *et al.* 2009; ElShafei *et al.* 2015; Hou *et al.* 2016).

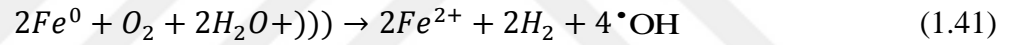
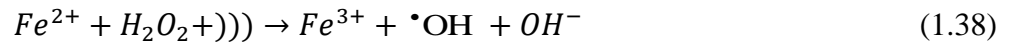


Sono-Fenton prosesi organik kirleticilerin bozundurulması amacıyla uygulandığında, Fenton reaktifi ve ultrason arasında sinerjik bir etki doğar ve kendiliğinden  $\text{Fe}-\text{OOH}^{2+}$ 'yi  $\text{Fe}^{2+}$  ve  $\cdot\text{OOH}$  'a parçalar (1.37).





Bu izole edilmiş  $Fe^{2+}$  daha sonra  $H_2O_2$  ile reaksiyona girerek tekrar  $\bullet OH$  radikali üretebilir ve böylece bir çevrimsel mekanizma kurabilir. Fenton reaktifinin ultrasonla kombinasyonu, sadece  $Fe-OOH^{2+}$  den  $Fe^{2+}$  izolasyon reaksiyon hızını arttırmakla kalmaz, aynı zamanda  $Fe^0/H_2O$ ,  $Fe^{2+}/H_2O_2$  veya  $Fe^{3+}/H_2O$  arasındaki reaksiyonla  $\bullet OH$  radikali oluşumunu hızlandırır Acisli, O. *et al.* (2017) (ElShafei *et al.* 2015; Dindarsafa *et al.* 2017; Khataee *et al.* 2017).(1.38-1.41 reaksiyonları).



Buradan, sono-Fenton prosesinin organik kirleticilerin bozundurulması amacıyla uygulandığında, (1) ultrason ve Fenton proseslerinin tek başına uygulandığı duruma göre, organik kirleticiyle reaksiyona girerek onu oksitleyen daha fazla  $\bullet OH$  radikalinin oluşumu ve (2) Ultrasonik kaviteasyon kabarcıklarında termal bölünme oksidasyonunun meydana gelmesi nedeniyle bozunma veriminin arttığı söylenebilir (Ying-Shih Ma 2012).

Sono-Fenton oksidasyon çalışmalarının çoğu, ultrasonik güç çıkışı arttıkça organik kirleticilerin bozunma miktarında artış olduğunu ortaya koymuştur (Açıışlı *et al.* 2017). Sonoliz yoğunluğundaki artış çökmekte olan kabarcıklarda daha ileri derecede sonokimyasal etkilere yol açsa bile, organik bileşiklerin bozunmasına ultrasonik frekansın etkisinin anlaşılması için ciddi bir dikkat gösterilmelidir (Ying-Shih Ma 2012). (Saltmiras and LemLey 2002)

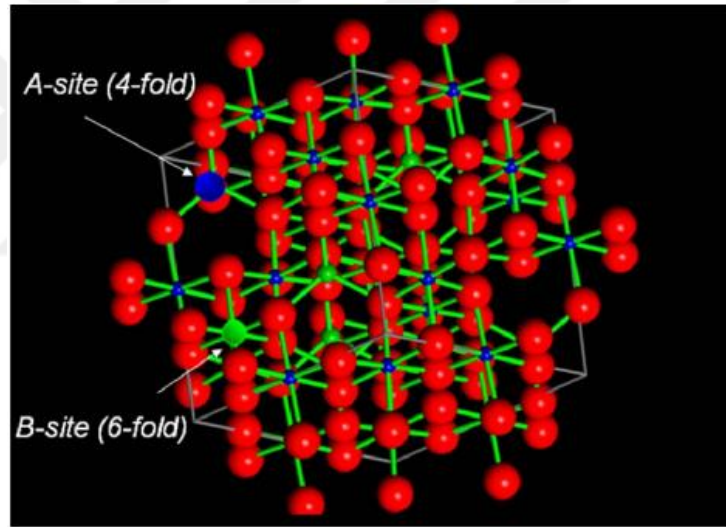
Artan ultrasonik frekansla atıksu arıtım etkinliğindeki artış, şu şekilde açıklanabilir: İlk olarak, çözeltiye gelen yüksek miktardaki ultrasonik güç, aktif kavitsiyonel kabarcıkların sayısını artırarak daha fazla  $\bullet\text{OH}$  radikali üretimini sağlayacaktır. Dahası, yüksek frekansta artan sayıda akustik döngü ve kavitsiyon çöküşü, serbest  $\bullet\text{OH}$  değerinin artmasına yol açmaktadır. Bununla birlikte, yüksek ultrasonik frekans,  $\bullet\text{OH}$  radikali oluşturan kavitsiyon kabarcıklarının son derece hızlı çöküşünden dolayı atık su arıtma verimliliğini iyileştirmeyecektir (ElShafei *et al.* 2015). Düşük ultrasonik frekans koşullarında,  $\bullet\text{OH}$  radikallerinin yaşam süresi daha uzun olacağından, serbest  $\bullet\text{OH}$  radikalleri kirleticileri etkin şekilde bozundurabilecektir. İkincisi, organik bileşiklerin kaynama noktası, uçuculuğu ve çözünürlüğü gibi kimyasal/fiziksel özellikler kompleks organik bileşiklerin yükseltgenmesini veya parçalanmasını etkileyecektir. Örneğin, bileşikler kavitsiyon kabarcıkları içine kolaylıkla buharlaşabildiğinde, yüksek frekanslı ultrason prosesi, kavitsiyonel termal bölünme nedeniyle organik kirleticinin bozunma etkinliğini arttırmak için yararlıdır. Aksi takdirde, düşük ultrason frekansı işlemi  $\bullet\text{OH}$  oksidasyonu vasıtasıyla çözünür organik bileşiklerin bozunması için uygulanabilir bir yöntemdir (Ying-Shih Ma 2012).

### 1.9. Manyetit

Çalışmamızda sono-Fenton prosesiyle BV10 gideriminde katalizör olarak Karakaya mineral Co.(Türkiye)'den temin edilen manyetit minerali kullanılmıştır.

Manyetit,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , siyah renktedir ve  $\text{Fe}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}$  iyonlarını birlikte içeren bir ferrimanyetik mineraldir. Yapısı ters spineldir (Eken 2008). Manyetitin yapısı Şekil 1.14' te görülmektedir. Manyetit, [111] boyunca düzenli olarak kübik olarak kapatılmış 32  $\text{O}^{2-}$  iyonlara dayanan, yüzey merkezli bir kübik birim hücreye sahiptir. Birim hücre kenar uzunluğu  $a = 0,839$  nm'dir. Manyetit diğer iki demir oksitten farklıdır, çünkü hem iki değerli hem de üç değerli demir içermektedir. Formülü  $\text{Y}[\text{XY}]\text{O}_4$  olarak yazılabilir, burada  $\text{X} = \text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Y} = \text{Fe}^{3+}$  ve parantezler oktahedral siteleri ifade eder. Sekiz adet sekiz yüzlü bölge  $\text{Fe}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}$  iyonları arasında dağıtılır, yani üç değerlikli iyonlar tetrahedral ve oktahedral siteleri işgal eder. Manyetit yapısında, [111] boyunca istiflenen oktahedral

ve karışık tetrahedral/oktahedral katmanlar bulunur. Stokiyometrik manyetitte  $\text{Fe}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}$  oranı 0,5'dir. İki değerlikli iyon,  $\text{Fe}^{2+}$ 'den oldukça farklı katyonlara uyum sağlamak için genişleyebilir veya temas edebilen oksijen çerçevesinin esnekliği nedeniyle diğer iki değerli atomlarla değiştirilebilir, oktahedral alanlardaki boşluklarla birlikte az miktarda metal olabilir. Hem n hem de p tipi yarı iletkenidir. Bant boşluğu küçüktür (0,1 eV), bu nedenle manyetit herhangi bir oksit için en düşük direnç seviyesine sahiptir. İletkenliği  $102-103 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  olup, manyetitin neredeyse metalik olduğunu gösterir. Oktahedral'ı paylaşan kenar paylaşımında,oktahedral bölgelerdeki  $\text{Fe}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}$  iyonları birbirine yakındır ve sonuç olarak, boşluklar  $\text{Fe}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}$ 'dan kolaylıkla geçebilir ve bu iyi iletkenliği açıklar.



**Şekil 1.14.** Manyetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) mineralinin yapısal gösterimi (Cornell and Schwertmann 2003; Eken 2008).

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

Atık su çamurunda ortaya çıkan artık kirleticiler, depolama ve biyo-gübre gibi geniş ve güvenli uygulamaları için engel teşkil etmektedir. Literatürde bu konuya alakalı çok sayıda çalışma vardır.

Rama Pulicharla ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada ultrasonikasyon, Fenton oksidasyonu ve ferro sonikasyon yöntemleriyle atık su çamurundaki klor tetrasiklinin (CTC)bozunmasını incelediler. Ferro sonikasyon prosesinin optimize edilmesi için genlik ve sonikasyon süresi gibi ultrasonikasyon parametreleri yüzey cevap yöntemiyle optimize ettiler.Fenton oksidasyonu ve ferro sonikasyon proseslerinde yüksek reaktif hidroksil radikallerinin oluşumunu CTC bozunma etkinliğini değerlendirmek için karşılaştırdılar.Hidrojen peroksitin demir konsantrasyonuna oranının artması fenton oksidasyon prosesinde CTC bozunmasını arttırdı.Oysa ferro sonikasyon prosesinde demir konsantrasyonundaki artış CTC bozunması üzerine önemli bir etki yapmadı.Çamurdaki demir konsantrasyonunun 115 mg/kg olması ve pH 3 değeri CTC nin yeteri kadar bozunması için yeterli bulundu.RSM kullanarak optimum ultrason şartları 106 dakika için % 60 genlik olarak bulundu (Pulicharla *et al.* 2017).

Gökçe Tezcanlı ve grup arkadaşları yaptıkları çalışmada atıksuların ileri oksidasyon prosesleri ile geri dönüşümünü ve Türk tekstil endüstrisi için tekrar kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Sanayi tesislerinde su yönetimi, geri dönüşüm ve yeniden kullanım su seviyelerinin düşmesi, düzenleme baskısı ve artan atıksu arıtma ve arz masrafi nedeniyle günümüzün büyümekte olan ekonomisinde sıcak bir konudur. Bu çalışmada, pamuklu kumaşın reaktif boyadan yıkama ve ağartma atık suyunun yeniden ve doğrudan kullanımı ileri oksidasyon prosesleriyle (İOP) (O<sub>3</sub>, UV-O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ve O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-UV) araştırılmıştır. Arıtılmış atıksu ile boyama denemeleri laboratuvar ölçeğinde yapılmış ve kumaş boyama kalitesi (renk değişimi için  $\Delta E \leq 1$ ) üzerinde herhangi bir istenmeyen etki bulunmamıştır. O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-UV çalışılan diğer İOP'lerden daha yüksek oranda KOİ (%55) uzaklaştırırken renk gideriminde elde edilen sonuçlar benzer sonuçlardı (>95%).

Yıkama işlemleri için taze su ihtiyacını azaltan keçe üzerinde yıkama/durulama işleminde su %100 şeklinde yeniden sirkülasyona katılabilir(yani, tesisteki toplam su tüketiminin %40'ı).Buna rağmen, enerji tasarrufu, tuz tüketiminde azalma ve çevrim süresinin azalması yıkama/durulama atığının geri dönüştürülmesi/tekrar kullanılması lehinedir (Nadeem *et al.* 2016)

Başka bir çalışmada Stefanos Papoutsakis ve grup arkadaşları foto Fenton ve ultrason ileri oksidasyon işlemleri ile iyotlu kontrast ajan iyoheksolün su, atık su ve idrar matrislerinde yok edilmesi üzerinde çalışmışlardır. Çalışma da kontrast ajan Iohexol ile kirlenmiş su ortamlarının temizlenmesi için ultrason ve foto-Fenton ileri oksidasyon proseslerinin kullanımını araştırmışlardır. İohexol, öncelikle medikal görüntülemeye gönderilen hastaların idrarını boşaltan hastanelerdeki su şebekesinde kullanılmaktadır. Belediye atık suyunda hastane kaynağında (idrardaki) ya da çok seyreltilmiş (mg/ L aralığında) yüksek konsantrasyonlu çözeltileri (6 g /L ye kadar) ortadan kaldırmak için arıtım seçenekleri düşünülmüştür. Ultrasonun etkinliği oldukça düşük olarak gösterilmesine rağmen, komple Iohexol giderimi, seyreltilmiş idrarda foto-Fenton uygulaması ile elde edilmiştir. Her seçeneğin avantaj ve dezavantajları tartışılmış ve arıtıma tabi tutulan solüsyonların biyolojik olarak parçalanabilirliği değerlendirilmiştir (Papoutsakis *et al.* 2015).

Diğer bir çalışmada Brandt ve arkadaşları mikro boyutlu sularda bulunan belirli kirleticilere karşı özel arıtım proses uygulamalarını açıklamışlardır. Su yumuşatma ve komple demineralizasyon, demir, manganez, alüminyum, arsenik, krom, radyonüklidler, nitratlar ve amonyakların, doğal organik madde ve mikro ürünlerin uzaklaştırılması, florür ilavesi veya çıkarılması kurşun alımını en aza indirmeye işlemleri seçeneklerini vermişlerdir. Dağıtımda, havalandırma uygulamaları, karbon dioksit, tatlar ve kokuların ve uçucu organik bileşiklerin giderilmesi için tanımlanmıştır. Granül aktif karbon adsorbentleri, biyolojik aktif karbon reaktörleri, iyon değiştirme ileri oksidasyonunun yanı sıra, elektrodializ, ters ozmoz, nanofiltrasyon ve termal işlemler ve tuzdan arındırmadan sonra yeniden mineralizasyonu içeren tuzdan arındırma yöntemleri de dahil olmak üzere ileri işlem yöntemlerini anlatmışlardır (Brandt *et al.* 2009).

Farklı bir çalışmada Mahmood Torabi Angaji ve grup arkadaşları hidrodinamik kaviteye bağlı gelişmiş Fenton işlemi ile simetrik olmayan dimetilhidrazin atık suyunun dezenfekte edilmesini araştırmışlardır. Çalışmada Fenton reaktiflerinin yerinde üretilmesi, HC işleminde kullanılan katalizörün arttırıcı etkisini açıklamak için gelişmiş bir Fenton işlemi (IAFP) önermişlerdir. Kullanılan katalizörün, başlangıç çözeltisinin pH'ının (1,0-9,7), başlangıç UDMH konsantrasyonunun (2-15 mg/L), giriş basıncının (5,5-7,8 bar) ve akış aşağısındaki basıncın (2-6 bar) etkileri araştırılmıştır. Sonuçlar, en yüksek kaviteye veriminin, pH 3'te ve başlangıçtaki UDMH 10 mg/L konsantrasyonda gerçekleştiğini göstermiştir. İncelenen örneklerde ne n-nitrosodimetilamin (NDMA) ne de başka toksik yan ürün(son ürün) gözlenmiştir. Formik asit ve asetik asit yanı sıra nitrometan oksidasyonda yan ürün olarak belirtilmiştir. Mevcut çalışma, Fenton kimyasıyla birlikte hidrodinamik kaviteye UDMH'nin bozunması için verimli bir şekilde kullanılabileceğini kesin olarak ortaya koymuştur(Angaji and Ghiaee 2015).

Bir çalışmada Xiaohu Li ve grup arkadaşları mikrobiyal ters elektrodializ, elektroliz hücresi kullanılarak azo boya atıksu arıtımı için yeni biyo-elektro-Fenton teknolojisi üzerinde çalışmışlardır. Atık suları içeren azo boyalarının arıtımı için sürdürülebilir teknolojilerin geliştirilmesi uzun zamandır büyük ilgi görmüştür. Bu çalışmada, azo boya atık suyunu arıtmak için Fenton'a dayalı bir yöntem olan mikrobiyal ters elektrodializ elektroliz hücresi (MREC) kullanımıyla yeni bir konsept amaçlanmıştır. Bu gibi MREC-Fenton entegre prosesinde, Fenton tepkimesinin ana tepken maddesi olan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> üretimi, ekzoelektrojenlerden üretilen elektronlar ve deniz suyu ile tatlı su arasındaki tuzluluk eğimiyle MREC tarafından kullanıldı. 400mg/L Oranj G'nin tamamen renksizleşmesi ve mineralizasyonu sırasıyla  $1,15 \pm 0,06$  ve  $0,26 \pm 0,03h^{-1}$  görülen birinci derece hız sabitleri ile sağlandı. Ayrıca OranjG nin, başlangıç konsantrasyonu, başlangıç çözelti pH'ı, katolit konsantrasyonu, yüksek ve düşük konsantrasyonlu tuz suyu akış hızı ve hava akış hızının, boya bozunumunu önemli ölçüde etkilediği bulunmuştur. Bu çalışma, biyolojik olarak bozunmayan kirleticilerin parçalanması için verimli ve uygun maliyetli bir sistem sağlamaktadır (Li *et al.* 2017).

Pengchao Xie ve arkadaşları organik kirleticilerin arıtımında sülfid ve sıfır değerli demir kullanarak yeni bir ileri oksidasyon işleminin uygulanmasını araştırmışlardır. Yeni oksijen prosesi, oksijen içeren sıfır değerli demir ve sülfid (FeO/sülfid) sistemi, öncelikle zayıf asidik ve nötr koşullarda organik kirleticileri bileşik olarak seçip verimli bir şekilde indirgemek üzere geliştirilmiştir. FeO ve sülfidin optimal dozajlarının, sistemde sırasıyla, 0,5 mM ve 1,0 mM olduğu öne sürülmüştür; çünkü her iki kimyasal madde de doz aşımında reaktif radikalleri  $\text{HSO}_3^-$ , Fe (II)'nin yüzeyinde etkili ve Fe (III)'ün Fe (II)'ye dönüşümüyle pH 4-6 arasındaki ana türdür ve bu da FeO'nun iyi bir şekilde yeniden kullanılmasıyla sonuçlanır. FeO/sülfid sistemi de biyolojik bozunabilirliği artırmak ve nitrobenzen, metilparaben, bisfenol A, imipramin ve amitriptilin giderilmesiyle birlikte gerçek tekstil atıklarının işlenmesinde etkili olduğu kanıtlanmıştır. Genel olarak, bu çalışma, sulu organik kirleticilerin tedavisinde ucuz ve kolay operasyonel ileri oksidasyon işlemi sağlamıştır (Xie *et al.* 2016).

Diğer bir çalışmada Belgin Gözmen ve grup arkadaşları farklı ileri oksidasyon prosesleri ile reaktif mavi 4 boyasının oksidatif indirgenmeleri üzerinde çalışma yapmışlardır. İleri oksidasyon işlemleri arasında ozonlama, fotokatalitik bozunma, Fenton reaktifleri ( $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$ ), foto-Fenton ve ıslak hava oksidasyonu (WAO) bulunur. Fotokatalitik sistem kirli çözümlerde veya hareketsizleştirilmiş filmde bulamaç olarak dağılmış  $\text{TiO}_2$  gibi geniş band açısı yarı iletken parçacıklarının aydınlatılmasını içerir. Bu yarı iletken ile UV radyasyonu arasındaki etkileşim, yarıiletkenlerin yüzeyinde elektron-boşluk çiftleri üretir. Çalışmada ıslak hava oksidasyonu (WAO), ıslak peroksit oksidasyon (WPO), fotokatalitik oksidasyon ve elektro-Fenton (EF) ileri oksidasyon ile antrakinon boyası reaktif mavi 4'ün (RB4) bozunumları incelenmiştir. RB4 oksidasyonu, toplam organik karbon (TOC) içeriği ve konsantrasyonundaki azalma ile değerlendirilmiştir. RB4'ün mineralizasyonu için en etkili yöntemin WPO olduğu ve tüm yöntemlerde 60 dakikalık işlem sonrası TOC giderim etkinliğinin %75'in üzerinde gerçekleştiği tespit edilmiştir (Gözmen *et al.* 2009).

Shiying Yang ve arkadaşları atık sudaki organik kirleticileri indirgemek için yeni bir ileri oksidasyon prosesini araştırmışlardır. İlk kez atık sulardaki organik kirleticileri

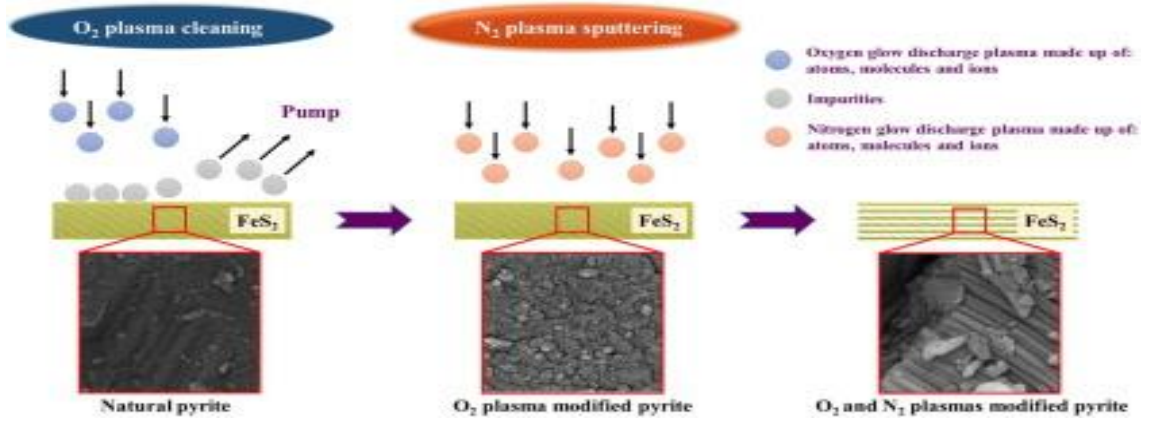
indirgemek için sülfat radikallerine ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) dayanan, aktif karbon (AC) olsun veya olmasın mikrodalga (MW) ile aktiflendirilmiş persülfat oksidasyonu (APO) ile yeni bir ileri oksidasyon prosesi geliştirilmiştir. Azo boya Asit Oranj 7 (AO7), MW-APO'nun yüksek reaktivitesini araştırmak için bir model bileşik olarak kullanılır. AO7'nin (1000 mg/ 'ye kadar) 800 W MW fırın yardımlı APO altında 5-7 dakika içinde tamamen renksizleştiği bulunmuştur. Klorür iyonu (0,50 mol/L'ye varan) varlığında, renk giderme yaklaşık 1-2 dakika gecikse de yine de %100 tamamlanmıştır. Deneyler incelenmek için AC ile zenginleştirildi. AO7'nin (500 mg/L) %100 renksizleşmesine, katalizör olarak 1.0 g/L AC'yi kullanarak MW-APO ile 3 dakika içinde ulaşıldığı tespit edildi ve bozunma oranı yaklaşık 5 dakika sonra persülfat içermeyen MWenergy tarafından %50'de muhafaza edildiği görüldü. MW-APO sırasında AO7'nin (484 nm) görünür ışık kromofor bandının bozunmasının yanı sıra ultraviyole bölgesinde (228 nm ve 310 nm) iki bandın hızla parçalandığı belirlendi. Sonuç olarak tek kelimeyle, MW-APO AC, yüksek konsantrasyonda bile organik kirliliği yok etmek için uygulanan yeni bir katalitik yanma teknolojisidir (Shiying *et al.* 2009).

Bir çalışmada koklaştırılmış atıksuyun arıtımı, demir tozu ve hidrojen peroksit kullanılarak ileri bir Fenton oksidasyon prosesi ile araştırılmıştır. Başlangıç pH'ı,  $\text{H}_2\text{O}_2$  dozajının biyolojik bozunumu artırmasına yaptığı etki için özel dikkat gösterildi. Sonuçlar, başlangıç pH'sındaki azalma ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  dozundaki artış ile daha yüksek COD ve toplam fenol giderme hızlarına ulaşıldığını göstermiştir. 6,5'ten düşük bir başlangıç pH'ında ve 0,3 M'lik  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonunda, KOİ giderimi %44-50'ye ulaştı ve 1 saatlik bir reaksiyon süresinde toplam fenol gideriminin yaklaşık %95'i sağlandı. Atık maddenin 1 saatlik bir reaksiyon süresinde ölçülen oksijen alım hızı, mikro boyutlu koklaştırılmış atık suya kıyasla yaklaşık %65 artmıştır. Bu koklaştırılmış atıksuyun biyolojik bozunumunun önemli ölçüde iyileştiğini gösterdi. Bifuran, kuinolin, resorsinol ve benzofuranol dahil olmak üzere birçok organik bileşik, GC-MS analizi ile tamamen belirlendiği gibi alındı. İleri Fenton oksidasyon prosesi, organik kirleticilerin koklaştırılmış atık sudan uzaklaştırılması için etkili bir ön-arıtım yöntemidir. Bu işlem, biyolojik bozunmayı artırır ve yüksek kaliteli atıkların elde edilmesi için klasik biyolojik bir süreçle birleştirilebilir (Chu *et al.* 2012).



K. Fytianos ve grup arkadaşları tarafından manganez dioksit endüstrisinden gelen katı bir atık, atık içeren boyadan renk çıkarmak için muhtemel kullanım için araştırılmıştır. Çalışmada doğrudan, bazik ve asidik boylarla yapay karışımlar çalışılmıştır. Bu materyal doğrudan boylar sınıfı için etkili bir adsorbent olarak bulunmuştur (Fytianos *et al.* 1985).

Alireza Khataee ve grup arkadaşları bir çalışmalarında, termal olmayan plazma ile hazırlanan pirit nanoçubuklarını kullanarak heterojen sono-Fenton prosesiyle bir antrakinon boyasının bozunmasını çalışmışlardır. Bu çalışmada doğal pirit (NP) modifiye katalizörleri oluşturmak için oksijen ve azot termal olmayan plazmalar kullanılarak işlemden geçirilmiştir. O<sub>2</sub> plazmasının kimyasal aşındırma ile temizlenmesi, katalizör yüzeyinden yabancı maddelerin çıkarılmasına ve N<sub>2</sub> plazma püskürtücü etkisinin pirit nanoçubuklarını oluşumuna neden olur. Bahsedilen plazmalar sırasıyla ilk O<sub>2</sub> ve sonra N<sub>2</sub> ye ayrı ayrı uygulanmıştır. Plazma modifiye piritlerin (PMPs) katalitik performansının, heterojen sono-Fenton prosesinde (US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/PMP) Reactive Blue 69'un (RB69) giderimi için NP'den daha iyi olduğu belirtilmiştir. NP ve en etkili modifiye pirit (PMP4) örnekleri XRD, FT-IR, SEM, EDX, XPS ve BET analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir. İstenen miktarlar, başlangıç pH'sı (5), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu (1mM), PMP4 dozajı (0.6 g/L), boya konsantrasyonu (20 mg/L) ve ultrasonik güç (300 W) dahil olmak üzere operasyonel parametreler için seçilmiştir. Ayrıca, peroksidisülfat ve inorganik tuzların bozunma verimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Oluşan ara ürünlerin tanımlanması için gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) yöntemi uygulanmış ve RB69 bozunması için muhtemel bir yol önerilmiştir. NP'nin çevre dostu modifikasyonu, düşük miktarda çözünmüş demir ve daha hafif pH'da tekrar tekrar kullanılabilir olması, PMP4'ün önemli ayrıcalıklarındır. Spirodel poliriza kullanılan fitotoksisite testi, işlemden sonra RB69 solüsyonunun dikkate değer derecede toksisite giderildiğini doğrulamıştır (Khataee *et al.* 2016).

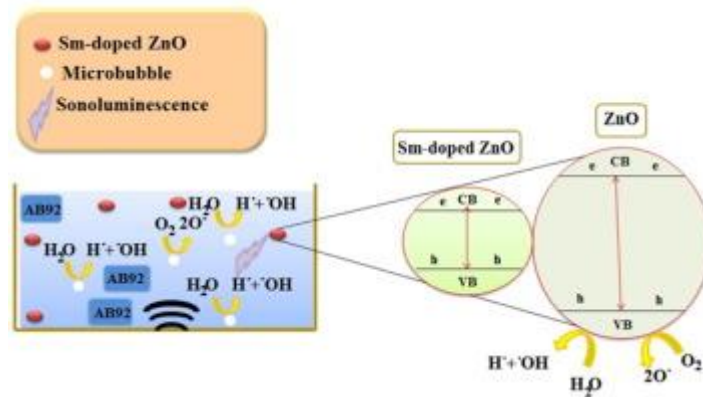


Red G. Harichandran ve arkadaşları bir azo boya ile SonoFenton parçalanması üzerine çalışmışlardır. Çalışmada Reentrik bir azo boya Direkt kırmızı 81'in (DR81), fenton işlemi ile ve sonoliz (SonoFenton) ile bağlantılı olarak parçalanması incelenmiştir. Fenton prosesinin sinerjik etkisi ve sonoliz, Direkt kırmızı 81'in sulu solüsyonlarda bozunmasını arttırmış ve reaksiyon hidroksil radikal (HO) oksidasyon mekanizmasını izlemiştir. Başlangıç substrat konsantrasyonu, pH ve katalizör yükünün renk giderme hızı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Boya renk giderme, görünen birinci mertebeye kinetiği izlenmiştir. Renk giderme için optimum koşullar, pH=3.0, [Fe<sup>2+</sup>]=0.2 g / L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=5.1x10<sup>-3</sup> mol / L ve ultrasonik frekans=120 kHz, 60 W'dır. Bu koşullar, DR81'in 75 dakika içinde %99 renksizleşmesini sağlamıştır. Boya çözeltisinde CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ve SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonlarının bulunması, renk giderme etkinliği üzerinde önemli bir etkiye sahip değildi. Bu çalışma, Fenton ve SonoFenton yöntemlerinin atık sudaki DR81 boya renklerinin etkili bir şekilde renk kaybını azalttığını göstermiştir. Bu çalışmada kullanılan boya konsantrasyonu, SonoFenton işlemi ile etkili mineralizasyonunu gösteren önceki çalışmalara kıyasla daha yüksektir (Harichandran and Prasad 2016)

Alireza Khataee ve grup arkadaşları sonokimyasal olarak hazırlanmış samaryum katkılı çinko oksit nano yapılarını kullanarak Acid Blue 92'nin sonokatalitik bozunumunu araştırmışlardır. Çalışmada saf ve Sm katkılı ZnO nanoparçacıkları basit bir sonokimyasal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. Nanokatalistler, katkılı sonokatalizörün başarılı sentezini doğrulayan X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron

mikroskobu (SEM) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) teknikleri ile karakterize edildi. Bir model azo boyası olan Acid Blue 92'nin (AB92) sonokatalitik bozunumu, tek başına sonoliz ile olandan daha fazladır. %6 Sm katkılı ZnO nanopartiküller 2.8 eV'lik bir bant boşluğuna sahip ve en yüksek aktivite göstermiştir. NaCl ve %6 Sm katkılı ZnO ile sonoliz ve sonokatalizasyonun bozunma verimi (DE%) sırasıyla 150 dakika işlemde sonra %45.73, %63.9 ve %90.10 olmuştur. AB92'nin sonokatalitik bozunumu, takviye miktarı ve katalizör dozu arttıkça ve başlangıç AB29 konsantrasyonunun düşürülmesiyle artırılır. DE%, klorür, karbonat, sülfat ve tert-bütanol gibi radikal inhibitörlerin ilavesiyle azalmaktadır. Bununla birlikte, potasyum periyodatlar, peroksidisülfat ve hidrojen peroksit gibi radikal güçlendiricilerin ilavesi, daha fazla serbest radikal üretmek suretiyle DE'yi geliştirmektedir. Sonuçlar, katkılı sonokatalizörün yeterli tekrar kullanılabilirliğini göstermiştir. Parçalanma ara maddeleri gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) ile tespit edilmiştir. Doğrusal olmayan regresyon analizini kullanarak, başlangıçtaki boya konsantrasyonu, sonokatalist dozajı ve ultrasonik güç dahil başlıca operasyonel parametrelerin bir fonksiyonu olarak hesaplanan birinci derece sabitlerini (kapp) tahmin etmek için ampirik bir kinetik model geliştirmişlerdir (Khataee *et al.* 2016).

Model kirletici olarak AB92'nin bozunmasına Sm katkılı ZnO'nun bulunduğu sonokatalitik proses uygulaması aşağıda belirtilmiştir.



Diğer bir çalışmada Munoz ve arkadaşları Fenton oksidasyonunun, gerçek bir hastane atık suyunun arıtımı için etkili olduğu kanıtlanmıştır. Sıcaklığı arttırarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

tüketiminin verimliliğini artırmak, tek bir adımda çalışmak ve yüksek reaksiyon sürelerinden ve yüksek H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve demir konsantrasyonlarına olan ihtiyacı önlemek için gereklidir. Bu yaklaşım, arıtım işlemi hastane tekstillerinin dezenfeksiyonunu sağlamak için yüksek sıcaklıkta gerçekleştirildiğinden, çamaşır yıkama akımında bulunan ısı enerjisinin avantajlarından yararlanmaya izin vermiştir. Bu çalışmada, gerçek atık suyun ([COD] <sub>0</sub> = 365 mg L<sup>-1</sup>, [Fenol] <sub>0</sub> = 8.4 mg L<sup>-1</sup> etkili oksidasyonuna izin veren 50-90°C aralığındaki sıcaklıklar test edilmiştir. (1000 mg L<sup>-1</sup>) stokiyometrik miktarı ve nispeten düşük demir konsantrasyonu (25 mg/L Fe<sup>3+</sup>) ile [toplam koliformlar] <sub>0</sub>=4.16×10<sup>6</sup>MPN / 100 mL, 5 toksisite birimi). 90°C'de işleyen fenolik bileşiklerin tamamen yok olması ve 1 saatlik reaksiyon süresinde KOİ ve TOC'nin %70 ve %50 düşürülmesi sağlanmıştır. Bu küresel parametrelerin zaman evrimi, hesaplanan birinci ve ikinci dereceden kinetik denklemlere uygun bir şekilde yerleştirildi ve böylece geliştirme amaçları için yararlı bir yaklaşım sağlanmış oldu. Ana yan ürün olarak kısa zincirli organik asitler (oksalik ve formik) tespit edilmiştir. Hastane atık suyunun dezenfeksiyonu, aynı zamanda, koliformların yokluğu ile teyit edildiği gibi, test edilen tüm çalışma sıcaklıklarında sağlanmıştır (Munoz *et al.* 2016).

Alireza Khatae ve arkadaşları sentezlenen TiO<sub>2</sub> / Montmorillonit K10 (TiO<sub>2</sub> / MMT) nanokompozitin sonokatalitik performansını, Basic Blue 3 (BB3)'in sudan giderilmesini inceledi. Taramalı elektron mikroskopu, X-ışını kırınımı ve Fourier dönüşümü kızılötesi sentezlenmiş nanokompozitin karakterize edilmesi için kullanılmıştır. TiO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin ortalama boyutu MMT yüzeyinde bu yarıiletkenin hareketsiz kılınmasıyla 60-80 nm'den 40-60 nm'ye düşmüştür. Elde edilen sonuçlar, TiO<sub>2</sub> / MMT nanokompozitin sonokatalitik aktivitesinin saf TiO<sub>2</sub> nanopartikülleri ve MMT parçacıklarınınkinden daha yüksek olduğunu ortaya koymuştur Ayrıca, BB3 konsantrasyonu, çözeltinin pH değeri, TiO<sub>2</sub> / MMT dozu, ultrasonik jeneratör gücü ve inorganik tuzlar gibi sonokatalitik aktivitenin ana etki faktörleri incelenmiştir. TiO<sub>2</sub> / MMT nanokompozitinin varlığında sonokatalitik süreç sırasında BB3 bozunması ara maddeleri gaz kromatografisi-kütle spektrometresi ile izlenmiştir (Khatae *et al.* 2015).

Harichandran *et al.* tarafından reaktif bir azo boya Direct kırmızı 81'in (DR81) bozunması, Fenton prosesi ve sonoliz (SonoFenton) ile bağlantılı olarak incelenmiştir. Fenton işleminin ve sonolizin sinerjik etkisi, Direct kırmızı 81'in sulu çözeltilerdeki bozunmasını arttırdı ve reaksiyon, hidroksil radikal (HO) oksidasyon mekanizmasını izledi. Başlangıç substrat konsantrasyonu, pH ve katalizör yükünün renk giderme hızı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Renk giderme için optimum koşullar pH = 3.0,  $[Fe^{2+}] = 0.2 \text{ g/L}$ ,  $[H_2O_2] = 5.1 \text{ mol / L}$  ve ultrasonik frekans = 120 kHz, 60 W'dır. Bu koşullar, 75 dakika içinde DR81'in %99 renksizleşmesine neden olmuştur. DR81'in sonolitik bozunma ürünleri Elektrosprey İyonizasyon-Kütle Spektrometre (ESI-MS) ile incelenmiştir. Boya çözeltilerinde  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  ve  $SO_4^{2-}$  iyonlarının varlığı, renk giderme etkinliği üzerinde önemli bir etkiye sahip değildi. Bu çalışma, Fenton ve SonoFenton yöntemlerinin atık sudaki DR81 boya renklerinin etkili bir şekilde renk kaybını azalttığını göstermektedir. Bu çalışmada kullanılan boya konsantrasyonu, SonoFenton işlemi ile etkili mineralizasyonunu gösteren önceki çalışmalara kıyasla daha yüksektir (Harichandran and Prasad 2016).

Aydin Hassani ve grup arkadaşları Asit oranj 7 (AO7) ve Asit Kırmızısı 17 (AR17) gibi iki anyonik boyanın sulu çözeltilerden modifiye nanokil üzerinde ultrason destekli adsorpsiyon ile giderimi üzerine çalışmışlardır. Çalışmada modifiye nanokil, SEM / EDX, BET, XRD ve FT-IR teknikleri ile karakterize edilmiştir. Modifiye nanokilin ara tabakası aralığı için ortalama kristal boyutu yaklaşık 14.3 nm olarak ölçülmüştür. Başlangıç boya konsantrasyonu, sonikasyon süresi, adsorbent dozajı ve sıcaklık gibi operasyonel parametrelerin optimizasyonu için merkezi kompozit tasarım yöntemi (CCD) kullanılmıştır. Sonuçlar, modelin elde ettiği öngörülen değerler ile AO7'nin ( $R^2=0.959$ ) ve AR17'nin ( $R^2=0.971$ ) deneysel değerleri arasında iyi bir uyum göstermiştir (Hassani *et al.* 2016).

Özkan Acisli ve grup arkadaşları tarafından nano boyutlu siderit, sulu fazda reaktif sarı 81 (RY-81) parçalanması için ultrasonik ışınlama ile kombine edilen heterojen Fenton işlemi için katalizör olarak kullanıldı. En verimli işlem olarak, deneyleri gerçekleştirmek için bilyalı değirmende öğütme ile hazırlanan nano boyutlu siderit seçilmiştir. Başlangıç

pH 3.0'da 6 saat öğütülmüş siderit, 30 dakika sürede %92.09 ile en yüksek giderim verimliliğini sağladı. Kısa bir reaksiyon süresi olan 20 dakikada, siderit nanoparçacık dozajının 0,3'ten 0,75 g / L'ye kadar artması sırasıyla %49,82'den 79,86'ya artan giderim verimliliğine neden olurken, dozajın daha da artması verimlilikte önemli bir azalmaya neden oldu. Solüt konsantrasyonunun etkisi durumunda, boyanın 400 mg / L'ye yükseltilmesi giderim etkinliğinde önemli bir düşüşe (%65.77) yol açmıştır. 0.01 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH varlığı, RY-81'in renk giderme etkinliğini önemli ölçüde azaltmıştır. İşlem sırasında üretilen ara maddeler GC-MS analizi ile de tespit edilmiştir. Bu araştırma, bilyalı öğütülmüş sideritin, ultrason destekli Fenton prosesi ile tekstil atıklarının etkili şekilde renksizleştirilmesi için potansiyel bir katalizör olduğunu önermiştir (Acisli *et al.* 2017)

Başka bir çalışmada Özkan Acisli vd. manyetit nanoyapılarını doğaldan hazırlamak için yüksek enerjili planetal bilyalı değirmende öğütme işlemi kullanmışlardır. Doğal ve bilye değirmenli manyetit örnekleri. X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), transmisyon elektron mikroskopisi (HR-TEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX), Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi FT-IR) ile karakterize edilmiştir. EDX'in sonuçları, Fe ve O da dahil olmak üzere ana elementlerin hem modifiye edilmemiş hem de öğütülmüş manyetit örneklerinin yapısı incelenmiştir. Katalizörün spesifik yüzey alanı, bilyalı değirmenli öğütme işleminden sonra 0.9116 m<sup>2</sup> / g'den 28.692m<sup>2</sup> / g'ye yükselmiştir. Hazırlanan manyetit nanoyapılarının katalitik aktivitesi, ultrason yardımlı heterojen Fenton reaksiyonunda Asit Mavisi 185'in (AB185) parçalanması yönünden değerlendirildi. 6 saatlik bilyeli değirmende öğütülmüş katalizör, AB185'in bozunmasında daha yüksek katalitik aktivite sergiledi. Yüksek bozunma verimi, başlangıçtaki pH 3'te elde edildi. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun 15mM'den optimum bir değere yükseltilmesi, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin hidroksil radikalleri üzerindeki inhibitör etkisinden dolayı bozunma etkinliğinde azalmaya yol açtı. Optimize edilmiş katalizör konsantrasyonu, 1.5g / L olarak elde edildi. Başlangıçtaki boya konsantrasyonunun 20'den 120 mg / L'ye yükseltilmesi ile bozunma verimi %99'dan %88'e düşürüldü. Hazırlanan manyetit nanoyapıların tekrarlanan deneylerde iyi bir stabiliteye

sahip olduğunu gösterdi. AB185'in ultrason destekli heterojen Fenton prosesi ile bozunması esnasında oluşan ara ürünler GC-MS analizi ile belirlenmiştir (Acisli *et al.* 2017).

Diğer bir çalışmada Mahsa Dindarsafaa vd.doğal martiteden (NM) sono-Fenton nanokatalizörü hazırlamak için yüksek enerjili planet bilyalı değirmenle öğütme işlemi yapmıştır. NM örnekleri, çeşitli bilyalı değirmenli öğütülmüş martite (BMM) örneklerinin üretimi için 2-6 saat 320 dev / dak hızla öğütülmüştür. BMM'lerin katalitik performansı, heterojen sono-Fenton benzeri proseste Asit mavi 92'nin (AB92) giderimi için NM'den daha büyük olarak belirlenmiştir. NM ve BMM örnekleri XRD, FT-IR, SEM, EDX ve BET analizleri ile karakterize edilmiştir. 6 saat öğütülmüş martitin (BMM3) partikül boyutu dağılımı, diğer örneklere kıyasla en yüksek yüzey alanına sahip olan 10-90 nm aralığındaydı. Ardından ana işlem parametrelerinin etkisi süreç üzerinde araştırılmıştır. Boyanın tamamen giderilmesi, ilk pH 7, 2.5 g / L BMM3 dozajı, 10 mg / L AB92 konsantrasyonu ve 30 dakika işlemden sonra 150 W ultrasonik güç dahil istenen koşullarda elde edilmiştir.. Çevre dostu olarak NM'nin modifikasyonu, düşük sedimiyondaki demir miktarı ve hafif pH'da tekrarlanan uygulama, BMM3'ün önemli yararlarındandı. Üretilen ara maddeleri tanımlamak için GC-MS başarıyla kullanılmıştır. Sonunda, deneysel verilere dayanan AB92 giderim etkinliğini uygun bir korelasyon katsayısı ( $R^2=0.9836$ ) ile tahmin etmek için bir yapay sinir ağı (ANN) uygulanmıştır (Dindarsafa *et al.* 2017).

### 3. MATERYAL ve METOT

Bu çalışmada çözeltiler yeni destillenmiş su kullanılarak hazırlanmıştır. Çalışma aşağıdaki basamakları içermektedir.

1. Denede kullanılan kimyasal maddele ve malzemelerin temin edilmesi,
2. Sono-Fenton deneylerinin yapıldığı reaksiyon sisteminin kurulması,
3. Çalışmada kullanılan manyetit ( $Fe_3O_4$ ) katalizörünün hazırlanması
4. Katalizörün karakterizasyonu
5. Sono-Fenton deneylerinin yapılması.

#### 3.1. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

##### 3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri

Çalışmamızda kullanılan kimyasal maddeler kimyasal formül, molekül ağırlığı ve temin edilen firma ile birlikte Çizelge 3.1’de verilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri

Madde adı	Kimyasal formülü	$M_w$ (g mol <sup>-1</sup> )	Saflık (%)	Üretici firma, ülke
Basic Violet 10	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	-	-	Sigma-Aldrich, Almanya
Hidrojen peroksit	$H_2O_2$			Merck, Almanya
Etilendiamin tetra asetik asit (EDTA)	$C_{10}H_{16}N_2O_8$	292,24	98	Sigma-Aldrich, USA
Kloroform	$CHCl_3$	119,38	99,99	Sigma-Aldrich, Almanya
Tersiyer bütanol	$C_4H_{10}O$	-	-	Merck, Almanya
Mutlak etanol	$C_2H_6O$	46,07	99,8	Merck, Almanya
Aseton	$C_3H_6O$	58,08	99	Sigma-Aldrich, Almanya
Dietil eter	$(C_2H_5)_2O$	74,12	-	Merck, Almanya
Hidroklorik asit	$HCl$	36,46	37	Sigma-Aldrich, Almanya
Sülfürik asit	$H_2SO_4$	98.07	98	Sigma-Aldrich, Almanya



**Çizelge 3.1.** (devam)

p-Benzokinon	p-Benzokinon	58,54	99,5	Merck, Almanya
Sodyum karbonat	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	105,98	99,5	Avantor™ Performance Materials, ABD
Sodyum sülfat	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142,04	99	Sigma-Aldrich, Almanya
Potasyum iodyür	KI	166,00	99	Sigma-Aldrich, Almanya
Sodyum florür	NaF	126,04	99,2	Fisher scientific Co., ABD
Sodyum karbonat	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	105,98	99,5	Avantor™ Performance Materials, ABD

**3.1.2. Kullanılan cihazlar ve özellikleri**

Bu çalışma süresince kullanılan makine-teçhizat ve diğer alet ve cam malzemeler Çizelge 3.2’de sunulmuştur.

**Çizelge 3.2.** Kullanılan makine-teçhizat ve diğer cam malzemeler

Tür	Model	Üretildiği firma, ülke
Isıticılı manyetik karıştırıcı	Heidolph	Heidolph, Almanya
pH-metre	Mettler Toledo	Mettler Toledo, Çin
Kül fırını	Lenton	Lenton, İngiltere
Termostatik çalkalayıcı	Julabo SW22	Julabo, Almanya
UV-vis spektrofotometre	Varian Cary 100	Varian, Inc., Avustralya
Santrifüj	Hettich EBA 20	Hettich, Almanya
Terazi	AS 220.R2	RADWAG, Polonya
Mikropipet	Eppendorf Research Plus®	Eppendorf, Almanya
Mikropipet uçları	Eppendorf epT.I.P.S.® Tip	Eppendorf, Almanya
Kuvars küvet	100-QS Hellma	Hellma analytics, Almanya
Cam malzemeler	ISOLAB	ISOLAB GmbH, Almanya
Saf su cihazı	GFL 2012	GFL, Almanya
Puar	ISOLAB	ISOLAB GmbH, Almanya
Vial cam şişe	WHEATON	WHEATON, ABD
Parafilm	ISOLAB	ISOLAB GmbH, Almanya
Plastik şırınga	Genject	Genject, Türkiye

**Çizelge 3.2. (devam)**

Güç kaynağı (UPS)	A1-ENEL	ENEL, Türkiye
Süzgeç kağıdı	Whatman, 1442 110	Whatman International Ltd., İngiltere
Kronometre	ISOLAB	ISOLAB GmbH/Almanya
Peletleme presi	TEKSER	ABD
X-ışını difraksiyonu (XRD)	BrukerD8 Advanced	Bruker, ABD
Yüzey Alan Analizi	Gemini 2385	Micromeritics Instruments, ABD
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	Zeiss Sigma 300	Zeiss, Almanya
Fourier dönüşüm infrared spektrofotometresi (FTIR)	Tensor 27, Bruker	Bruker, Almanya
Gaz kromatografisi	6890	Agilent Technologies, Kanada
Kütle spektrometresi	5973	Agilent Technologies, Kanada
İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma - Kütle Spektrometresi (ICP-MS)	7800	Agilent Technologies, ABD
Ultrasonik banyo	665 w (WUC-D1OH), 40 khz	Germany

### 3.2. Katalizörün Hazırlanması

Bu tez çalışmasında katalizör olarak Karakaya'dan(Karakaya Mineral Co., Türkiye) temin edilen manyetit minerali kullanıldı.Laboratuvara getirilen manyetit örneği ilk olarak çeneli ve konik kırıcılarla 0,5-2 cm aralığına öğütüldü. Daha sonra, elde edilen örneğin boyutu bilyalı değirmende öğütülerek 0,425 µm'ye düşürüldü. Bu fraksiyon mikro boyutlu manyetit örneği olarak kullanıldı. Daha sonra mikro boyutlu manyetit örneğinin fizikokimyasal özelliklerini iyileştirmek için nano boyuta indirgeme işlemi yapıldı. Bu öğütme işlemi için yüksek enerjili küre tipi değirmen (LB 200, Türkiye) kullanıldı (Şekil 3.1). Bu amaçla, bu değirmende (ball mill) 900 rpm dönme hızı ile 2, 4 ve 6 saatlik sürelerde öğütme yapıldı. Elde edilen örnek fraksiyonları deneylerde kullanmak üzere kapalı kaplarda saklandı.



**Şekil 3.1.** Öğütme işleminde kullanılan değirmen cihazı

### 3.3. Basic Violet 10 (BV10) Boyasının Özellikleri

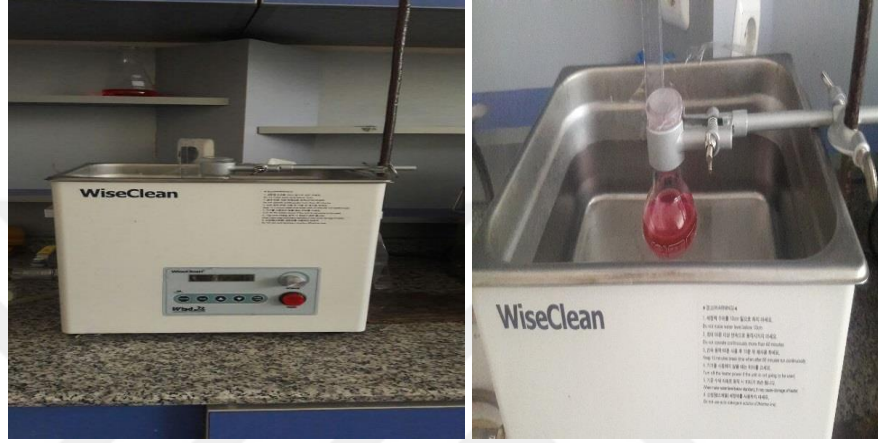
Çalışmamızda, sono-Fenton prosesi ile giderimi incelen organik kirletici olarak seçilen Basic Violet 10 (BV10) kimyasal bir boyadır. Genellikle akışın ve taşınımın hızını ve yönünü belirlemek için su içinde bir izleyici boya olarak kullanılır. Rhodamine boya floresan verir ve bu sayede florometreler denilen aletlerle kolaylıkla ve ucuza kullanılabilir. Rhodamine boya floresan mikroskopisi, akış sitometresi, floresan korelasyon spektroskopisi ve ELISA gibi biyoteknoloji uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Çalışmamızda kullandığımız Basic Violet 10 (BV10), Sigma-Aldrich, Almanya’ dan temin edilmiş olup özellikleri Çizelge 3.3’de verilmiştir.

**Çizelge 3.3.** BV10’un karakteristik özellikleri

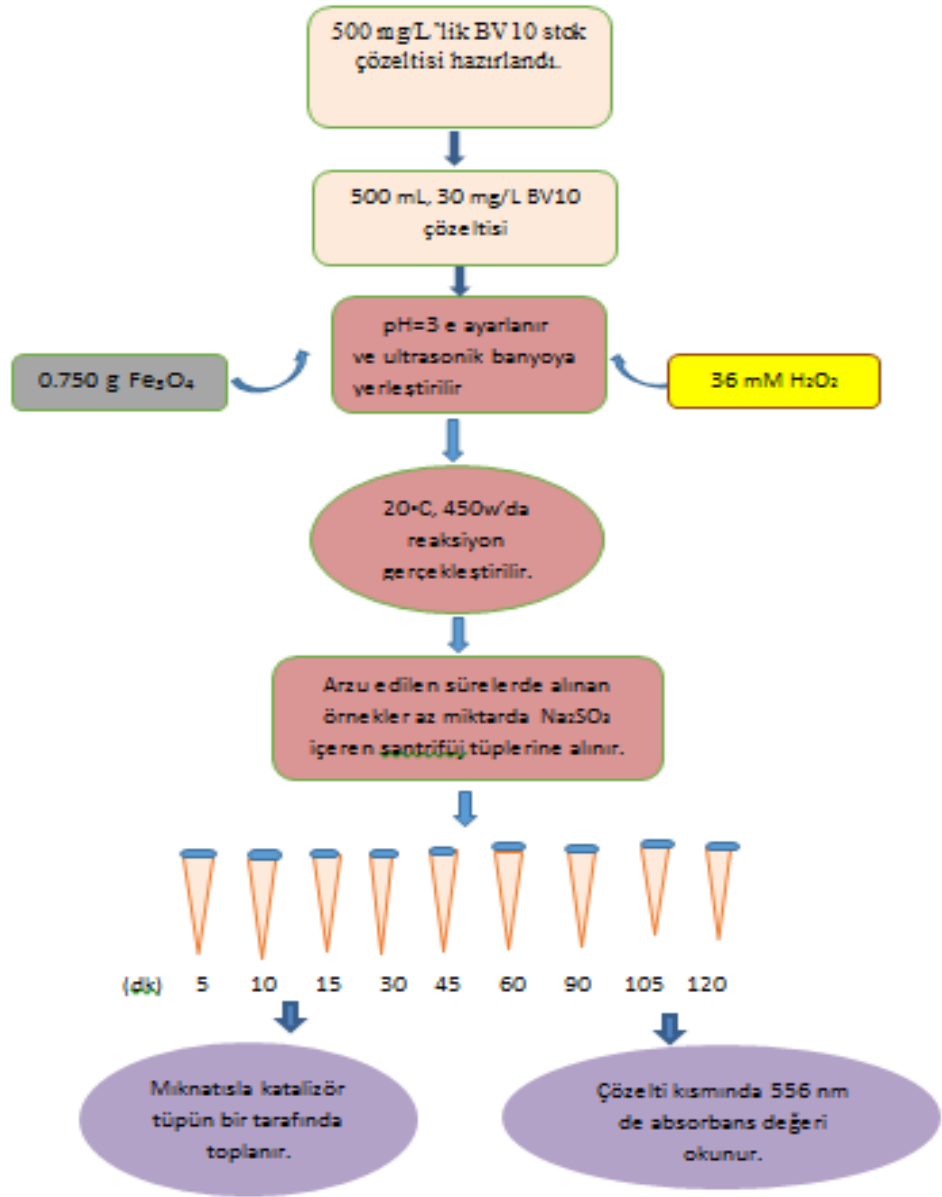
Kimyasal yapı	Molekül Formülü	$M_w$ (g mol <sup>-1</sup> )	$\lambda_{max}$ (nm)
	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	479,02	556

### 3.4. Deneysel Kısım

Heterojen sono-Fenton prosesi ile BV10 gideriminde kullanılan ultrasonik banyo Şekil 3.2’de izlenen yol ise Şekil 3.3’de şematik olarak verildi.



Şekil 3.2. Sono-Fenton deneylerinin yapıldığı ultrasonik banyo



Şekil 3.3. BV10 gideriminde izlenen deneysel prosedürün şematik gösterimi



**Şekil 3.4.** Deney sonrasında manyetit katalizörünün mıknatısla toplanması

Nano boyutlu manyetit katalizörünü kullanarak heterojen sono-Fenton prosesiyle sulu çözeltilerden BV10 giderimini incelemek amacıyla yapılan bu tez çalışmasında ilk olarak 500 mL'lik balon joje içerisinde 500 mg/L'lik stok Basic Violet10 (BV10) çözeltisi hazırlandı. Bu stok çözeltilerden yararlanarak, deneylerde kullanılmak üzere 30 mg/L'lik 500 mL çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltinin pH'ı 1 M'lık HCl ve NaOH çözeltileriyle 3'e ayarlandı. pH okumaları önceden standart tampon çözeltilerle ayarlanmış Mettler Toledo pH metresinde yapıldı. 500 mL'lik kapaklı balon içerisine alınan pH'ı 3'e ayarlanmış 500 mL'lik BV10 çözeltisine çeşitli miktarlarda manyetit katalizörü, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve çeşitli başlangıç konsantrasyonlarında BV10 eklendi ve balon içeriği ile beraber konumu daha önceden belirlenmiş pozisyonda ultrasonik banyo içerisine yerleştirildi. 450W'lık ultrasonik güç etkisi altında, 20°C'da deneyler yapıldı. Belirli aralıklarla balon içerisinden alınan örnekler az miktarda Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> içeren santrifüj tüplerine alındı. Bir mıknatıs yardımıyla, katalizör tütün kenarında toplandıktan sonra çözelti kısmındaki giderim sonrası kalan BV10 miktarı Varian Cary 100 spektrofotometresinde 556 nm'de absorbans değeri okunarak belirlendi. % Giderim etkinliği aşağıda verilen 3.1 eşitliğine göre hesaplandı.

$$\text{Giderim etkinliği (\%)} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (3.1)$$

Burada;  $A_0$ , deney yapılmadan önce belirli konsantrasyonda ve pH'ı istenen değere göre ayarlanmış çözeltinin absorbans değerini,  $A$ ,  $t$  süresi sonunda reaksiyon kabından alınan örneğin absorbans değerini göstermektedir.

Deneyleerde kullanılan parametreler ve karşılık gelen değerleri Çizelge 3.4'de verildi.

**Çizelge 3.4.** Deneyleerde kullanılan parametreler ve karşılık gelen değerleri

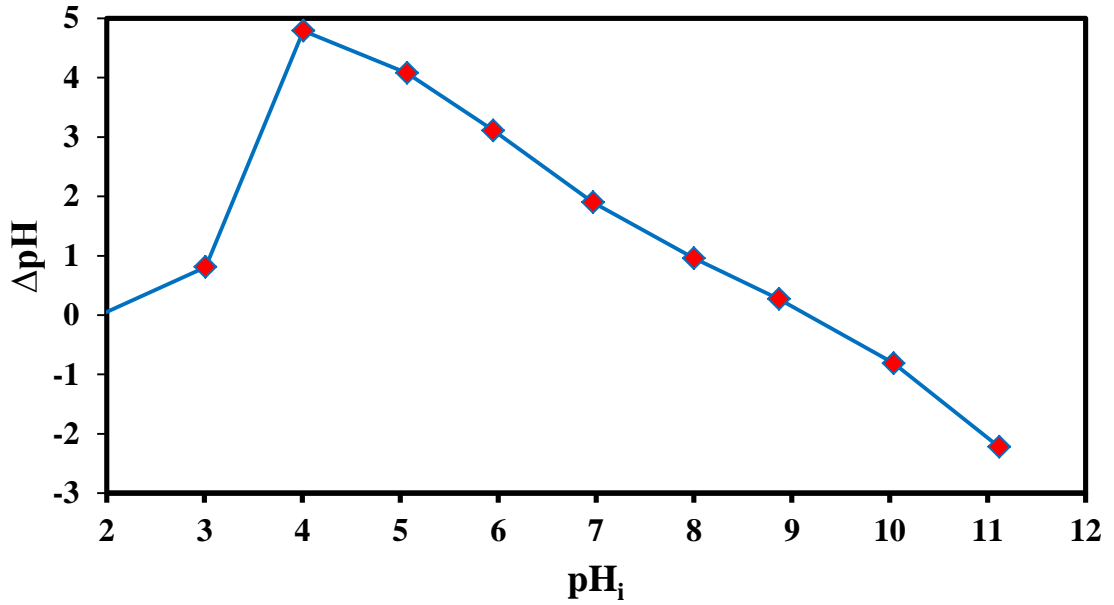
Parametre	Değeri
Öğütme süresi (saat)	2, 4, 6
Başlangıç çözelti pH'ı	2, 3, 5, 7, 9,11
BV10 başlangıç konsantrasyonu (mg/L)	10, 20, 30, 40, 50
Katalizör ( $Fe_3O_4$ ) miktarı (g/L)	0,75; 1,00 ; 1,25; 1,50; 1,75; 2,00
$H_2O_2$ konsantrasyonu (mM)	0; 2,4; 6; 12; 18; 24; 36; 42; 48
Reaksiyon süresi (dk)	5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120
Ultrasonik güç (W)	350, 400, 450
İnorganik inhibitör	$Na_2CO_3$ , $Na_2SO_4$ , NaF ve NaI
Organik inhibitör	p-benzokinon, $CHCl_3$ , t-Bu-OH ve EDTA

Bu parametrelere göre yapılan deneyleerden optimum şartlar belirlendi. Buna göre pH değeri 3,  $H_2O_2$  konsantrasyonu 36 mM, manyetit miktarı 1,5 g/L, BV10 konsantrasyonu 30 mg/L, ultrasonik güç 450W optimum deney şartları olarak bulundu. Yüksek enerjili küre tipi değirmende çeşitli öğütme sürelerinde öğütülmüş manyetit örneklerinden 6 saat öğütülmüş manyetit örneğinin sono-Fenton prosesi ile BV10 gideriminde daha iyi aktivite gösterdiği anlaşıldığından deneyleerde 6 saat öğütülmüş manyetit katalizör olarak seçildi.

### 3.5. Katalizörün Sıfır Yük Noktası ( $pH_{pzc}$ )nın Belirlenmesi

Nano boyutlu manyetit ( $Fe_3O_4$ ) örneği için yükün sıfır olduğu pH değeri Tsedifiar tarafından kullanılan yöntemle göre belirlendi (Tsedifiar *et al.*2015). Bu amaçla,9 adet

50 mL 0.01 M'lık NaCl çözeltisinin pH'ı 2 ile 11 arasında değişen değerlere ayarlandı. pH'ı ayarlanmış her bir çözeltiliye 0,15 g Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> katalizörü ilave edildikten sonra oda sıcaklığında 150 rpm'de 48 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda her bir çözeltilinin son pH değeri okundu. ΔpH değerleri başlangıç pH'ına karşı grafik edildi (Şekil 3.5). ΔpH değerinin sıfır olduğu çözeltilinin başlangıç pH değeri manyetit katalizörü için yükün sıfır noktası olarak kabul edildi. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokatalizörü için (pH<sub>SYN</sub>) değerinin 9 olduğu belirlendi. Bu değer, pH 9'un altında manyetit yüzeyinin pozitif yüklü üstünde ise negatif yüklü olduğu anlamına gelmektedir.



**Şekil 3.5.** Deneylerde kullanılan nano boyutlu manyetit katalizörü için yükün sıfır noktası (pH<sub>SYN</sub>)

### 3.5. GC-MS Analizi

BV10'un bozunumundan elde edilen yan ürünlerin tanımlanması, incelenen proseslerin anlaşılması için gereklidir. Optimum şartlarda uygulanan heterojen sono-Fenton prosesi ile BV10 giderimi için yapılan 15 dakikalık deney süresi sonunda oluşan parçalanma ürünleri 5977 serisi kütle seçimli dedektörle (Agilent Technologies, Palo Alto, CA) bağlantılı olan gaz kromatografisi (Agilent 7820A) kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla optimize şartlar altında 15 dakikalık süre için sono-Fenton prosesine tabi tutulan 20



mg/L'lik BV10 çözeltilisinden alınan 100 mL'lik örnek santrifüjlenerek katalizörden ayrılmıştır. Berrak kısım bir ayırma hunisine alınarak 40 mL dietileter ile ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. İşlem sonunda su fazı (alttaki faz) tekrar ekstraksiyon yapılmak üzere ayrı bir behere alınmış ve organik fazdan ayrılmıştır. Bu işlem üç kez yapılmış organik fazlar birleştirilmiştir. Toplanan organik fazlar buharlaştırılmış, kalan katı 60°C'de ısıtılarak ve 10 dakika süreyle karıştırılarak 100 µL of N<sub>2</sub>O-iki-(trimetilsil)-asetamid içinde çözüldürülmüştür. Bu yolla elde edilen silanlanmış ürünler GC-MS ile şu şekilde analiz edilmiştir. Cihazın giriş, transfer çizgisi ve dedektör sıcaklıkları sırasıyla 250, 250 ve 300°C'tir. Başlangıç sıcaklığı olan 50°C'ta 1dk tutulan örneğin sıcaklığı, 20°C/dk'lık ısıtma hızıyla 100°C'a ısıtılmış burada 1 dk tutulmuş daha sonra 10°C/dk'lık ısıtma hızıyla 180°C'a ısıtılıp burada 1 dk tutulmuş, 5°C/dk'lık ısıtma hızıyla 220°C'a ısıtılıp bu sıcaklıkta 5 dk tutulmuş son olarak 10°C/dk'lık ısıtma hızıyla 300°C'a ısıtılan örnek bu sıcaklıkta 5.5 dk tutulmuştur. Taşıyıcı gaz helyum olup 1mL/dk'lık akış hızıyla sisteme verilmiştir (Fathinia and Khataee 2015).

### **3.6. Analitik Yöntemler**

#### **3.6.1. Spektroskopik analiz**

##### **3.6.1.a. Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi (UV-Visible)**

Nitel ve nicel analizde en çok kullanılan uygulamalardan birisi UV ve görünür bölgede spektrofotometrik ölçümlerdir. Bu bölgede meydana gelen absorpsiyon, genel olarak bağ elektronlarının uyarılmasıyla oluşur. Diğer taraftan maddenin ışığı soğurma (absorplama) derecesini ölçmek ve böylece derişimini belirlemek için, soğurma ile derişim arasındaki ilişkinin bilinmesi önemlidir. Tek dalga boylu ışımaya ve  $P_0$  şiddetindeki bir ışık demeti, kalınlığı  $b$  cm olan bir tüpün içinde bulunan çözeltideki herhangi bir molekül tarafından absorplandığında şiddeti azalır ve tüpten  $P$  şiddetinde ayrılır. Lambert-Beer eşitliği ile moleküllerin seçilen dalga boyundaki ışığı absorplaması sonucu ortaya çıkan azalma verilir (Öznüluer 2007).

$$\log\left(\frac{P_0}{P}\right) = \epsilon lc \quad (3.2)$$

Burada  $P_0$ ; Örnek kabına giren ışık şiddeti,  $P$ ; Örnek kabından ayrılan ışığın şiddeti,  $\epsilon$ ; Molar absorpsiyon katsayısı (L/mol.cm),  $l$ ; Örnek kabının kalınlığı (cm),  $c$ ; derişim (mol/L)'dir.

Ayrıca spektrofotometreler genel olarak ışık kaynağı, monokramatör, örnek kabı ve dedektörden oluşmaktadır (Öznülür 2007).

### 3.6.1.b. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR)

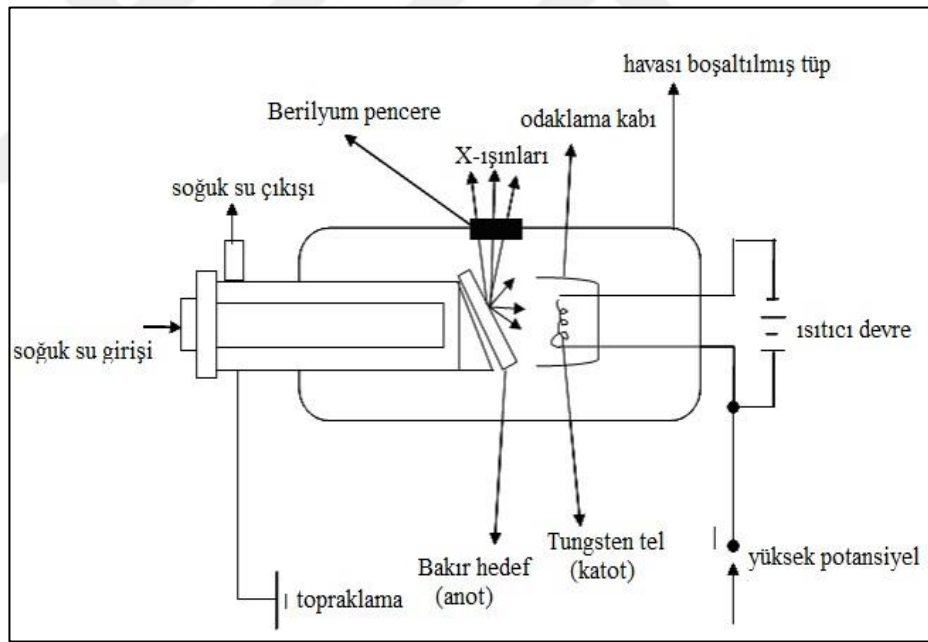
İnfrared spektroskopisi (IR) yapısal karakterizasyon tekniklerinden biridir. Elektromanyetik spektrumun IR bölgesi, ışının  $12800$  ile  $10 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayılı veya  $0,78$  ile  $1000 \text{ }\mu\text{m}$  dalga boylu kısmında soğurulmaktadır. Bu yöntem, moleküllerde bulunan fonksiyonel grupların, IR ışınlarını soğurmasıyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne göre yapılır. Bu tekniğin uygulanabilmesi için yani IR ışınlarını soğurabilmesi için titreşim ve dönme hareketleri sonucu grupların toplam dipol momentlerinde net bir değişim olması gerekir. Bu hareketlerle net bir değişim ile oluşan grupların IR spektrumları ölçülebilmektedir. IR absorpsiyon cihazlarının en çok tercih edilen çeşidi interferometrik çoklu cihazlar olarak bilinen Fourier transform (FTIR) sistemiyle çalışır. İnfrared (titresim) spektroskopisi maddenin infrared ışınlarını absorblamasına dayalıdır. Bu nedenle FTIR daha çok yapı analizinde kullanılan bir yöntemdir (Dağcı 2015; Kıranşan 2015).

Fourier transform spektroskopisi, ilk olarak 1950'li yılların başında uzak yıldızların infrared spektrum çalışmalarını yapan astronomlar tarafından geliştirmişlerdir; kaynaklardan alınan çok zayıf sinyallerin çevresel gürültülerden ayrılması sadece Fourier tekniği ile sağlanmaktadır. FTIR spektroskopinin ilk kimyasal uygulamaları, on yıl kadar sonra uzak infrared bölgede gerçekleşebilmiştir. 1960'lı yılların sonunda uzak

infrared ( $10-400\text{ cm}^{-1}$ ) ve orta-infrared ( $400-4000\text{ cm}^{-1}$ ) bölgelerde çalışabilen cihazlar geliştirilmiştir (Skoog *et al.* 1998).

### 3.6.1.c. X-Işınlari kırınımı (XRD)

X-Işınlari kırınımı (XRD) yöntemi kristal yapılar içinde dizilmiş olan atomların meydana getirdiği düzlemlerin X ışınlarını yansıtmaları ve bu yansıyan ışınların yoğunluğunun tespit edilmesine dayanır. X-ışınları kırınımı (XRD) basit yapıli inorganik katılardan, DNA ve proteinler gibi daha karmaşık yapıdaki molekülleri içeren maddelerin kristal yapıları, kimyasal bileşimleri ve fiziksel özellikleriyle ilgili bilgiler veren çok önemli bir analitik yöntemdir (Öznülür 2007; Kıranşan 2015).



Şekil 3.6. Bir X-ışını tüpünün şematik gösterimi

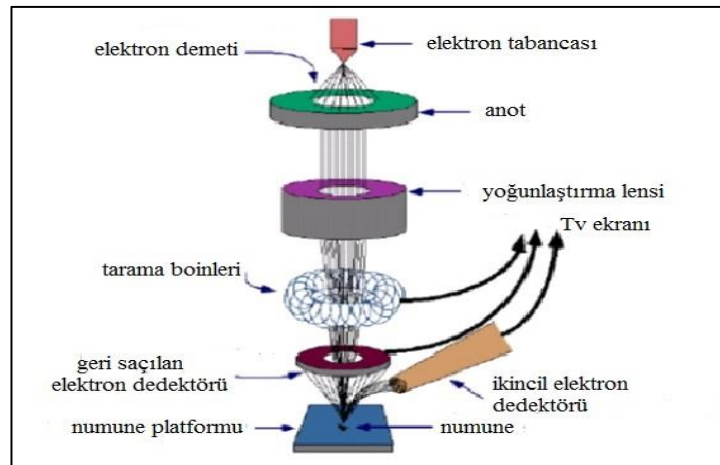
### 3.6.2. Morfolojik analiz

#### 3.6.2.a. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

1935 yılında Max Knoll tarafından elde edilen taramalı elektron mikroskobu (SEM) yüzey analizi için yaygın olarak kullanılan önemli cihazlardan biridir. SEM, analiz edilecek yüzeyin yüksek enerjili elektron ışınlarıyla taranarak görüntülenmesiyle sağlanır. Elektronlarla etkileşen bu atomlar örneğin yüzey topografyası, bileşimi veya elektrik iletkenliği gibi diğer özellikleri bakımından bilgi içeren sinyalleri toplar.

Taramalı elektron mikroskobu ile örnek yüzeyinde çok yüksek çözünürlüklü görüntüler elde edebilir ve yaklaşık 1 nm ve 5 nm'den daha düşük detayları tespit edebilir.(Açışlı 2014).

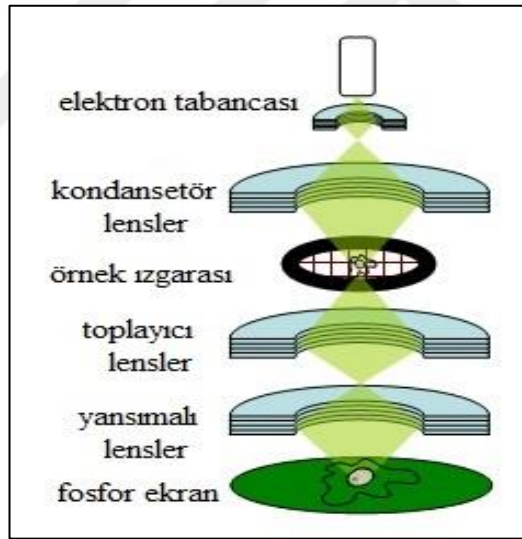
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)'de ince bir tel üzerinden akım geçer ve tel elektronları yayacak kadar ısıtılır. SEM'de ana parçalar mercecek sistemi, elektron tabancası, elektron toplayıcı, görsel ve kaydedici katot ışın tüpleri ve elektronlardır. Elektronlar yüksek voltaj (1-30 kV) uygulandığında daha hızlanır ve elektron sinyali elektromanyetik lenslere odaklanır (Wiley 1971).



Şekil 3.7. Taramalı elektron mikroskobunun şematik gösterimi

### 3.6.2.b. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Yüksek voltaj altındaki örnek üzerine hızlandırılmış elektronların gönderilmesiyle, elektronlar ile örnek atomları arasında etkileşimler olur ve örnekten farklı enerjide elektronlar ve x-ışınları çıkar. Elektron mikroskopunun temel prensibi bu etkileşimlerden yararlanılarak örneğin incelenmesidir. Hızlandırılmış elektronlar ince örnek üzerine gönderilirse, elektronların bir bölümü etkileşime girmeden diğer kısmında kırınıma maruz kalarak örneğin alt tarafındaki yüzünden dışarı çıkar. Bu tür elektronları kullanarak örneğin iç yapısının analiz edilmesi geçirimli elektron mikroskopunda yapılır. Bu yöntem Transmission Electron Microscope veya kısaca TEM olarak bilinir (Cantürk 2007).



Şekil 3.8. Geçirimli elektron mikroskopunun şematik gösterimi

### 3.7. Yüzey alanı ve gözeneklilik özelliklerinin tayini (Brunauer-Emmett-Teller gaz adsorpsiyonu-BET)

BET toz veya yığınsal örneklerde yüzey alanı ölçümleri ile gözenek boyut dağılımı ve nano, makro ve mezo gözenek boyutu analizlerinde yaygın kullanılan bir cihazdır. BET cihazında ölçüm, katı maddelerin yüzey enerjilerinden dolayı atmosferdeki gaz

moleküllerini adsorplama prensibi üzerine kuruludur. Bu cihaz Brunauer, Emmett ve Teller (BET) teorisini kullanarak yüzey alanı hesaplayabilmekte ve numune yüzeyini tek bir moleküler tabaka kaplamak için yeterli gaz miktarını tayin etmektedir (Esen 2011).

Mikro boyutlu ve nano boyutlu manyetit örneklerinin yüzey alanı ve porozite özellikleri BET yüzey alanı bir volumetrik gaz adsorpsiyon cihazının Micromeritics Instruments Gemini-2385 (USA) serisi kullanılarak belirlenmiştir.



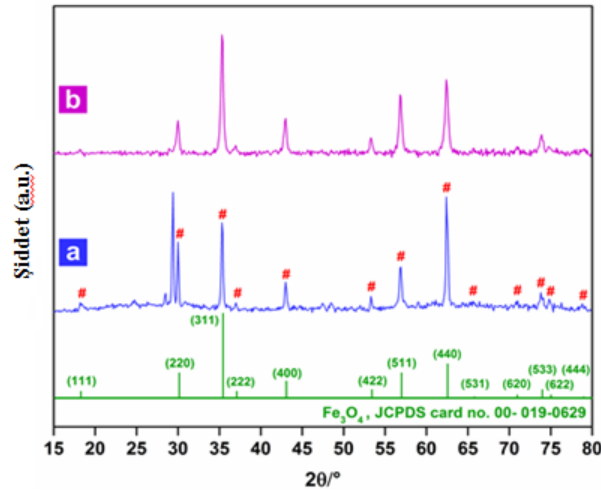
## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

### 4.1. Katalizör Karakterizasyonu

Bu çalışmada katalizör olarak nano boyutlu manyetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) kullanıldı. Mikro boyutlu manyetitin fizikokimyasal özellikleri yüksek enerjili küre tipi değirmende öğütüp nano boyuta getirmek suretiyle değiştirildi. Daha sonra çeşitli analitik teknikler kullanılarak mikro boyutlu ve nano boyutlu manyetit örneklerinin karakterizasyonu yapıldı.

#### 4.1.1. XRD analizi

Mikro boyutlu ve nano boyutlu manyetit örneklerinin XRD difraktogramları alındı ve sonuçlar Şekil 4.1’de verildi



**Şekil 4.1.** Mikro boyutlu (a) ve Nano boyutlu (b) manyetit nanopartiküllerin XRD difraktogramı

Mikro boyutlu manyetit için XRD difraktogramında  $18,24^\circ$ ,  $30,01^\circ$ ,  $35,35^\circ$ ,  $37,04^\circ$ ,  $43,05^\circ$ ,  $53,40^\circ$ ,  $56,93^\circ$ ,  $62,52^\circ$ ,  $65,70^\circ$ ,  $70,99^\circ$ ,  $73,92^\circ$ , ve  $74,89^\circ$ ’lik  $2\theta$  değerinde gözlenen difraksiyon piklerinin sırasıyla, (111), (220) (311), (222) (400), (422), (511),

(440), (531), (620), (533), (622) ve (444) kristal düzlemlerine karşılık geldiği ve mikro boyutlu manyetitın kübik yapısıyla (JCPDS Kart No: 00-019-0629)) son derece iyi uyum içerisinde olduğu anlaşılmaktadır (Khataee *et al.* 2017). Aynı piklerin öğütme sonrası elde edilen nano boyutlu manyetitte gözlenmesi, temel bazı piklerin öğütmeyle değişmediğini, yani kristal yapının korunduğunu göstermektedir (Khataee *et al.* 2016). Mikro ve nano boyutlu manyetit örnekleri için XRD difraktogramında standart ve gözlenen  $2\theta$  değerleri ile hesaplanan  $d$  değerleri ve karşılık gelen hkl kristal düzlemleri Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2’de özetlenmiştir.

**Çizelge 4.1.** Mikro boyutlu manyetit örneğinin karakteristik XRD sonuçları

Standart $2\theta/^\circ$	Standart $d$ (Å)	Gözlenen	Hesaplanan $d$ (Å)	(hkl)
18,27	4,85	18,24	4,86	(111)
30,09	2,97	30,01	2,97	(220)
35,42	2,53	35,35	2,53	(311)
37,05	2,42	37,04	2,42	(222)
43,05	2,09	43,05	2,09	(400)
53,39	1,71	53,40	1,71	(422)
56,94	1,61	56,93	1,61	(511)
62,51	1,48	62,52	1,48	(440)
65,74	1,42	65,70	1,42	(531)
70,92	1,33	70,99	1,32	(620)
73,95	1,28	73,92	1,28	(533)
74,96	1,26	74,89	1,26	(622)
78,93	1,21	78,90	1,21	(444)



**Çizelge 4.2.** Nano boyutlu manyetit örneğinin karakteristik XRD sonuçları

Standart 2θ°	Standart d (Å)	Gözlenen	Hesaplanan d (Å)	(hkl)
18,27	4,85	18,16	4,87	(111)
30,09	2,97	29,86	2,98	(220)
35,42	2,53	35,32	2,53	(311)
37,05	2,42	36,96	2,42	(222)
43,05	2,09	42,94	2,10	(400)
53,39	1,71	53,33	1,71	(422)
56,94	1,61	56,84	1,61	(511)
62,51	1,48	62,42	1,48	(440)
65,74	1,42	65,75	1,41	(531)
70,92	1,33	70,90	1,32	(620)
73,95	1,28	73,86	1,28	(533)
74,96	1,26	74,82	1,26	(622)
78,93	1,21	78,90	1,21	(444)

Örgü parametreleri aşağıdaki denklem kullanılarak belirlenmiştir:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad (4.1)$$

Burada d (hkl), (hkl) kristal düzlemleri arasındaki mesafeyi göstermektedir ve Bragg yasasına dayanarak,  $2d \sin\theta = n\lambda$  denkleminde hesaplanabilir. Bu denklemde; hkl kristal düzlem indeksini, a, b ve c ise kafes parametrelerini temsil eder (manyetik kübik faz için,  $a = b = c$ ) (Gholami *et al.* 2016).

Örgü değerleri hesaplanırken hem mikro boyutlu manyetit hem de nano boyutlu manyetit örnekleri için 311 düzlemi göz önüne alınmıştır. Hazırlanan manyetik nanopartiküllerinin hücre parametreleri ve hücre hacimleri Çizelge 4.3'de özetlenmiştir.

**Çizelge 4.3.** Mikro boyutlu ve nano boyutlu manyetit örneklerinin hücre parametreleri ve kristal boyutları

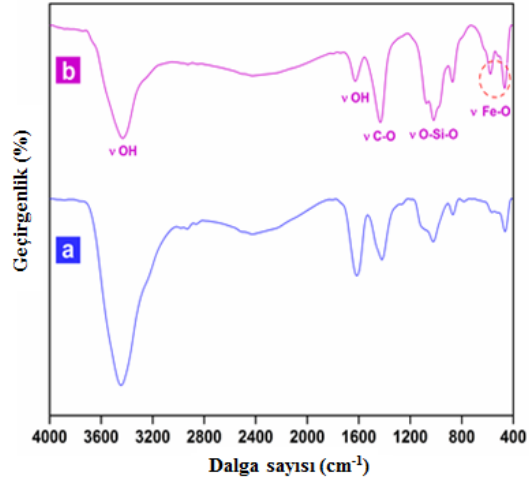
Örnek	Örgü parametreleri(Å) a=b=c	Birim hacmi (Å <sup>3</sup> )	Kristal boyutu (nm)*	hücre
Mikro boyutlu	8,391	590,80	25	
Nano boyutlu	8,391	590,80	17	

\* Manyetitin 311 no'lu hkl düzlemine karşılık gelen pik için Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanan kristalin boyutlar.

Hücre parametreleri ve hücre hacimleri, JCPDS Kart No: 00-019-0629 ile tanımlanan standart manyetit için rapor edilen değerlerle (yani,  $a = b = c = 8.396$  ve  $v = 591.86 \text{ Å}^3$ ) uyumludur. Elde edilen sonuçlar, kafes parametrelerinin ve hücre yapısının değişmediğini ve manyetitin kübik kristal şeklinin varlığını göstermektedir.

#### 4.1.2. FT-IR analizi

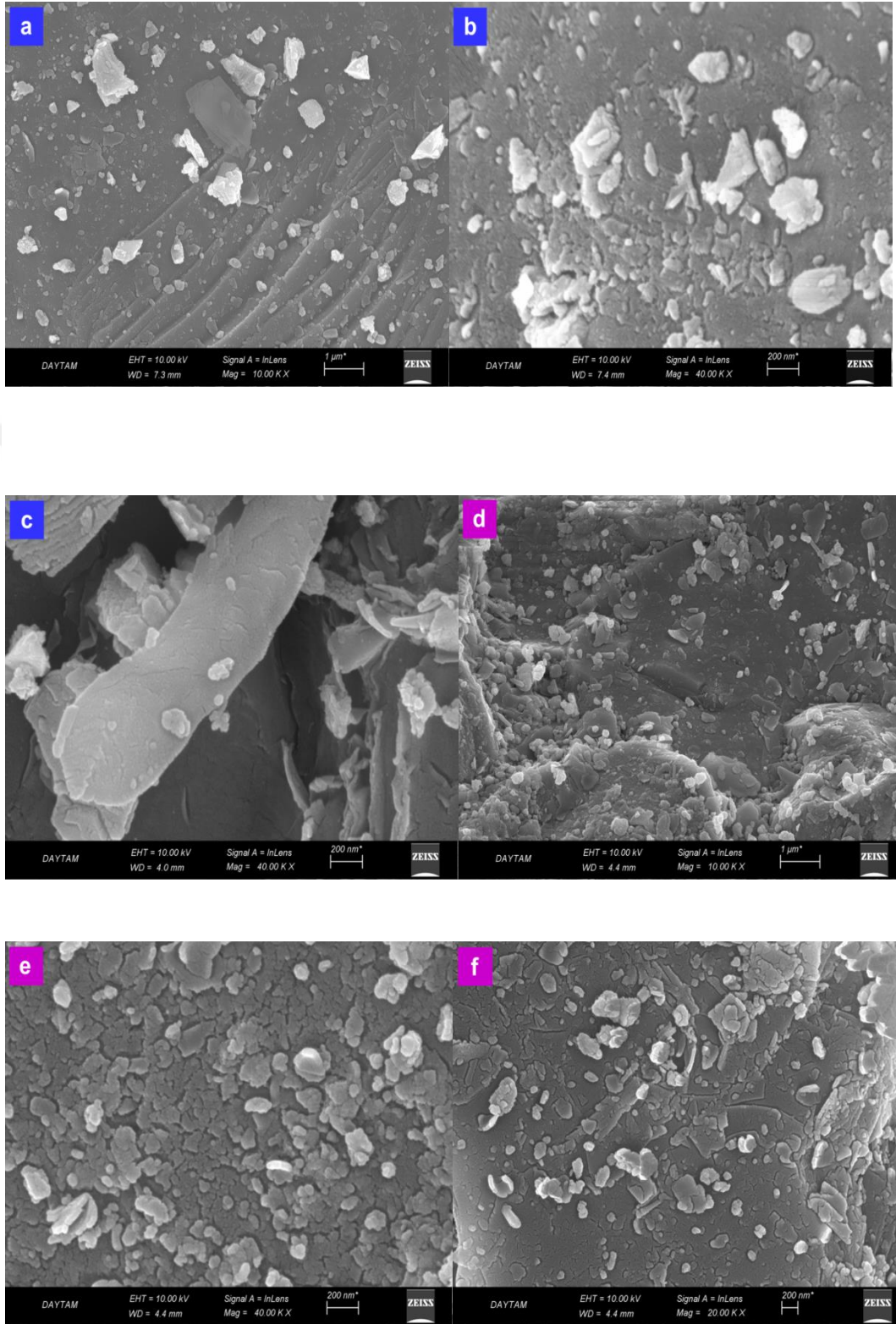
Mikro boyutlu ve nano boyutlu manyetit örneklerinin fonksiyonel gruplarındaki değişimler FTIR analizi ile incelendi. 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında alınan FT-IR spektrumu Şekil 4.2'de verildi. 464 ve 576  $\text{cm}^{-1}$  de görülen pikler, Fe-O titreşim bandından, 1018  $\text{cm}^{-1}$  de pik ise O-Si-O gerilim titreşim bandından kaynaklanmaktadır. 1616  $\text{cm}^{-1}$  deki pik, karbonil gruplarının C = O gerilim titreşimine, 2931 ve 2860  $\text{cm}^{-1}$  deki iki pik, sırasıyla asimetric ve simetric C-H bantlarına ve 3450  $\text{cm}^{-1}$  de bulunan geniş pikler, adsorplanmış H<sub>2</sub>O moleküllerinde O-H gerilimli titreşimine atfedilebilir (Khataee, Saadi *et al.* 2016). 464, 576 ve 1018  $\text{cm}^{-1}$  de piklerin şiddetindeki artışın, katalizörün yüzey oksidasyonundan kaynaklandığı söylenebilir (Farhadi *et al.* 2017).



Şekil 4.2. (a) Mikro boyutlu (b) nano boyutlu manyetit örneklerinin FTIR spektrumu

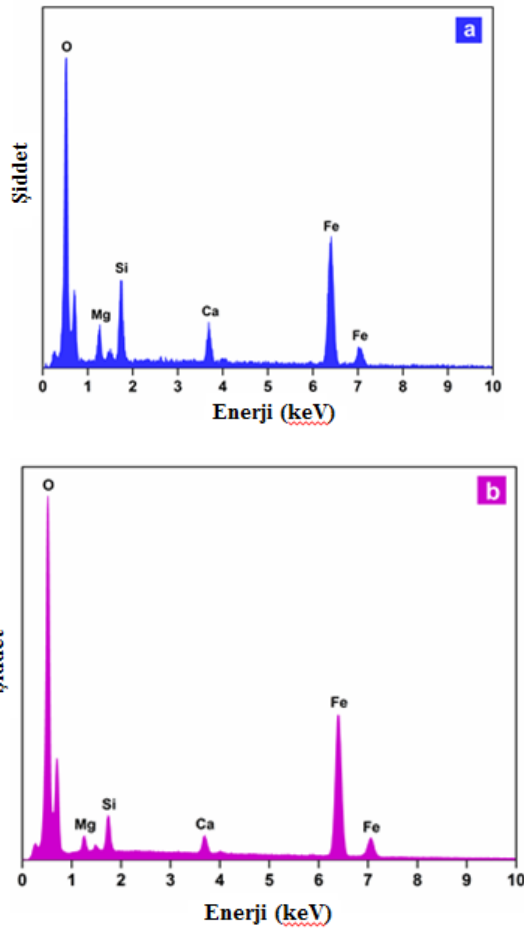
#### 4.1.3. Morfolojik analiz

Farklı büyütme oranlarıyla mikro boyutlu ve nano boyutlu manyetit örneklerinin SEM görüntüleri Şekil 4.3'de verilmiştir.



**Şekil 4.3.** Farklı büyütme oranlarıyla, mikro boyutlu(a-c) ve nano boyutlu(d-f) manyetit örneklerinin SEM görüntüleri.

Mikro boyutlu manyetit örneği için iri yapılar, düzensiz ve pürüzlü yüzeyler Şekil (4.3.a-c)'te, nano boyutlu manyetit için elde edilen görüntüler ise Şekil (4.3.d-f) 'de görülmektedir. SEM görüntülerinin karşılaştırılmasından, öğütme sonucunda partikül boyutunun azaldığı anlaşılmaktadır.

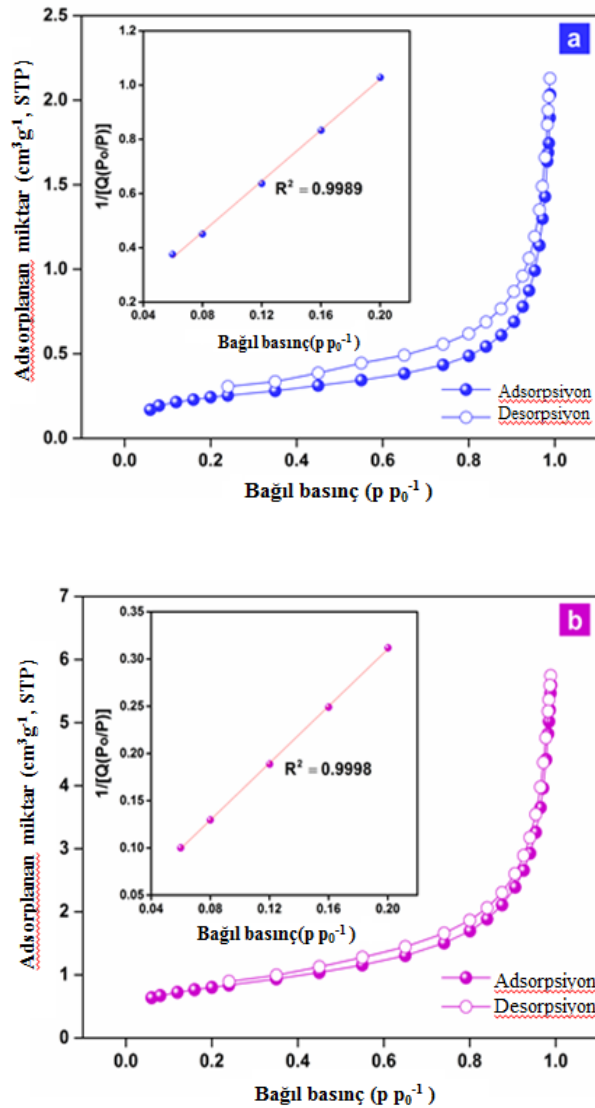


**Şekil 4.4.** Mikro boyutlu ve (a) nano boyutlu (b) manyetit örneklerinin EDX spektrumu

Mikro boyutlu ve nano boyutlu manyetit örneklerinin EDX spectrumu (Şekil 4.4) her iki örneğin ana bileşenlerinin Fe ve O olduğunu, bu elementlerin yüzdesinin öğütme sonrası arttığını göstermektedir. Fe ve O dışındaki elementlerin öğütme sonrasında azalması, bu safsızlıkların öğütmeyle uzaklaşmış olduğunu gösterir.

#### 4.1.4. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri

Şekil 4.5, mikro boyutlu ve nano boyutlu manyetit örneklerinin 77 K'deki azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerini göstermektedir. Şekilden her iki örneğin de mezogözenek yapı ve histerezis döngüsüne sahip Tip IV izotermi sergilediği anlaşılmaktadır (Tahir and Amin 2013). Diğer yandan her iki örneğin de ince tabakalı, düzensiz yarık ve kama şekilli gözeneklerin topluluğu sergileyen H3 tipinde histerezis lopuna sahip olduğu görülmektedir (Tanhaei *et al.* 2013).



Şekil 4.5. Mikro boyutlu (a) ve nano boyutlu (b) manyetit örnekleri için azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri. İçteki grafikler karşılık gelen azot adsorpsiyon eğrisini göstermektedir.

Mikro boyutlu ve nano boyutlu manyetit örneklerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve Barrett-Joyner-Halenda (BJH) adsorpsiyon izoterm modelleriyle analiz edildi. Gözenek-boyut dağılımları ve gözeneklilik özellikleri Çizelge 4.4’de verildi.

**Çizelge 4.4.** Mikro boyutlu ve nano boyutlu manyetit örneklerinin porozite özellikleri

Özellikleri	Birim	Mikro boyutlu manyetit	Nano boyutlu manyetit
BET yüzey alanı	$m^2 g^{-1}$	0,9116	2,8692
T-eğrisi mikro gözenek alanı	$m^2 g^{-1}$	0,0670	0,5564
T-eğrisi dış yüzey alanı	$m^2 g^{-1}$	0,8445	2,3129
T-eğrisi mikro gözenek hacmi	$cm^3 g^{-1}$	$5 \times 10^{-5}$	0,0003
Gözeneklerin BJH adsorpsiyon hacmi	$cm^3 g^{-1}$	0,003050	0,008387
Gözeneklerin BJH desorpsiyon hacmi	$cm^3 g^{-1}$	0,003207	0,008653
BJH adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği	Å	202,176	158,400
BJH desorpsiyon ortalama gözenek genişliği	Å	161,215	145,979

Bu çizelgeden görüleceği üzere, mikro boyutlu manyetitin  $0,9116 m^2 g^{-1}$  olan yüzey alanı, 6 saatlik öğütme işleminden (ball mill prosesi) sonra  $2,8692 m^2 g^{-1}$ e, mikro gözenek hacmi ise  $5 \times 10^{-5} cm^3 g^{-1}$ ’den  $3 \times 10^{-4} cm^3 g^{-1}$ ’a artmıştır. Sonuçlar, manyetit katalizörünün nano-boyutlu gözeneklere sahip olduğunu göstermektedir.

#### **4.2. Ultrason destekli Heterojen Fenton Prosesiyle Sulu Çözeltilerden Basic violet 10 (BV10) Giderimi**

Bu tez çalışmasında, yaygın şekilde boyar madde olarak kullanılması nedeniyle Basic violet 10 (BV10)’un sulu çözeltilerden sono-Fenton prosesiyle giderimi çalışılmış,

heterojen Fenton ve ultrasonik enerji arasındaki sinerjik etkinin giderim etkinliği üzerine yaptığı pozitif etki ortaya koyulmuştur. Mikro boyutlu manyetit örneğinin 6 saat yüksek enerjili küre tipi değirmende öğütülmesiyle elde edilen nano boyutlu manyetit örneğinin katalizör olarak kullanıldığı bu çalışmada, ilk olarak BV10 giderimi için optimum şartlar belirlenmiştir. Bunun için, başlangıç BV10 konsantrasyonu, manyetit konsantrasyonu, çözelti pH'ı, ultrasonik güç gibi parametrelerin proses üzerine etkileri incelenmiştir. BV10 giderimi farklı proseslerle de gerçekleştirilerek sono-Fenton prosesinin etkinliği ortaya koyulmuştur. Ortama inorganik ve organik inhibitörler eklenerek BV10 giderimi üzerine etkili olan mekanizma ve radikal türleri anlaşılma çalışılmıştır. Ayrıca, 15 dakikalık sono-Fenton süresi sonunda alınan örneklerde GC-MS analizi yapılarak son ürün olan karbondioksit ve suya gitmeden önce oluşan ara ürünler belirlenmeğe çalışılmıştır.

#### 4.2.1. Farklı oksidasyon prosesleriyle BV-10 gideriminin karşılaştırması

BV10'un sulu çözeltilerden giderim deneyleri nano boyutlu manyetit (6saat yüksek enerjili küre tipi değirmende öğütülmüş) katalizörü beraberliğinde, deneylerle daha önceden 36 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1.5 g L<sup>-1</sup>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 30 mg L<sup>-1</sup> BV10, pH 3.0 ve 450W ultrasonik güç olarak belirlenmiş optimum deney şartları altında çeşitli proseslerle gerçekleştirilerek, proseslerin BV10 giderimi üzerine sahip oldukları etkinin karşılaştırması yapıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.6'da grafik halinde verildi.

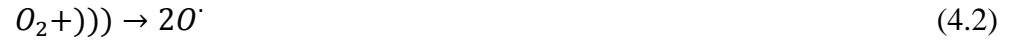
Şekil 4.6'dan görüldüğü gibi, nano boyutlu manyetit(adsorpsiyon), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve ultrason (US) tek başlarına kullandıklarında 120 dk sonra elde edilen BV10 giderim etkinlikleri sırasıyla % 7,49, % 11,51 ve % 13,69 olarak gerçekleşti. %15'ten daha düşük olan bu değerler, BV10 gideriminde adsorpsiyon, peroksidasyon ve sonikasyon proseslerinin tek başlarına yeterli olmadığını göstermektedir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile ulaşılan düşük giderim etkinliğinden, peroksitin oksidatif gücünün boya moleküllerini bağlarını koparmak için yeterli için yetersiz kaldığı anlaşılmaktadır. Benzer sonuçlar, sulu çözeltilerde Asit Oranj 7'nin bozunmasını inceleyen Zhang ve arkadaşları tarafından da (Zhang *et al.* 2009) rapor edilmiştir. US ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in birleştirildiği US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sisteminde giderim



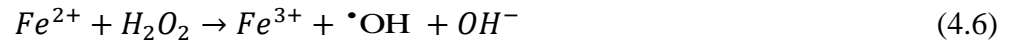
etkinliğinin %16,86'ya çıkması, yalnız H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sistemine kıyasla sulu ortamda 4.1 reaksiyonuna göre hidroksil radikallerinin oluşmasından dolayı olabilir ( Khataee *et al.* 2017).

Ancak, boya giderim etkinliğinde gözlenen az miktardaki artış, asidik ve nötral şartlarda sudaki düşük uçuculuğu ve yüksek çözünürlüğü nedeniyle kavitasyon kabarcıklarında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 'nin sınırlı konsantrasyonu ile ilişkilendirilebilir (Huang *et al.* 2012). Dolayısıyla, kavitasyon kabarcıklarında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 'nin dekompozisyonunun fazla olmaması, oluşan radikal miktarının düşük olmasına buna bağlı olarak BV10'un daha az ultrasonik bozunumuna yol açar (Khataee *et al.* 2017). US/ nano boyutlu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sisteminde BV10 giderim etkinliği %23,63'e yükselmiştir. Bu sistemde gözlenen sınırlı aktivite, katalizör (nano boyutlu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) varlığında kavitasyon olayının organik bileşiklerin bertaraf edilmesinde yeterli düzeyde etkin olmadığından dolayı olabilir. Öte yandan, heterojen Fenton reaksiyonu sırasında üretilen az sayıda aktif radikal, demir oksit tarafından tüketilebilir (Hou, Wang *et al.* 2016). Bununla birlikte, nano boyutlu manyetit, ultrasonik radyasyon yerine H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile birleştirildiğinde, giderim etkinliği %52,20'ye çıkmıştır. Bu sonuç, heterojen Fenton prosesinin boya bozunumunda etkinliğini ortaya koymaktadır. Reaksiyon ortamına eklenen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, manyetit yüzeyindeki aktif bölgeler ile 4.6 reaksiyonuna göre proste kirleticilerin bozunmasında önemli rol oynayan •OH radikallerine dönüşür ( Khataee *et al.* 2017). Öte yandan, bozunma reaksiyonlarının, yine aynı reaksiyona göre manyetit iç yüzeyinde üretilen radikallerle de gerçekleştiği sonucuna ulaşılabilir (Aleksić, Kušić *et al.* 2010). US/nano boyutlu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sisteminde meydana gelen türbülans, hidroksil radikallerinin katalizör yüzeyinde adsorplanmadan uzaklaşmasına yol açarak giderim etkinliğinin azalmasına sebep olabilir. Şekil 4.6' da gösterildiği gibi mikro ve nano boyutlu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinin ultrason ile birleştirilmesi, BV-10'un giderim etkinliğini önemli ölçüde artırmıştır ve bu artış özellikle nano boyutlu manyetit kullanıldığında dikkate değer düzeydedir (%75,94). Sulu faza ultrasonik radyasyonun girişinin yol açtığı kavitasyon olayı (kavitasyon kabarcıklarının oluşması, büyümesi ve çökmesi), aşağıdaki reaksiyonlarda gösterildiği şekilde su moleküllerinin termal ayrışması ile organik kirleticinin bozunmasında rol

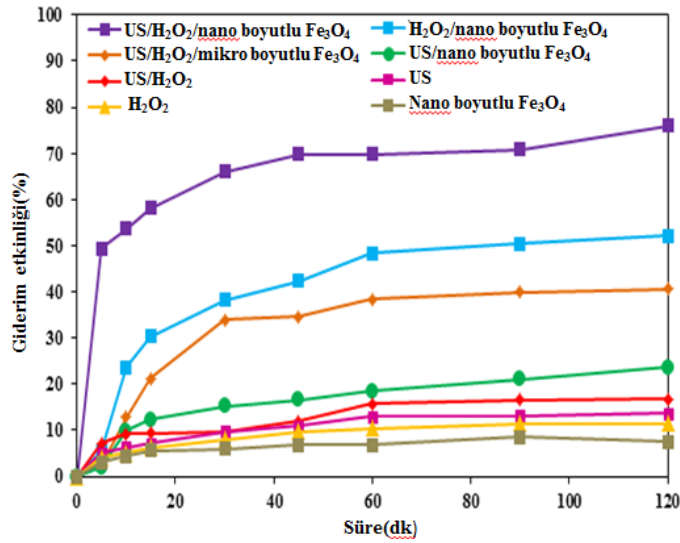
oynayan aktif radikal türlerinin (özellikle  $\bullet\text{OH}$  radikalleri) oluşumuna neden olur (Khataee *et al.* 2017; Monteagudo *et al.* 2017).



Ayrıca,  $\bullet\text{OH}$  radikalleri aşağıdaki reaksiyonlarla gösterildiği gibi heterojen Fenton prosesi ile de üretilmektedir (Monteagudo *et al.* 2017).



Buna göre, ultrason destekli heterojen-Fenton prosesi ile elde edilen yüksek giderim etkinliğinin, ultrasonik radyasyon ve heterojen Fenton proseslerinin kombinasyonuyla ortaya çıkan sinerjik etkiden dolayı fazla radikal üretiminden kaynaklandığı söylenebilir. Öte yandan, ultrason, katalizör partiküllerinin agregasyonunu önleyerek reaksiyona girecek aktif merkezlerin sayısının artmasını sağlar (Wang *et al.* 2016). Ultrasonun sebep olduğu türbülans etkisi, artan sonokimyasal etkiyle katı-sıvı faz arasındaki kütle transferini artırır (Zhang *et al.* 2009; Hagenson and Doraiswamy 1998). Buna ilave olarak, katı-sıvı arayüzeyinin çekme geriliminin azalması katı sınırı yakınındaki kavitasyon kabarcıklarının çökmesi ve geri tepmesinden dolayı daha fazla kavitasyon oluşumuna yol açar ( Fang *et al.* 2012; Khataee *et al.* 2017 ; Saadi *et al.* 2016; Khataee *et al.* 2017).

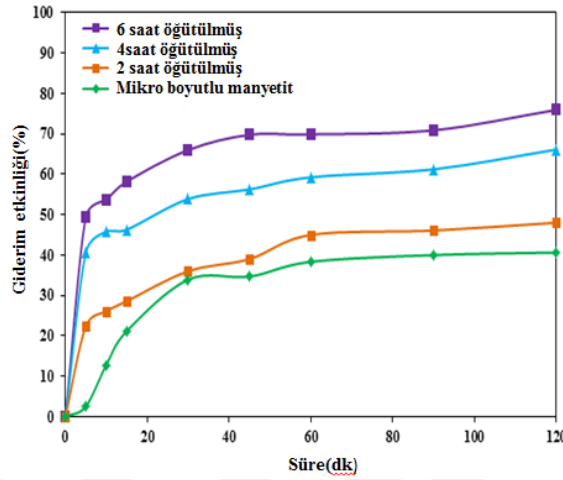


**Şekil 4.6.** BV10 un optimum şartlarda farklı proseslerle giderimi

Deneyel koşullar= pH: 3, [Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>]:1,5g L<sup>-1</sup>, [BV10]<sub>0</sub>:30 mg L<sup>-1</sup>, Sıcaklık: 20°C, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]: 36 mM, Ultrasonik güç: 450W.

Mikro boyutlu manyetit nano boyuta getirilmesi için uygulanan öğütme süresinin BV10 giderim etkinliği üzerine etkisini incelemek için, mikro boyutlu ve 2,4 ve 6 saat öğütülmüş manyetit örnekleri katalizör olarak kullanılarak optimum şartlarda sonofenton deneyleri yapıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.7’de grafik halinde verildi. Şekilden görüldüğü gibi, nano boyutlu katalizör partiküllerinin yüzey alanındaki artışa bağlı olarak artan katalitik performansından dolayı, öğütme süresinin artmasıyla

giderim etkinliği arttı (Khataee *et al.* 2017). En yüksek katalitik etkinliği 6 saat öğütölmüş manyetit örneği gösterdiğinden tüm deneylerimizde bu katalizör kullanılmıştır.

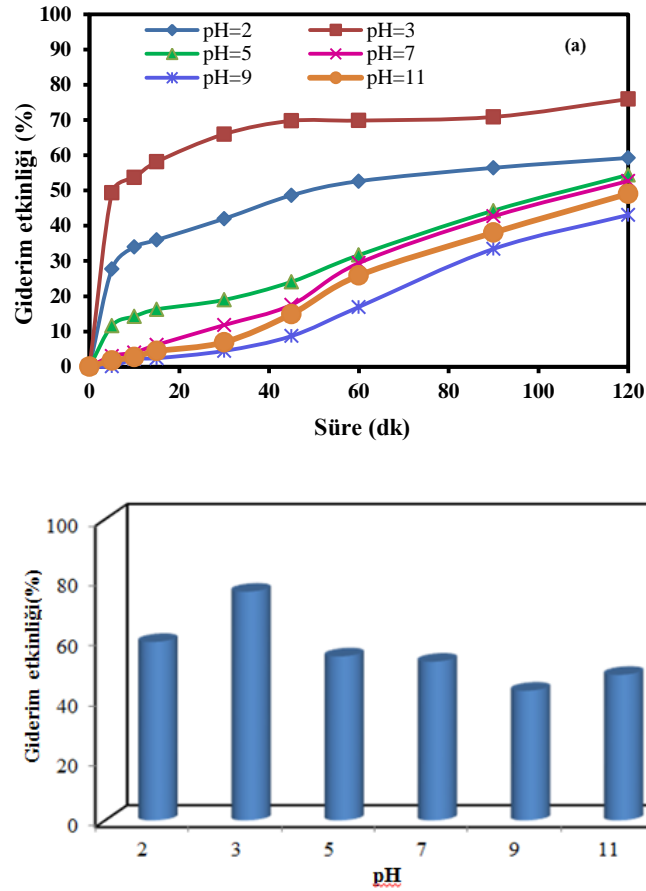


**şekil 4.7.** BV10 giderim etkinliği üzerine mikro boyutlu katalizörün yüksek enerjili küre tipi değirmende öğütme süresinin etkisi  
DeneySEL koşullar= pH: 3, [Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>]:1,5g L<sup>-1</sup>, [BV10]<sub>0</sub>:30 mg L<sup>-1</sup>, Sıcaklık: 20°C, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]: 36 mM, Ultrasonik güç: 450W.

#### 4.2.2. Deneysel parametrelerin sono-Fenton prosesi üzerine etkisi

##### 4.2.2.a. Başlangıç çözelti pH'sının etkisi

Fenton proseslerinin rotasını belirlediğinden pH incelemeleri kritik önem taşımaktadır. Bu sebeple optimum pH değerini belirlemek için optimum şartlarda (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ,1,5 gL<sup>-1</sup>, BV10 başlangıç konsantrasyonu 30 mg L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 36 mM, ultasonik güç, 450W) pH 2-11 aralığında deneyler yapıldı. Deneylerden elde edilen sonuçlar şekil 4.8 (a) ve (b)'de verildi. En yüksek giderim etkinliği, 120 dakika reaksiyon süresi sonunda pH 3'te %75.94 olarak elde edildi ve daha sonra artan çözelti pH'sıyla azaldı. Literatürde Fenton prosesleri için genellikle pH 2,5-3,5 aralığının optimum pH aralığı olduğu rapor edilmektedir (Hassan and Hameed 2011).



**Şekil 4.8.** Sono-Fenton prosesi ile BV10 giderim etkinliğine çözelti başlangıç pH'sının etkisi a) farklı sürelerde b) 120 dk için

Deneysel koşullar=  $[\text{Fe}_3\text{O}_4]: 1,5 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{BV10}]_0: 30 \text{ mg L}^{-1}$ , Sıcaklık:  $20^\circ\text{C}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]: 36 \text{ mM}$ , Ultrasonik güç:  $450 \text{ W}$ .

pH 2, 3, 5, 7, 9 ve 11 pH değerlerindeki giderim etkinlikleri sırasıyla %59,25, %75,94, %54,45, %52,70 ve %49,09 olarak bulundu (Şekil 4.8).

pH 3'teki en yüksek giderim etkinliği, bu pH değerinde, katalitik heterojen Fenton prosesiyle hidrojen peroksitin parçalanması sonucu oluşan hidroksil radikallerinin (4.6 reaksiyonu) boya moleküllerinin bozundurulmasından sorumlu olduğunu gösterir (Hou, Wang *et al.* 2016).

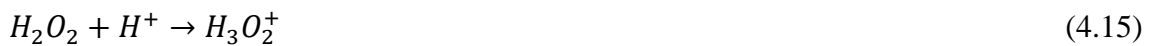
pH değerine bağlı olarak çözünen demir miktarlarını belirlemek için, değişen pH değerliğindeki  $1,5 \text{ g L}^{-1}$  nano boyutlu manyetit içeren çözelti örnekleriyle ultrasonik banyoda 120 dakika sürelik deneyler yapıldı. Bu pH değerlerinde manyetit mineralinin

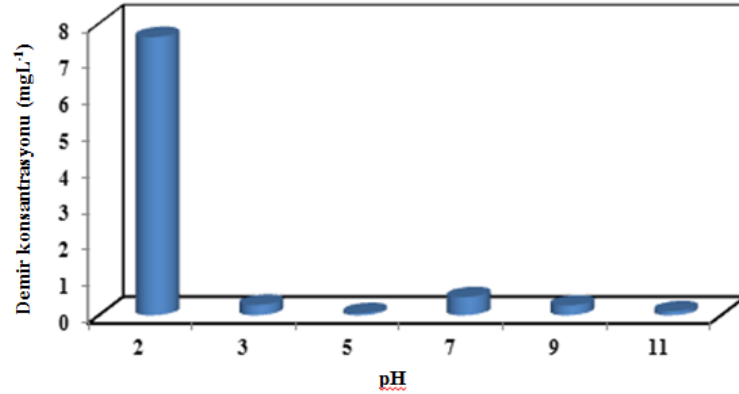
çözünmesi ile çözelti ortamına geçen demir konsantrasyonu ICP/MS ile tayin edildi ve bulunan değerler Şekil 4.9'da verildi. Şekilden görüldüğü gibi pH 3'teki çözünen demir konsantrasyonu  $0,284 \text{ mg L}^{-1}$  olup bu değer  $1 \text{ mg L}^{-1}$  den daha düşük bir değerdir ve bu pH değerinde boya gideriminin homojen değil, heterojen Fenton prosesiyle gerçekleştiğini doğrulamaktadır (Khataee *et al.* 2017). Ayrıca, asidik şartlarda  $\bullet\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  redoks çiftinin oksidasyon potansiyeli, bazik ortama kıyasla daha yüksektir (Khataee *et al.* 2017; Khataee *et al.* 2017). pH 3'den sonra giderim etkinliğinin azalmasının bir başka sebebi, hidroksil radikallerinin aşağıdaki reaksiyonlara göre peroksit ile inhibe edilmesi olabilir ( Zeng *et al.* 2013; Wang *et al.* 2016; Gohari *et al.* 2016).



Bu reaksiyonların sonucunda hidroksil radikallerinden ( $E_0=2,8\text{V}$ ) daha düşük oksidasyon potansiyeline sahip hidroperoksil radikalleri,  $\text{HO}_2\cdot$ , ( $E_0=1,7 \text{ V}$ ) oluşur. Diğer yandan, demir bileşikleri ile kaplanmış katalizör yüzeyinde hidrojen peroksitin daha az adsorplanmasından dolayı oluşan hidroksil radikali miktarı azalabilir. Ayrıca bazik şartlar altında hidrojen peroksitin hızlı bir şekilde parçalanması da hidroksil radikali oluşumunu azaltarak (Fang *et al.* 2012) giderim etkinliğinde azalmaya yol açar.

pH 2'deki çözülmüş demir konsantrasyonu  $7,63 \text{ mgL}^{-1}$ 'dir (bkz. Şekil.4.9). Bu pH değerindeki oldukça yüksek çözülmüş demir konsantrasyonuna rağmen pH 3 e kıyasla daha düşük BV10 giderim etkinliği  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ve  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  komplekslerinin oluşumuna atfedilebilir (Hassan and Hameed 2011). Ayrıca şiddetli asidite hem  $\text{H}_2\text{O}_2$  hem de  $\bullet\text{OH}$  radikalleri üzerine inhibisyon etkisi yapar (4.15 ve 4.16 reaksiyonları) (Khataee *et al.* 2017; Hassan and Hameed 2011; Farooq *et al.* 2014).





**Şekil 4.9.** Farklı pH değerlerinde 120 dk sonra çözelti fazında çözülmüş demir konsantrasyonu

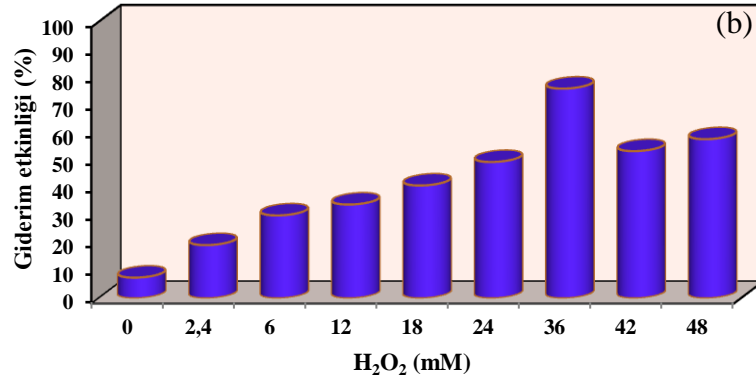
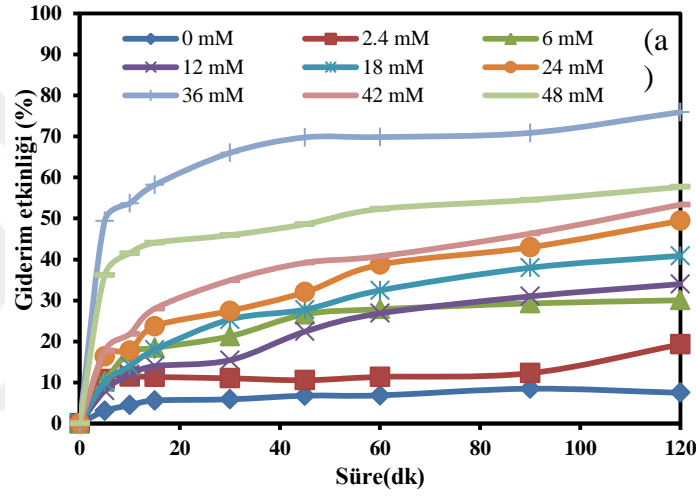
Deneysel koşullar:  $[\text{Fe}_3\text{O}_4]$ :  $1,5 \text{ g L}^{-1}$ , Sıcaklık:  $20^\circ\text{C}$ , Ultrasonik güç:  $450\text{W}$ .

Oksonyum iyonuna ( $\text{H}_3\text{O}_2^+$ ) dönüşerek kararlılığı artan hidrojen peroksitin  $\text{Fe}^{2+}$  iyonu ile reaksiyon verme kabiliyeti azalır, bu da BV10 giderim etkinliğinde azalmaya yol açar (Hassan and Hameed 2011). pH deneylerinden elde edilen sonuçlara dayanarak optimum değer olarak pH 3 seçildi ve kalan tüm deneyler pH 3'te yapıldı.

#### 4.2.2.b. Başlangıç $\text{H}_2\text{O}_2$ konsantrasyonunun etkisi

Hidroksil radikallerinin oluşmasında doğrudan etkiye sahip olduğu için heterojen Fenton reaksiyonlarında, reaksiyon ortamına ilave edilen hidrojen peroksit miktarı önemlidir (Wang *et al.* 2016). Optimum  $\text{H}_2\text{O}_2$  değerini bulmak için hidrojen peroksitin değişen konsantrasyonlarıyla optimum şartlarda deneyler yapıldı ve sonuçlar Şekil 4.10(a) ve 4.10(b) de verildi. Şekillerden görülebileceği gibi,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'in ortamda olmadığı durumda BV10 giderim etkinliği % 7,49 gibi oldukça düşük bir değer iken, 36 mM hidrojen peroksitin ilavesiyle %75,94'e ulaşmıştır. Bu durum daha fazla hidroksil radikali üretimine atfedilebilir (Khataee *et al.* 2017). Ancak, konsantrasyonun daha fazla artmasının, BV10 gideriminde ters etki yaptığı görülmektedir. Sono-Fenton prosesinde,  $\bullet\text{OH}$  radikalleri esas olarak iki yolla üretilir. Bunlardan biri su moleküllerinin ultrason etkisi ile ayrışması (4.1 reaksiyonu) ve diğeri  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin  $\text{Fe}^{2+}$  iyonlarıyla reaksiyonudur (4.6 reaksiyonu) (Khataee *et al.* 2017; Khataee *et al.* 2017;

Lin *et al.* 2013; Yehia *et al.* 2015). Diğer yandan, hidrojen peroksit miktarı kritik değeri(36mM) aştığında, hidroksil radikallerinin inhibitör etkisi baskın olur ve 4.17 reaksiyonuyla gösterildiği gibi daha düşük oksidasyon prosesine sahip  $HO_2^{\bullet}$  radikalleri oluşur (Khataee *et al.* 2017; Khataee *et al.* 2017; Hassan and Hameed 2011; Lin *et al.* 2013).



**Şekil 4.10.** Sono-Fenton prosesi ile BV10 giderimine  $H_2O_2$  konsantrasyonunun etkisi a)Reaksiyon süresinin fonksiyonu olarak b)120 dakika için. Deneysel koşullar=  $[Fe_3O_4]:1,5g L^{-1}$ ,  $[BV10]:30 mg L^{-1}$ , Sıcaklık:  $20^{\circ}C$ , pH: 3, Ultrasonik güç: 450W.



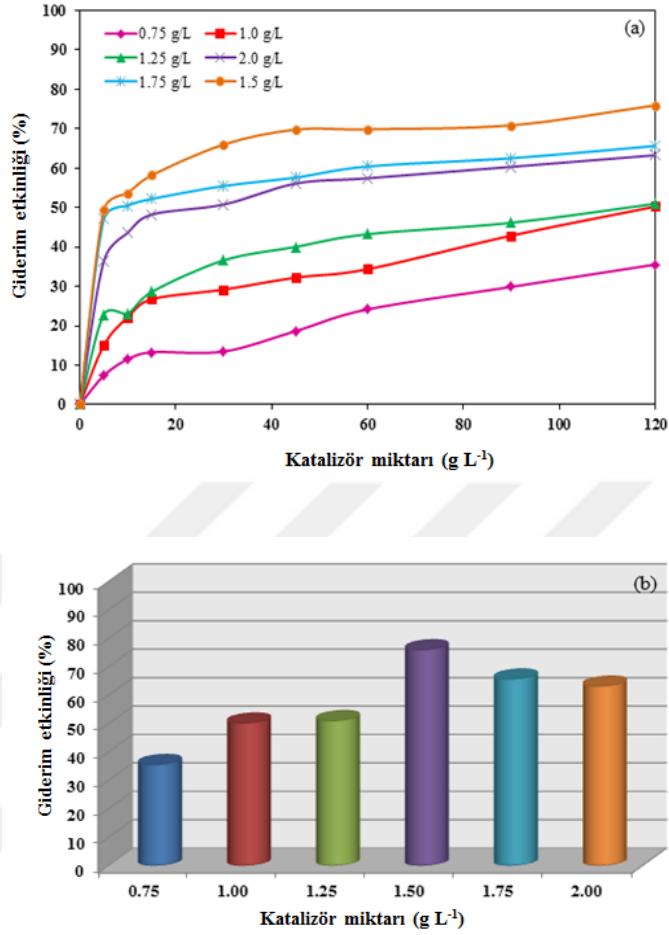
Bu çalışmada, manyetit nanopartikülleri üzerinde sono-Fenton prosesiyle BV10 gideriminde 36 mM optimum değer olarak seçildi

#### 4.2.2.c.Katalizör konsantrasyonunun etkisi

Şekil 4.11 (a) ve 4.11(b), optimum şartlarda sono-Fenton prosesiyle BV10 giderim etkinliği üzerine farklı nano boyutlu manyetit katalizörü miktarının etkisini göstermektedir. Şekillerden görüldüğü gibi katalizör miktarı 0,75 g L<sup>-1</sup>'den 1,5 g L<sup>-1</sup>'ye arttırıldığında giderim etkinliğinde dikkate değer bir artış meydana gelirken, katalizör miktarındaki daha fazla artmayla giderim etkinliği azalmaktadır. Giderim etkinliğindeki artma, daha fazla elverişli Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> aktif merkezlerin varlığına, radikal oluşumu için katalizör gözeneklerinde mevcut olan gaz çekirdeklerinden dolayı daha yüksek boşluk oluşumuna ve daha fazla BV10 adsorpsiyonuna atfedilebilir.(L. Hou , L. Wang 2016 ; Dindarsafa 2017 ; X Zhong, S.Royer 2011). 1,5 g L<sup>-1</sup>'nin üzerindeki nano boyutlu manyetit miktarının 4.18 reaksiyonu ile verilen şekilde daha fazla demir iyonu oluşturarak hidroksil radikallerini inhibe ettiği söylenebilir (Acisli *et al.* 2017; (Gholami *et al.* 2017). Böylece BV10 giderim etkinliği azalır.



Ayrıca katalizör partiküllerinin aşırısıyla ultrasonik dalgaların taranması, çözeltinin aynı miktarda dispers olmuş enerjiyi almasını engellemektedir (Acisli *et al.* 2017; Dindarsafa *et al.* 2017; Khataee *et al.* 2016). Elde edilen sonuçlara dayanarak bu çalışmada 1,5 g L<sup>-1</sup>'lik nano boyutlu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> miktarı optimum katalizör miktarı olarak seçildi.



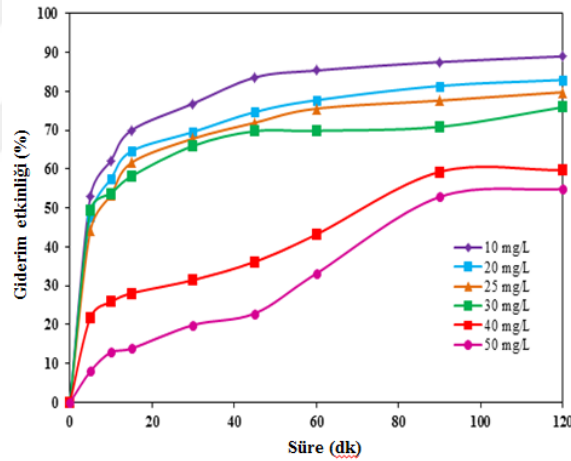
**Şekil 4.11.** Sono-Fenton prosesi ile BV10 giderim etkinliği üzerine katalizör miktarının etkisi a) Süreye bağlı olarak b) 120 dk süre için.

Deneysel koşullar = pH:3, [BV10]<sub>0</sub>:30 mg L<sup>-1</sup>, Sıcaklık: 20°C, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]: 36 mM, Ultrasonik güç: 450W.

#### 4.2.2.d. Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi

BV10 giderim etkinliği üzerine başlangıç boya konsantrasyonunun etkisini incelemek için farklı BV10 konsantrasyonlarıyla reaksiyon süresinin bir fonksiyonu olarak deneyler yapıldı. Deneylerde katalizör miktarı 1,5 g L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu 36 mM ve ultrasonik güç 450W olarak sabit tutuldu. Deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.12'de grafik halinde veildi. Şekilden de görüleceği üzere BV10 konsantrasyonunun 10 ila 50 mg/L arasında arttırılmasıyla giderim etkinliği 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda %89,01' den %54,91'e düşmektedir. Deneylerin tümü eşit şartlar altında

gerçekleştiğinden, reaksiyon ortamında oluşan radikal miktarı sabittir ve yüksek miktardaki boya molekülünü parçalamak için yeterli olmayabilir (Siddique, Farooq *et al.* 2014; Khataee, Gholami *et al.* 2017). Öte yandan, sabit katalizör miktarı üzerindeki aktif merkezlerin sayısı artan boya moleküllerinin adsorpsiyonu için yetersiz kalabilir. Boya molekülleri, katalizör yüzeyine adsorplanmak için bozunma ürünleriyle rekabet etmek zorunda kalabilir (Hassan and Hameed 2011). Bilindiği gibi heterojen Fenton proseslerinde adsorpsiyon prosesin ilk basamağı olup arkasından bozunma reaksiyonları gelir. Bir başka muhtemel sebep olarak, hem çözeltinin türbülansını hem de kavitasyon olayını azaltan ultrasonik dalgalar üzerindeki boya moleküllerinin tarama etkisinin kütle transferi ve hidroksil radikal üretiminde azalmaya neden olması söylenebilir (Khataee *et al.* 2016).



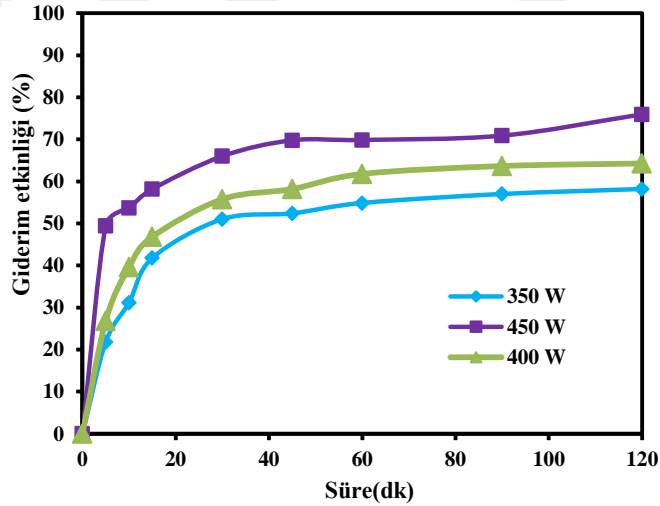
**Şekil 4.12.** Sono-Fenton prosesi ile boya giderim etkinliği üzerine başlangıç BV10 konsantrasyonunun etkisi

Deneysel koşullar = pH:3,  $[Fe_3O_4]_0$ :  $1,5 \text{ g L}^{-1}$ , Sıcaklık:  $20^\circ\text{C}$ ,  $[H_2O_2]$ : 36 mM, Ultrasonik güç: 450W.

Buna ek olarak, yüksek miktarlarda boya moleküllerini adsorplayan katalizör partiküllerinin akustik kavitasyonla üretilen ısı ve enerjiyi absorplama kabiliyetindeki azalma, hidroksil radikali üretiminde azalmaya yol açar (Farhadi, Siadatnasab *et al.* 2017).

#### 4.2.2.f. Ultrasonik gücün etkisi

BV10'un giderim etkinliği üzerine ultrasonik güç değişiminin etkisi diğer parametrelerin optimize şartlarda sabit tutulduğu durum için incelendi ve sonuçlar Şekil 4.13 'de grafik halinde verildi. Şekilden görüldüğü gibi, ultrasonik gücün 350W'dan 400W ve 450W'a çıkarılmasıyla, 120 dakika reaksiyon süresi sonunda giderim etkinliği sırasıyla %58,20'den %64,26 ve %75,94'e yükseldi. Giderim etkinliğinde açıkça gözlenen bu artış enerjinin sisteme daha fazla dağıtılmasına, katı yüzeyindeki mikro akımın yanısıra kavitasyon kabarcıklarının çökmesiyle oluşan türbülansın dolaylı karıştırma şiddetindeki artmaya ve manyetit katalizör yüzeyinin sürekli şekilde temizlenmesine atfedilebilir (Hou *et al.* 2016; Dindarsafa *et al.* 2017; Siddique *et al.* 2014). Bu, daha sonra kullanılacak BV10 bozunmasında kullanılacak olan hidroksil radikali üretiminde artış sağlayacaktır (Hou *et al.* 2016). Bu çalışmada tüm sono Fenton deneylerini gerçekleştirmek için 450 W'lık ultrasonik güç optimum değer olarak seçildi.



**Şekil 4.13.** Sono-Fenton prosesiyle BV10'un giderim etkinliğine ultrason gücünün etkisi  
Deneysel koşullar = pH:3,  $[Fe_3O_4]_0$ :  $1,5 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[BV10]_0$  =  $30 \text{ mg L}^{-1}$ , Sıcaklık:  $20^\circ\text{C}$ ,  $[H_2O_2]$ :  $36 \text{ mM}$ .

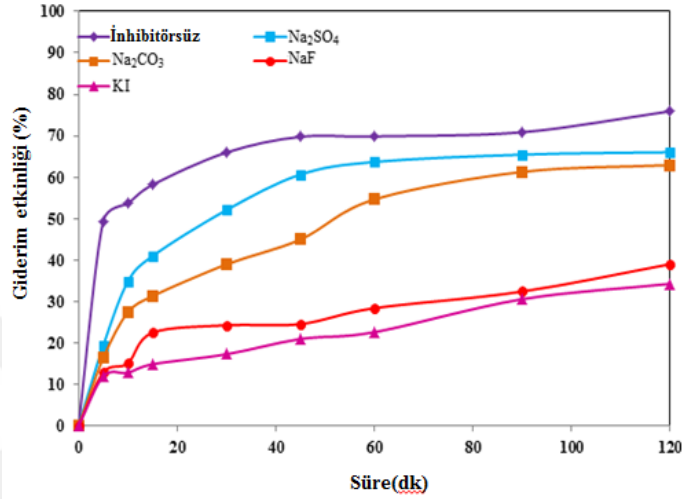
#### 4.2.2.g. İnhibitör ilavesinin etkisi

Sono-Fenton prosesiyle BV10 giderimi için başlıca aktif oksitleyici türleri belirlemek ve muhtemel bir reaksiyon mekanizması önerebilmek için ortama çeşitli inhibitör bileşikler ekleyerek radikal yakalama deneyleri yapıldı. Bu bileşiklerden inorganik olarak Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaF ve NaI ve organik olarak da p-benzokinon, CHCl<sub>3</sub>, t-Bu-OH ve EDTA inhibitör olarak seçildi. Deneyler optimum şartlar altında gerçekleştirildi ve BV10:inhibitör oranı 1:1 olarak alındı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.14 ve 4.15'te verildi. Şekilden görüldüğü gibi hidroksil radikali inhibitörü olarak Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 'ın ilavesi BV 10 giderimini %75,94'ten sırasıyla %66,05 ve %62,94'e düşürdü. Bu tuzlar, 4.19 ve 4.20 reaksiyonlarıyla gösterildiği gibi hidroksil radikallerini inhibe ederek daha zayıf oksidasyon kabiliyetine sahip radikal türlerinin oluşumuna yol açarlar (Pang, Abdullah *et al.* 2011; Weng, Lin *et al.* 2013; Acisli, Khataee *et al.* 2017; Acisli, Khataee *et al.* 2017; Dindarsafa, Khataee *et al.* 2017).



Sono-Fenton reaksiyonlarında aktif bir oksitleyici tür olarak hidroksil radikallerinin ana rolünü doğrulamak için ortama bir hidroksil radikali inhibitörü olan KI ilave edildi (Expósito *et al.* 2017). KI ilavesiyle BV10 giderim etkinliği %75,94' ten %34,32'ye ciddi anlamda düşüş gösterdi. Ultrasonik radyasyonla hidroksil radikallerinin yanı sıra, az miktarlarda  $H^+$ ,  $HO_2$  radikalleri de meydana gelir, fakat bu oksitleyici radikal türleri KI ile inhibe edilmezler. Bu sonuç heterojen sono Fenton prosesinin baskın bir şekilde hidroksil radikalleriyle yürütüldüğünü ve diğer radikallerin rolünün daha az olduğu düşüncesini destekler (Expósito *et al.* 2017). Bir başka bakış açısı olarak katalizörün 9,0 civarında belirlenmiş sıfır yük noktası dikkate alındığında (Acisli *et al.* 2017), pH 3'te katalizör yüzeyi pozitif yüklüdür ve bu pH' da negatif yüklü  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $F^-$  ve  $I^-$  iyonları katalizör yüzeyinde adsoplanarak aktif merkezleri işgal ederler. Bunun sonucunda boya moleküllerinin katalizör yüzeyindeki adsorpsiyonu azaldığından

giderim etkinliği de azalır (Acisli *et al.* 2017). Bu sonuçlar BV10 moleküllerinin katalizör yüzeyine adsorpsiyonunun heterojen sono-Fenton proseslerinin ilk adımı olduğunu ortaya koyar.

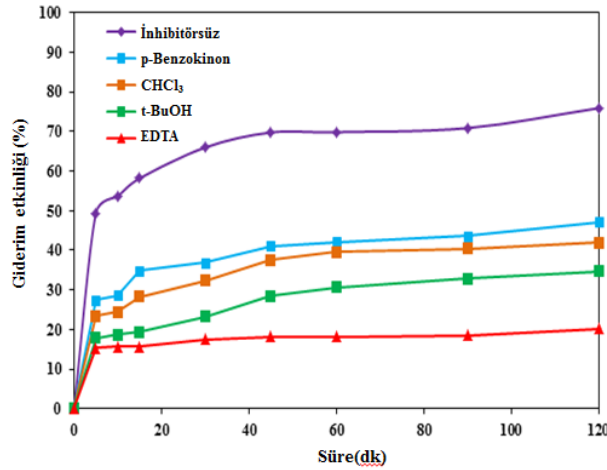


**Şekil 4.14.** BV10 giderim etkinliği üzerine inorganik inhibitör ilavesinin etkisi

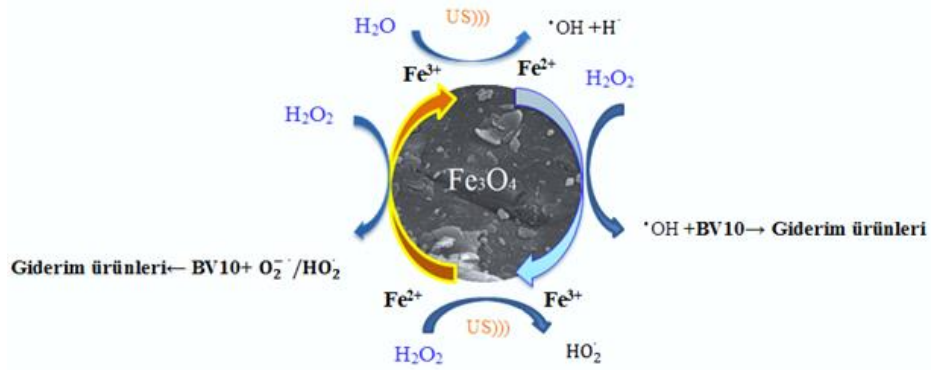
Deneyisel koşullar= pH:3, [Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>]<sub>0</sub>:1,5gL<sup>-1</sup>, [BV10]<sub>0</sub>:30mgL<sup>-1</sup>, [inhibitör]<sub>0</sub>: 30mgL<sup>-1</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]: 36 mM, Sıcaklık: 20°C ve Ultrasonik güç: 450W.

Nano boyutlu manyetit katalizörünü kullanarak sono-Fenton prosesi ile BV10 gideriminde hidroksil radikali ve O<sub>2</sub><sup>-</sup>/HO<sub>2</sub> gibi radikal türlerinin rolü p-benzokinon, CHCl<sub>3</sub>, t-BuOH ve EDTA gibi inhibitörler reaksiyon ortamına eklenerek incelendi(Hou, Wang *et al.* 2016). Şekil 4.15'den görüldüğü gibi bir O<sub>2</sub><sup>-</sup>/HO<sub>2</sub> inhibitörü olan p-benzokinon ilavesi ile BV10 giderim etkinliği %75,94'ten %47,11'e düşmüştür (Hou, Wang *et al.* 2016; Wang, Zhu *et al.* 2010). Bu sonuca dayanarak, yapılan çalışmada BV10'un bozundurulmasında O<sub>2</sub><sup>-</sup>/HO<sub>2</sub> radikallerinin katkısının olduğu tahmin edilebilir. O<sub>2</sub><sup>-</sup> radikali inhibitörü olarak etki gösteren kloroformun ilavesiyle giderim etkinliğinin %41,85'e düşmesi boya gideriminde bu radikallerin de rolü olduğunu ortaya koymaktadır (Sun *et al.* 2013). Güçlü bir hidroksil radikali olan t-BuOH ilavesi ile BV10 giderim etkinliği %34,71' e kadar dikkate değer ölçüde azaldı. Bu sonuç manyetit nano partiküllerinin sulu çözeltilerden BV10 gideriminde başlıca sorumlu olan •OH radikallerini oluşturmak için hidrojen peroksiti katalizlediğini açıkça ortaya koymaktadır (Huang *et al.* 2012). Sono Fenton proseslerinde •OH radikallerinin ana

oksidatif tür olduğu,  $\cdot\text{OH}$  radikali inhibitörü olan  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$  ilavesiyle doğrulanmıştır (Huang *et al.* 2012). Bu sonuçlar, her ne kadar da nano boyutlu manyetit beraberliğindeki katalitik reaksiyonda  $\cdot\text{OH}$  ve  $\text{O}_2^{\cdot-}/\text{HO}_2^{\cdot}$  radikalleri meydana gelse, heterojen sono-Fenton prosesiyle BV10 bozunumu için  $\cdot\text{OH}$  radikallerinin baskın oksidatif tür olduğunu,  $\text{O}_2^{\cdot-}/\text{HO}_2^{\cdot}$  radikallerinin bunun arkasından geldiği gerçeğini ortaya çıkarmaktadır. Wang ve grubu (Wang *et al.* 2010),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  manyetit nanopartiküllerini katalizör olarak kullanarak sono-Fenton prosesiyle RhB giderimini inceledikleri bir çalışmada, bu çalışmadakinin aksine olarak  $\text{O}_2^{\cdot-}/\text{HO}_2^{\cdot}$  radikallerinin RhB bozunmasında ağırlıklı role sahip olduğunu ortaya koydular.



**Şekil 4.15.** BV10 giderim etkinliği üzerine organik inhibitör ilavesinin etkisi. Deneysel koşullar= $\text{pH}:3, [\text{Fe}_3\text{O}_4]_0:1,5\text{gL}^{-1}, [\text{BV10}]_0:30\text{mgL}^{-1}, [\text{inhibitör}]_0:30\text{mgL}^{-1}, [\text{H}_2\text{O}_2]: 36 \text{ mM},$  Sıcaklık:  $20^\circ\text{C}$  ve Ultrasonik güç:  $450\text{W}$



**Şekil 4.16.** Modifiye manyetit katalizörü beraberliğinde heterojen sono-Fenton prosesi ile BV10 bozunumu için önerilen mekanizmanın şematik gösterimi.

Yukarıdaki tartışmalara dayanarak, Şekil 4.16’da nano boyutlu manyetit katalizli heterojen sono-Fenton prosesi ile BV10 giderimi için önerilen mekanizma şematize edilmiştir. pH 3’te çözünen demir konsantrasyonu dikkate alındığında manyetit nanopartiküllerinin katalizör olarak kullanılarak sono-Fenton prosesiyle BV10 gideriminin gerçekleştirildiği bu çalışmada, prosenin ağırlıklı olarak heterojen sono-Fenton prosesi üzerinden gerçekleştiği, homojen Fenton prosesinin katkısının ihmal edilebilir düzeyde olduğu söylenebilir.

Nano boyutlu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kullanarak gerçekleştirilen heterojen Fenton prosesinde yüksek reaktivitedeki hidroksil radikalleri katalizör yüzeyine adsorplanmış hidrojen peroksitin Fe<sup>2+</sup> tarafından parçalanmasıyla oluşur (4.6 reaksiyonu) (Hou *et al.* 2016; Sun *et al.* 2013; Weng *et al.* 2013; ElShafei *et al.* 2014). Fe<sup>3+</sup> ün Fe<sup>2+</sup> ye dönüşümü, 4.8 ve 4.9 reaksiyonlarına göre, ultrasonla HO<sub>2</sub> radikallerinin oluşumuyla hızlandırılır (Wang *et al.* 2010; ElShafei *et al.* 2014). Oluşan hidroksil radikalleri çözeltiye difüzenmeden katalizör yüzeyinde adsorplanmış BV10 molekülleriyle parçalanma ürünlerini oluşturmak için reaksiyon verir. Hidroksil radikallerinin reaksiyona girme hızı difüzenme hızından daha yüksek olduğundan öncelikli olarak reaksiyon gerçekleşir (Sun *et al.* 2013; Sun and LemLey 2011). Ultrasonik radyasyon etkisiyle kavitasyon prosesinin bir sonucu olarak hidroksil radikallerinin yanısıra bölgesel sıcak noktalarda oluşur (Acisli *et al.* 2017). Ortaya çıkan sıcaklık farkı, moleküllerin mobilitelerini arttırarak hem boya moleküllerinin hem de serbest <sup>•</sup>OH ve diğer radikallerin yüzeye



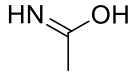
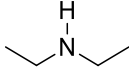
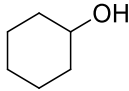
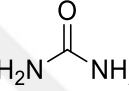
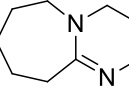
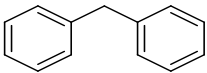
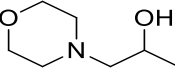
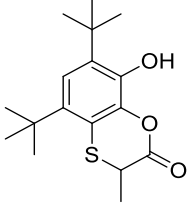
doğru gitme eğilimlerinin artmasına yol açar. Buna bağlı olarak bu moleküllerin yüzeydeki adsorpsiyonları da artar (Pang *et al.* 2011). Sıcaklığın desorpsiyon üzerine pozitif etkisi olmakla birlikte yüzeyde adsorplanmış boya molekülleri hidroksil radikalleri ile çok hızlı bir şekilde reaksiyon vererek tüketilirler.

Elde edilen tüm deneysel sonuçlara dayanarak nano boyutlu manyetit katalizörü ve hidrojen peroksit beraberliğinde asidik şartlarda ultrason ve heterojen Fenton proseslerinin birleştirilmesinin oksidatif radikal türlerinin oluşumunda iyileşmeye yol açtığı sonucu çıkarılabilir. Sono-Fenton prosesinde hidroksil radikallerinin yanısıra  $O_2^- / HO_2$  radikalleri oluşmada hidroksil radikalleri diğer radikallere baskın türlerdir. Bu sonuca radikal inhibitörlerinin etkisiyle ulaşılmıştır. Son olarak katalizör yüzeyindeki BV10 gideriminin heterojen sono-Fenton prosesiyle gerçekleştiği söylenebilir.

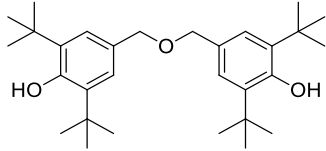
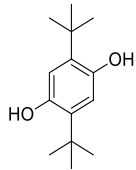
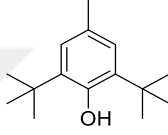
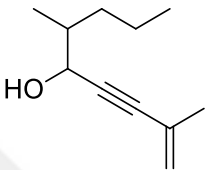
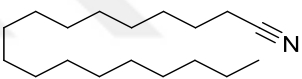
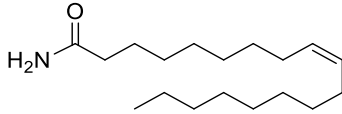
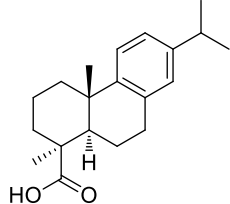
#### **4.3. GC-MS analiz yöntemiyle parçalanma ara ürünlerinin analizi**

Optimum şartlar altında 15 dakika içinde gerçekleşen sono-Fenton prosesi ile BV10 degradasyonu sırasında oluşan reaksiyon ara ürünlerini tespit etmek için GC-Mass analiz metodu kullanıldı. Elde edilen yaygın pikler ticari standartlarla karşılaştırılarak seçildi. Bulunan sonuçlar kütle spektrumundaki fragment iyonlarıyla yorumlandı ve oluşan ara ürünler piklerin alıkonma süreleri ile birlikte Çizelge 4.5’de verildi. Kütle spektrumlarının yüksek uygun faktörü ile 15 ara ürün başarıyla tespit edildi.

**Çizelge 4.5.** 15 dakikalık sono-Fenton prosesi sonucunda BV10'un GC-Mass analiz yöntemiyle tanımlanmış bazı ara ürünleri.

No.	Bileşik	t <sub>R</sub> (dk)	Ana fragmanları (m/z) (%)	Yapı
1 <sup>a</sup>	Asetimidik asit	4.212	75.00(100%), 147.00(99.10%), 116.00(76.10%), 73.00(69.10%), 148.00(21.00%)	
2 <sup>b</sup>	Dietilamin	5.941	73.00(100.00%), 130.00(98.90%), 75.00(30.40%), 158.00(24.20%), 59.00(18.90%)	
3 <sup>b</sup>	Sikloheksanol	6.072	75.00(100.00%), 157.00(65.80%), 73.00(60.50%), 129.00(56.70%), 172.00(16.20%)	
4 <sup>a</sup>	Karbonik diamid	8.753	147.00(100.00%), 189.00(66.00%), 299.00(51.20%), 73.00(37.60%), 148.00(20.30%)	
5	2,3,4,6,7,8,9,10- oktahidropiromido [1,2- a]azefin	10.982	151.00(100.00%), 152.00(93.30%), 123.00(70.40%), 96.00(56.10%), 137.00(50.40%)	
6	Difenilmetan	11.075	167.00(100.00%), 168.00(95.10%), 165.00(40.70%), 152.00(30.30%), 153.00(24.30%)	
7 <sup>c</sup>	1- morfolinopropan-2-ol	11.312	100.00(100.00%), 72.00(53.00%), 73.00(29.10%), 75.00(13.40%), 70.00(11.30%)	
8	5,7-di-tert-butil-8-hidroksil- 3- metilbenzo[b][1,4]oksathiin- 2(3H)-one	11.997	73.00(100.00%), 293.00(68.40%), 75.00(45.30%), 251.00(44.70%), 237.00(43.80%)	

Çizelge 4.5. (devam)

9	4,4'-(oksibis(metilen))bis(2,6-di-tert-butilfenol)	12.432	57.00(100.00%), 163.00(81.60%), 119.00(19.90%), 219.00(17.30%), 73.00(15.30%)	
10 <sup>b</sup>	2,5-di-tert-butilbenzen-1,4-diol	14.344	73.00(100.00%), 279.00(54.10%), 294.00(47.20%), 151.00(34.10%), 75.00(29.20%)	
11 <sup>b</sup>	2,6-di-tert-butil-4-metilfenol	14.568	73.00(100%), 277.00(64.10%), 292.00(28.90%), 57.00(20.80%), 75.00(17.00%)	
12 <sup>b</sup>	2,6-dimetilnon-1-en-3-yn-5-ol	19.663	167.00(100.00%), 73.00(41.50%), 75.00(12.80%), 168.00(10.60%), 169.00(9.60%)	
13	Asetonitril	20.775	55.00(100.00%), 41.00(84.70%), 69.00(69.70%), 122.00(63.90%), 136.00(51.90%)	
14	Oleamid	26.869	55.00(100.00%), 72.00(70.50%), 55.00(39.70%), 41.00(33.30%), 43.00(27.10%)	
15 <sup>b</sup>	Dehidrobiyetik asit	27.617	239.00(100.00%), 73.00(32.70%), 240.00(20.20%), 75.00(13.50%), 173.00(10.40%)	

a Bis trimetilsilil türevine karşılık gelen değer.

b Trimetilsilil türevine karşılık gelen değer

## 5. SONUÇ

Bu çalışmada, boya olarak yaygın şekilde kullanılması nedeniyle Basic Violet 10(BV10) hedef kirletici olarak seçilmiştir. BV10'un sulu çözeltilerden sono-Fenton prosesiyle giderimi sistematik olarak incelenmiştir. Çalışmada katalizör olarak Karakaya mineral Co.'dan temin edilen manyetit minerali kullanılmıştır. Laboratuvara getirilen manyetit ilk kırma ve öğütme aşamasıyla mikro boyuta (mikro boyutlu manyetit), daha sonra yüksek enerjili küre tipi değirmende öğütmek (ball mill prosesi) suretiyle nano boyuta getirilmiştir. Çalışmada katalizör olarak nano boyutlu manyetit kullanılmış, bazı deneylerde sonuçları karşılaştırmak amacıyla mikro boyutlu manyetit tercih edilmiştir. Çalışma sonucunda nano boyutlu manyetit heterojen sono-Fenton prosesiyle sulu çözeltilerden boyarmadde gideriminde katalizör olarak yüksek etkinlikle kullanılabileceği ve prosesin başarılı bir şekilde uygulanabileceği ortaya koyulmuştur. Çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir.

Mikro ve nano boyutlu manyetit örnekleri X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX), Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) analiz yöntemleri ile karakterize edilmiş elde edilen sonuçlardan katalizörün öğütme sonucunda nano boyuta indirildiği, yüzey alanının arttığı ortaya koyulmuştur.

Mikro boyutlu manyetiti nano boyuta indirmek için yüksek enerjili küre tipi değirmende öğütme süresiyle katalizörün katalitik performansının değişimi değerlendirilmiş, yapılan deneylerden 6 saatlik öğütme sonucunda elde edilen nano boyutlu manyetit daha yüksek katalitik performans sergilediği görülmüş, ve tüm deneylerde 6 saat öğütülmüş nano boyutlu manyetit katalizör olarak kullanılmıştır.

pH, katalizör dozu, hidrojen peroksit konsantrasyonu, ultrasonik güç ve başlangıç BV10 konsantrasyonunu içeren deneysel parametrelerin BV10 giderim etkinliğine etkisi araştırıldı. BV10 giderim etkinliği için optimum koşullar, pH değeri 3, katalizör dozu

1,5 g L<sup>-1</sup>, hidrojen peroksit konsantrasyonu 36 mM, ultrasonik güç 450 W ve başlangıç BV10 konsantrasyonu 30 mgL<sup>-1</sup> olarak bulundu. Optimum şartlarda yapılan deneyde 120 dk sonra BV10 giderim etkinliği %75,94 olarak gerçekleşti.

Sulu çözeltilerden BV10 giderimi optimum şartlarda farklı oksidasyon prosesleriyle de gerçekleştirilerek sonuçlar karşılaştırıldı. En yüksek giderim etkinliği nano boyutlu manyetit/US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sisteminde elde edildi. Bu sonuçla, heterojen Fenton ve ultrason proseslerinin bir araya getirilmesiyle ortaya çıkan sinerjik etkinin giderim etkinliği üzerine yapmış olduğu pozitif etki ortaya koyuldu. Giderim etkinliği uygulanan prosesler bakımından nano boyutlu manyetit/US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > nano boyutlu manyetit/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > mikro boyutlu manyetit/US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > nano boyutlu manyetit/US > US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > US > H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > nano boyutlu manyetit (adsorpsiyon) sırasına göre azaldı.

BV10 giderimi üzerine pH etkisinin incelendiği deneylerden pH 3'te en yüksek BV10 giderimi elde edilmiş, ve tüm deneyler bu pH'ta gerçekleştirilmiştir. pH 3'te çözünen demir konsantrasyonu ICP/MS yöntemiyle belirlenmiş, 1 mg L<sup>-1</sup> 'nin altında bulunan çözünmüş demir konsantrasyonu(0,284 mgL<sup>-1</sup>) dikkate alındığında, nano boyutlu manyetit katalizörüyle sulu çözeltilerden BV10 gideriminin homojen değil, heterojen Fenton prosesi üzerinden gerçekleştiği ortaya konulmuştur.

Reaksiyon ortamına BV10/tuz oranı 1:1 olacak şekilde Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaF, NaI, CHCl<sub>3</sub>, t-BuOH ve EDTA inorganik ve organik inhibitörlerinin eklenmesiyle BV10 giderim etkinliğinin azaldığı görülmüştür.

pH 3'te çözünmüş demir konsantrasyonu ve inorganik ve organik tuzların ilavesiyle elde edilen sonuçlardan, nano boyutlu manyetit katalizörünü kullanarak sono-Fenton prosesiyle sulu çözeltilerden BV10 gideriminin heterojen Fenton prosesi üzerinden gerçekleştiği ve hidroksil radikallerinin BV10 gideriminde ağırlıklı olarak rol oynamakla beraber O<sub>2</sub><sup>-</sup>/HO<sub>2</sub> radikallerinin de BV10 gideriminde kısmen katkılarına olduğu ortaya konulmuştur.

15 dakikalık heterojen Fenton prosesi sonucunda oluşan BV10 bozunma ara ürünleri GC-MS analitik yöntemiyle analiz edilmiş ve 15 ara ürün tanımlanmıştır. GC-MS analiz sonuçlarından, sulu çözeltideki BV10 moleküllerinin heterojen Fenton prosesiyle etkin bir şekilde giderildiği doğrulanmış ve bu ileri oksidasyon prosesiyle BV10 'un zararsız ürünler olan karbondioksit ve suya dönüşebileceği anlaşılmıştır.

Çalışmada katalizör olarak seçilen manyetik özellikteki nano boyutlu manyetit ( $Fe_3O_4$ ), manyetik olarak sulu çözeltiden ayrılabilirdiğinden ve arıtma işlemlerinin genel bir sorunu olan çamur oluşumu söz konusu olmadığından, bu katalizörün, atık sulardan organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında yüksek etkinlikle kullanılacak toksik olmayan ve ucuz, uygun bir katalizör olduğu anlaşılmıştır,

Heterojen sono-Fenton prosesiyle sulu çözeltilerden boyaların giderimi için yapılan bu çalışmadan elde edilen sonuçlardan; boya gideriminin, geleneksel arıtma yöntemlerinin uygulamasıyla yapılan çalışmalarda elde edilen giderim etkinliklerine göre çok daha fazla olduğu, bu nedenle bu prosesin endüstriyel atıksulardan BV10 gideriminde başarıyla uygulanabileceği ortaya koyulmuştur.

**KAYNAKLAR**

- Acisli, O., A. Khataee, R. D. C. Soltani and S. Karaca (2017). "Ultrasound-assisted Fenton process using siderite nanoparticles prepared via planetary ball milling for removal of reactive yellow 81 in aqueous phase." *Ultrasonics sonochemistry* **35**: 210-218.
- Acisli, O., A. Khataee, S. Karaca, A. Karimi and E. Dogan (2017). "Combination of ultrasonic and Fenton processes in the presence of magnetite nanostructures prepared by high energy planetary ball mill." *Ultrasonics Sonochemistry* **34**: 754-762.
- Agustina, T.E. Ang, H.M., Vareek, V.K., 2005. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, (6) 264–273
- Al-Degs, Y., M. Khraisheh, S. Allen and M. Ahmad (2000). "Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent." *Water Research* **34**(3): 927-935.
- Aleksić, M., H. Kušić, N. Koprivanac, D. Leszczynska and A. L. Božić (2010). "Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water—The application of zeolite assisted AOPs." *Desalination* **257**(1): 22-29.
- Andreozzi, R., Caprio V., Insola, A., Marotta, R., 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Cat. Today*, (53) 51–59.
- Angaji, M. T. and R. Ghiaee (2015). "Decontamination of unsymmetrical dimethylhydrazine waste water by hydrodynamic cavitation-induced advanced Fenton process." *Ultrasonics sonochemistry* **23**: 257-265.
- Armagan, B., O. Ozdemir, M. Turan and M. S. Çelik (2003). "Adsorption of negatively charged azo dyes onto surfactant-modified sepiolite." *Journal of Environmental Engineering* **129**(8): 709-715.
- Arslan-Alaton, İ. and Alaton,İ., 2007. Degradation of Xenobiotics originating from the textile preparation, dyeing, and finishing industry using ozonation and advanced oxidation, *Ecotoxicology and Environmental Safety* **68**, 98–107.
- Association, C. P. M. (1993). *Safe Handling of Pigments*, CPMA, Alexandria, VA.
- Ayad, M. M. and A. A. El-Nasr (2012). "Anionic dye (acid green 25) adsorption from water by using polyaniline nanotubes salt/silica composite." *Journal of Nanostructure in Chemistry* **3**(1): 3.
- Babu, B. R., A. K. Parande and C. A. Basha (2007). "Electrical and electronic waste: a global environmental problem." *Waste Management & Research* **25**(4): 307-318.
- Baser, I. and Y. Inanici (1990). "Dyestuff chemistry." Marmara University Pub, Istanbul.
- Beltrán, F.J., Rivas, F.J., Montero-de-Espinosa, R.2005. Iron type catalysts for the ozonation of oxalic acid in water, *Water Research*, (39) 3553–3564.
- Benzina, O., D. Daâssi, H. Zouari-Mechichi, F. Frikha, S. Woodward, L. Belbahri, S. Rodriguez-Couto and T. Mechichi (2013). "Decolorization and detoxification of two textile industry effluents by the laccase/1-hydroxybenzotriazole system." *Environmental Science and Pollution Research* **20**(8): 5177-5187.

- Bischof, H., Höfl, C., Schönweitz, C., Sigl, G., Wimmer, B. & Wabner, D., 1996. UV-activated hydrogen peroxide for ground and drinking water treatment – development of technical process. In Proc. Reg. Conf. Ozone, UV-light, AOPs Water Treatm., September 24–26, Amsterdam, Netherlands, 117–131.
- Braun, J. H., A. Baidins and R. E. Marganski (1992). "TiO<sub>2</sub> pigment technology: a review." *Progress in organic coatings* **20**(2): 105-138.
- Broadbent, A. D. (2001). *Basic principles of textile coloration*, Society of Dyers and Colorists West Yorkshire.
- Buntić, A. V., M. D. Pavlović, D. G. Antonović, S. S. Šiler-Marinković and S. I. Dimitrijević-Branković (2017). "A treatment of wastewater containing basic dyes by the use of new strain *Streptomyces microflavus* CKS6." *Journal of Cleaner Production* **148**: 347-354.
- Burkinshaw, S. M. and A. Filarowski (2016). *Physico-chemical aspects of textile coloration*, John Wiley & Sons.
- Cantürk, Z., 2007. Bor bileşiklerinin lösemi hücrelerine ve normal lenfositlere olan etkisinin hücre kültüründe ve transmission elektron mikroskobunda incelenmesi. Yüksek lisans Tezi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Carmen, Z. and S. Daniela (2012). Textile organic dyes—characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents—a critical overview. *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention-Environmental and Analytical Update*, InTech: Croatia.
- Chittka, L. and N. M. Waser (1997). "Why red flowers are not invisible to bees." *Israel Journal of Plant Sciences* **45**(2-3): 169-183.
- Chu, L., J. Wang, J. Dong, H. Liu and X. Sun (2012). "Treatment of coking wastewater by an advanced Fenton oxidation process using iron powder and hydrogen peroxide." *Chemosphere* **86**(4): 409-414.
- Cornell, R. M. and U. Schwertmann (2003). *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*, John Wiley & Sons.
- Crawford M., Personal Communication. Calgon Carbon Incorporated, Suisun City, California 1999.
- Dağcı, K., 2015. Poli(pyronin) ince filmlerin ve müstakil grafen (pyronin Y/gümüş nanopartikül elektrotların hazırlanması, karakterizasyonu ve nitritin amperometrik tayininde kullanılması. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Davis, M. T., J. Beierle, E. T. Bures, M. D. McGinley, J. Mort, J. H. Robinson, C. S. Spahr, W. Yu, R. Luethy and S. D. Patterson (2001). "Automated LC–LC–MS–MS platform using binary ion-exchange and gradient reversed-phase chromatography for improved proteomic analyses." *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications* **752**(2): 281-291.
- DeZuane, J. (1997). *Handbook of Drinking Water Quality*, Wiley.
- Diao, Z.-H., X.-R. Xu, D. Jiang, G. Li, J.-J. Liu, L.-J. Kong and L.-Z. Zuo (2017). "Enhanced catalytic degradation of ciprofloxacin with FeS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> microspheres as heterogeneous Fenton catalyst: Kinetics, reaction pathways and mechanism." *Journal of hazardous materials* **327**: 108-115.
- Dindarsafa, M., A. Khataee, B. Kaymak, B. Vahid, A. Karimi and A. Rahmani (2017). "Heterogeneous sono-Fenton-like process using martite nanocatalyst prepared



- by high energy planetary ball milling for treatment of a textile dye." *Ultrasonics sonochemistry* **34**: 389-399.
- Durmuş, M. and T. Nyokong (2008). "Photophysicochemical and fluorescence quenching studies of benzyloxyphenoxy-substituted zinc phthalocyanines." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **69**(4): 1170-1177.
- ElShafei, G. M., F. Yehia, O. Dimitry, A. Badawi and G. Eshaq (2015). "Extending the working pH of nitrobenzene degradation using ultrasonic/heterogeneous Fenton to the alkaline range via amino acid modification." *Chemosphere* **139**: 632-637.
- Expósito, A., J. Monteagudo, A. Durán and A. Fernández (2017). "Dynamic behavior of hydroxyl radical in sono-photo-Fenton mineralization of synthetic municipal wastewater effluent containing antipyrine." *Ultrasonics sonochemistry* **35**: 185-195.
- Farhadi, S., F. Siadatnasab and A. Khataee (2017). "Ultrasound-assisted degradation of organic dyes over magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ZnS core-shell nanocomposite." *Ultrasonics Sonochemistry* **37**: 298-309.
- Faria, P.C.C., Órfão, J.J.M., Pereira, M.F.M., 2008. Activated carbon catalytic ozonation of oxamic and oxalic acids *Applied Catalysis B: Environmental*, (79) 237–243.
- Fathinia, M., Khataee, A., 2015. Photocatalytic ozonation of phenazopyridine using TiO<sub>2</sub> nanoparticles coated on ceramic plates: mechanistic studies, degradation intermediates and ecotoxicological assessments, *Applied Catalysis A: General* 491,136–154.
- Fenton, H.J.H., 1894. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 65 (0), 899-910.
- Fernández, C., Soledad Larrechi, M., Pilar Callao, M., 2010. An analytical overview of processes for removing organic dyes from wastewater effluents. *Trend Anal Chem* (29) 1202–1211.
- Ferus-Comelo, M. (2002). Control of the adsorption of dyes on cotton, The University of Leeds.
- Fujishima, A., Rao, T.N. and Tryk, D.A., 2000. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1 (1), 1-21.
- Fytianos, K., G. Vasilikiotis, T. Agelidis, P. Kofos and K. Stefanidis (1985). "Color removal from dye containing effluents by treatment with manganese solid waste." *Chemosphere* **14**(5): 411-416.
- Gangani, B. J. (2006). Synthesis and Physico-Chemical Studies of 1, 1'-Substituted Phenyl Cyclohexane, Saurashtra University.
- Ghaly, A., R. Ananthashankar, M. Alhattab and V. Ramakrishnan (2014). "Production, characterization and treatment of textile effluents: a critical review." *Journal of Chemical Engineering & Process Technology* **5**(1): 1.
- Glaze, W.H., Kang, J.-W. and Chapin, D.H., 1987. The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone: Science & Engineering*, 9 (4), 335-352.
- Głowacki, E. D., G. Voss, L. Leonat, M. Irimia-Vladu, S. Bauer and N. S. Sariciftci (2012). "Indigo and Tyrian purple—from ancient natural dyes to modern organic semiconductors." *Israel Journal of Chemistry* **52**(6): 540-551.

- Gogate, P.R. and Pandit, A.B., 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, 8 (3–4), 553-597.
- Gözmen, B., B. Kayan, A. M. Gizir and A. Hesenov (2009). "Oxidative degradations of reactive blue 4 dye by different advanced oxidation methods." *Journal of Hazardous materials* **168**(1): 129-136.
- Gregory, P. (1990). *Classification of dyes by chemical structure. The Chemistry and Application of Dyes*, Springer: 17-47.
- Guinea, E., Arias, C., Cabot, P.L., Garrido, J.A., Rodríguez, R.M., Centellas, F. and Brillas, E., 2008. Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped diamond as anode and cathodically generated hydrogen peroxide. *Water Research*, 42 (1–2), 499-511.
- Gupta, V. (2009). "Application of low-cost adsorbents for dye removal—A review." *Journal of environmental management* **90**(8):2313-2342.
- Gürses, A., M. Açıkyıldız, K. Güneş and M. S. Gürses (2016). *Classification of dye and pigments. Dyes and Pigments*, Springer: 31-45.
- Gürses, A., M. Açıkyıldız, K. Güneş and M. S. Gürses (2016). *Dyes and Pigments: Their Structure and Properties. Dyes and Pigments*, Springer: 13-29.
- Hagenson, L. C. and L. Doraiswamy (1998). "Comparison of the effects of ultrasound and mechanical agitation on a reacting solid-liquid system." *Chemical Engineering Science* 53(1): 131-148.
- Han, Y.-S., R. Van der Heijden and R. Verpoorte (2001). "Biosynthesis of anthraquinones in cell cultures of the Rubiaceae." *Plant Cell, Tissue and Organ Culture* **67**(3): 201-220.
- Harichandran, G. and S. Prasad (2016). "SonoFenton degradation of an azo dye, Direct Red." *Ultrasonics sonochemistry* 29: 178-185.
- Hassan, H. and B. Hameed (2011). "Fe–clay as effective heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of Reactive Blue 4." *Chemical Engineering Journal* 171(3): 912-918.
- Hassani, A., R. D. C. Soltani, M. Kıranşan, S. Karaca, C. Karaca and A. Khataee (2016). "Ultrasound-assisted adsorption of textile dyes using modified nanoclay: central composite design optimization." *Korean Journal of Chemical Engineering* **33**(1): 178-188.
- Hossain, M. (2014). Investigation into cotton knit dyeing with reactive dyes to achieve right first time (RFT) shade.
- Hou, L., L. Wang, S. Royer and H. Zhang (2016). "Ultrasound-assisted heterogeneous Fenton-like degradation of tetracycline over a magnetite catalyst." *Journal of hazardous materials* **302**: 458-467.
- Huang, C.P., Dong, C., Tang, Z. 1993. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment.-*Waste Management*, 13, 361-377.
- Huang, R., Z. Fang, X. Yan and W. Cheng (2012). "Heterogeneous sono-Fenton catalytic degradation of bisphenol A by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles under neutral condition." *Chemical Engineering Journal* **197**: 242-249.
- Hunger, K. (2003). "Health and safety aspects." *Industrial dyes: Chemistry, properties, applications*: 625-641.

- Hussein, F. H. (2013). "Chemical properties of treated textile dyeing wastewater." *Asian Journal of Chemistry* **25**(16): 9393.
- Hyeon, T., S. S. Lee, J. Park, Y. Chung and H. B. Na (2001). "Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size-selection process." *Journal of the American Chemical Society* **123**(51): 12798-12801.
- Iqbal, M. (2008). "Textile dyes." Rehbar, Karachi.
- Jana, N. R., Y. Chen and X. Peng (2004). "Size-and shape-controlled magnetic (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) oxide nanocrystals via a simple and general approach." *Chemistry of materials* **16**(20): 3931-3935.
- Khataee, A., M. Sheydaei, A. Hassani, M. Taseidifar and S. Karaca (2015). "Sonocatalytic removal of an organic dye using TiO<sub>2</sub>/montmorillonite nanocomposite." *Ultrasonics sonochemistry* **22**: 404-411.
- Khataee, A., P. Gholami and B. Vahid (2017). "Catalytic performance of hematite nanostructures prepared by N<sub>2</sub> glow discharge plasma in heterogeneous Fenton-like process for acid red 17 degradation." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **50**: 86-95.
- Khataee, A., P. Gholami, B. Vahid and S. W. Joo (2016). "Heterogeneous sono-Fenton process using pyrite nanorods prepared by non-thermal plasma for degradation of an anthraquinone dye." *Ultrasonics sonochemistry* **32**: 357-370.
- Khataee, A., S. Gohari and M. Fathinia (2016). "Modification of magnetite ore as heterogeneous nanocatalyst for degradation of three textile dyes: Simultaneous determination using MCR-ALS, process optimization and intermediate identification." *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **65**: 172-184.
- Khataee, A., S. Saadi, B. Vahid, S. W. Joo and B.-K. Min (2016). "Sonocatalytic degradation of Acid Blue 92 using sonochemically prepared samarium doped zinc oxide nanostructures." *Ultrasonics sonochemistry* **29**: 27-38.
- Khataee, A.R., Kasiri, M.B. 2010. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes, Review Article, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 328 (1–2), 8-26. Khataee, A.R., Kasiri, M.B. 2010. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes, Review Article, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 328 (1–2), 8-26.
- Kochany, J., Bolton, J.R. 1992. Mechanism of photodegradation of aqueous organic pollutants. 2. Measurement of the primary rate constants for reaction of •OH radicals with benzene and some halobenzenes using an EPR spin-trapping method following the photolysis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. – *Environmental Science and Technology*, vol 26, p 262-265.
- Langevin, D. (1992). "Micelles and microemulsions." *Annual Review of Physical Chemistry* **43**(1): 341-369.
- Laurent, S., D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst and R. N. Muller (2008). "Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications." *Chemical reviews* **108**(6): 2064-2110.

- Lee, K., C. Sorensen, K. Klabunde and G. Hadjipanayis (1992). "Synthesis and characterization of stable colloidal Fe/sub 3/O/sub 4/particles in water-in-oil microemulsions." *IEEE transactions on magnetics* **28**(5): 3180-3182.
- Legrini, O., Oliveros, E. and Braun, A. M., 1993. Photochemical Processes for Water Treatment, *Chem. Rev.*, 93, 671-698.
- Li, X., X. Jin, N. Zhao, I. Angelidaki and Y. Zhang (2017). "Novel bio-electro-Fenton technology for azo dye wastewater treatment using microbial reverse-electrodialysis electrolysis cell." *Bioresource technology* **228**: 322-329.
- Li, Y., M. Afzaal and P. O'Brien (2006). "The synthesis of amine-capped magnetic (Fe, Mn, Co, Ni) oxide nanocrystals and their surface modification for aqueous dispersibility." *Journal of Materials Chemistry* **16**(22): 2175-2180.
- Litter, M.I., 1999. Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, 23 (2-3), 89-114.
- Litter, M.I., 2005. Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. *Environmental Photochemistry Part II* ed., Ed: P. Boule, D.W. Bahnemann and P.K.J. Robertson. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 325-366.
- Luna, M.D.G., Veciana, M.L., Su, C.-C. and Lu, M.-C., 2012. Acetaminophen degradation by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using a double cathode electrochemical cell. *Journal of Hazardous Materials*, 217-218, 200-207.
- Ma, Ying-Shih, 2012. Short review: Current trends and future challenges in the application of sono-Fenton oxidation for wastewater treatment, *Sustain. Environ. Res.*, 22(5), 271-278.
- Marsden, R. (1982). The synthesis and examination of Azo dyes derived from novel couplers, University of Leeds.
- Massart, R. and V. Cabuil (1987). "Effect of some parameters on the formation of colloidal magnetite in alkaline-medium-yield and particle-size control." *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique* 84(7-8): 967-973.
- Maurice, D. R. and T. Courtney (1990). "The physics of mechanical alloying: a first report." *Metallurgical Transactions A* 21(1): 289-303.
- Mota, A. L. N., Albuquerque, L. F., Beltrame L. T. C., Chiavone-Filho, O., Machulek Jr., Nascimento C.A.O., 2008. Advanced oxidation processes and their application in the petroleum industry: a review. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*. 2, (3)122-142.
- Munoz, M., P. Garcia-Muñoz, G. Pliego, Z. M. de Pedro, J. A. Zazo, J. A. Casas and J. J. Rodriguez (2016). "Application of intensified Fenton oxidation to the treatment of hospital wastewater: Kinetics, ecotoxicity and disinfection." *Journal of Environmental Chemical Engineering* **4**(4): 4107-4112.
- Munter, R., 2001. Advanced Oxidation Processes – Current Status and Prospects, *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, 50, 2, 59-80.
- Muthuvel, I. and Swaminathan, M., 2007. Photoassisted Fenton mineralisation of Acid Violet 7 by heterogeneous Fe(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Catalysis Communications*, (8) 981-986.
- Nawrocki, J., Hordem, B.K., 2010. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation, *Applied Catalysis B: Environmental* 1-2 (99) 27-42.
- Nemykin, V. N. and E. A. Lukyanets (2010). "Synthesis of substituted phthalocyanines." *Arkivoc* **1**: 136-208.

- Neyens, E. and Baeyens, J., 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98 (1–3), 33-50.
- Nguyen, T. A. and R.-S. Juang (2013). "Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: A review." *Chemical engineering journal* **219**: 109-117.
- Nidheesh, P.V., Gandhimathi, R., Ramesh, S.T., 2013. Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review, *Environ Sci. Pollut. Res.* (20) 2099–2132.
- Øllgaard, H., L. Frost, J. Galster and O. C. Hansen (1998). "Survey of azo-colorants in Denmark." Consumption, use, health and environmental aspects Miljøprojekt(509).
- Öznülür, T., 2007. Yeni bir elektrokimyasal kodepozisyon yöntemi ile Au (111) elektrodu üzerinde PbS, PbSe ve PbTe ince filmlerin sentezi ve karakterizasyonu. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Pang, Y. L., A. Z. Abdullah and S. Bhatia (2011). "Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater." *Desalination* **277**(1): 1-14.
- Papoutsakis, S., Z. Afshari, S. Malato and C. Pulgarin (2015). "Elimination of the iodinated contrast agent iohexol in water, wastewater and urine matrices by application of photo-Fenton and ultrasound advanced oxidation processes." *Journal of Environmental Chemical Engineering* **3**(3): 2002-2009.
- Park, J., C. Rene and M. Srinivasarao (2002). "Study of dye diffusion in nylon 66 fibers: fluorescence recovery after photobleaching." *Georgia Institute of Technology, National Textile Center Annual Report*.
- Pasternak, M., W. Xu, G. K. Rozenberg, R. Taylor and R. Jeanloz (2003). "Pressure-induced coordination crossover in magnetite; the breakdown of the Verwey–Mott localization hypothesis." *Journal of magnetism and magnetic materials* **265**(2): L107-L112.
- Paul, B. K. and S. P. Moulik (2001). "Uses and applications of microemulsions." *CURRENT SCIENCE-BANGALORE*- 80(8): 990-1001.
- Payne, H. F. (1961). "Organic coating technology. II. Pigments and pigmented coatings."
- Pepling, M., P. Howard and P. Durkin (1997). *Use and Assessment of Marker Dyes Used With Herbicides*, Syracuse Environmental Research Associates, New York.
- Pereira, L. and M. Alves (2012). *Dyes—environmental impact and remediation. Environmental protection strategies for sustainable development*, Springer: 111-162.
- Piera, E., Calpe, J.C., Brillas, E., Domènech, X., Peral, J., 2000. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalyzed ozonation: TiO<sub>2</sub>/UVA/O<sub>3</sub> and Fe(II)/UVA/O<sub>3</sub> systems, *Applied Catalysis B: Environmental*, (27) 169–177.
- Pines, D.S., Reckhow, D.A., 2003. Solid Phase Catalytic Ozonation Process for the Destruction of a Model Pollutant, *Ozone: Science and Engineering*, (25), 25–39.
- Pulicharla, R., S. K. Brar, T. Rouissi, S. Auger, P. Drogui, M. Verma and R. Y. Surampalli (2017). "Degradation of chlortetracycline in wastewater sludge by ultrasonication, Fenton oxidation, and ferro-sonication." *Ultrasonics sonochemistry* **34**: 332-342.

- Puvaneswari, N., J. Muthukrishnan and P. Gunasekaran (2006). "Toxicity assessment and microbial degradation of azo dyes."
- R. Sauleda, E. Brillas, 2001. Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with  $\text{Fe}^{2+}$  and UVA light, *Applied Catalysis B: Environmental*, (29) 135–145.
- Ratnayaka, D., M. Brandt and K. Johnson (2009). "Specialized and advanced water treatment processes." *Water Supply*: 365-423.
- Rauf, M., M. Meetani and S. Hisaindee (2011). "An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of  $\text{TiO}_2$  doped with selective transition metals." *Desalination* **276**(1): 13-27.
- Roscoe, J.M., Abbatt, J.P.D., 2005. Diffuse Reflectance FTIR Study of the Interaction of Alumina Surfaces with Ozone and Water, *Journal of Physical Chemistry A*, (109) 9028–9034.
- Rothon, R. (2012). *Pigment and nanopigment dispersion technologies*, ISmithers Rapra Pub.
- Şahin, S., S. Altun, A. Altındal and Z. Odabaş (2015). "Synthesis of novel azo-bridged phthalocyanines and their toluene vapour sensing properties." *Sensors and Actuators B: Chemical* **206**: 601-608.
- Saltmiras, D. A. and A. T. LemLey (2002). "Atrazine degradation by anodic Fenton treatment." *Water research* 36(20): 5113-5119.
- Samia, A. C., K. Hyzer, J. A. Schlueter, C.-J. Qin, J. S. Jiang, S. D. Bader and X.-M. Lin (2005). "Ligand effect on the growth and the digestion of Co nanocrystals." *Journal of the American Chemical Society* **127**(12): 4126-4127.
- Saranraj, P. (2013). "Bacterial biodegradation and decolourization of toxic textile azo dyes." *African Journal of Microbiology Research* **7**(30): 3885-3890.
- Schaffer, G. and J. Forrester (1997). "The influence of collision energy and strain accumulation on the kinetics of mechanical alloying." *Journal of materials science* 32(12): 3157-3162.
- Schaffer, G. and P. McCormick (1992). "On the kinetics of mechanical alloying." *Metallurgical and Materials Transactions A* 23(4): 1285-1290.
- Schwarzer, H.-C. and W. Peukert (2004). "Tailoring particle size through nanoparticle precipitation." *Chemical Engineering Communications* 191(4): 580-606.
- Sena, S., R. Lindley, H. Blythe, C. Sauer, M. Al-Kafarji and G. Gehring (1997). "Investigation of magnetite thin films produced by pulsed laser deposition." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **176**(2-3): 111-126.
- Shaikh, M. A. (2009). "Environmental issues related with textile sector." *Pakistan Textile Journal* **10**: 36-40.
- Sharma, S., Ruparelia J.P., and Patel, M. L., 2011. A general review on Advanced Oxidation Processes for waste water treatment, Institute Of Technology, Nirma University, Ahmedabad – 382 481, 08-10.
- Shenoy, A., N. Ahsan and M. Shakeel "Wastewater Pollution from Textile Industry and its Control." Shore, J. (1995). *Cellulosics dyeing*, Society of Dyers and Colourists.
- Shiying, Y., W. Ping, Y. Xin, W. Guang, W. Zhang and S. Liang (2009). "A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater: Microwave-activated persulfate oxidation." *Journal of Environmental Sciences* **21**(9): 1175-1180.

- Siddique, M., R. Farooq and G. J. Price (2014). "Synergistic effects of combining ultrasound with the Fenton process in the degradation of Reactive Blue 19." *Ultrasonics sonochemistry* **21**(3): 1206-1212.
- Sirés, I., Arias, C., Cabot, P.L., Centellas, F., Garrido, J.A., Rodríguez, R.M. and Brillas, E., 2007. Degradation of clofibrac acid in acidic aqueous medium by electro-Fenton and photoelectro-Fenton. *Chemosphere*, 66 (9), 1660-1669.
- Sirés, I., Garrido, J.A., Rodríguez, R.M., Cabot, P.L., Centellas, F., Arias, C. and Brillas, E., 2006. Electrochemical Degradation of Paracetamol from Water by Catalytic Action of  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and UVA Light on Electrogenerated Hydrogen Peroxide. *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (1), D1-D9.
- Sirés, I., N. Oturan and M. A. Oturan (2010). "Electrochemical degradation of  $\beta$ -blockers. Studies on single and multicomponent synthetic aqueous solutions." *Water research* **44**(10): 3109-3120.
- Sirés, I., Oturan, N. and Oturan, M.A., 2010. Electrochemical degradation of  $\beta$ -blockers. Studies on single and multicomponent synthetic aqueous solutions. *Water Research*, 44 (10), 3109-3120.
- Skoog, D., A., Holler, F., J. and Nieman, T., A., 1998. Principles of Instrumental Analysis. Ed. Harbor Drive, part IV, Orlando Florida.
- Stahelin, J. and Hoignè, J., 1985. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reaction, *Environmental Science and Technology* 19, 1206-1213.
- Sun, S. and H. Zeng (2002). "Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles." *Journal of the American Chemical Society* 124(28): 8204-8205.
- Sun, S.-P., X. Zeng and A. T. Lemley (2013). "Nano-magnetite catalyzed heterogeneous Fenton-like degradation of emerging contaminants carbamazepine and ibuprofen in aqueous suspensions and montmorillonite clay slurries at neutral pH." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **371**: 94-103.
- Sundström, D. W., Weir, B. A., Barber, T. A. & Klei, H. E., 1990, Purification and disinfection of water by UV light and hydrogen peroxide. In Proc. Symp. AOPs. June 4–5, Toronto, Canada, Session 2, 55–65.
- Tahir, M., Amin, N.S., 2013. Photocatalytic reduction of carbon dioxide with water vapors over montmorillonite modified  $\text{TiO}_2$  nanocomposites, *Applied Catalysis B: Environmental*, 142–143, 512-522.
- Tanhaei, B., Ayati, A., Lahtinen, M., Sillanpää, M., 2015. Preparation and characterization of a novel chitosan/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /magnetite nanoparticles composite adsorbent for kinetic, thermodynamic and isotherm studies of Methyl Orange adsorption, *Chemical Engineering Journal*, 259, 1-10.
- Tapley, K. and Q. Fan (2005). "Chemical analysis of colorants." *Chemical testing of textiles*: 270.
- Taseidifar, M., A. Khataee, B. Vahid, S. Khorram and S. W. Joo (2015). "Production of nanocatalyst from natural magnetite by glow discharge plasma for enhanced catalytic ozonation of an oxazine dye in aqueous solution." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 404: 218-226.
- Tchobanoglous, G. and F. L. Burton (1991). "Wastewater engineering." *Management* **7**: 1-4.

- Thimiopoulos, A., A. Vogiatzi, E. Simandiras, G. Mousdis and N. Psaroudakis (2014). "Synthesis, characterization and theoretical studies of novel phthalocyanine complexes." *Inorganica Chimica Acta* **412**: 121-127.
- Türeli, G., 2008. Azo boyar maddenin ve azo boyar madde üretim atıksularının fenton benzeri ve foto-fenton-benzeri ileri oksidasyon prosesleri ile arıtımı, B.Sc. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- ÜNLÜ, M. (2008). Indigo dyeing wastewater treatment by the membrane based filtration process, MIDDLE EAST TECHNICAL UNIVERSITY.
- Van Aken, P., Van den Broeck, R., Degève, J., Dewil, R., 2015. The effect of ozonation on the toxicity and biodegradability of 2,4-dichlorophenol-containing wastewater, *Chemical Engineering Journal* **280**, 728–736.
- Wang, N., L. Zhu, D. Wang, M. Wang, Z. Lin and H. Tang (2010). "Sono-assisted preparation of highly-efficient peroxidase-like Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles for catalytic removal of organic pollutants with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>." *Ultrasonics Sonochemistry* **17**(3): 526-533.
- Wang, S., 2008. A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. *Dyes and Pigments*, **76** (3), 714-720.
- Weng, C.-H., Y.-T. Lin, C.-K. Chang and N. Liu (2013). "Decolourization of direct blue 15 by Fenton/ultrasonic process using a zero-valent iron aggregate catalyst." *Ultrasonics sonochemistry* **20**(3): 970-977.
- Wiley, J., 1971. *Encyclopedia of Polymer science and Technology*. vol.15, 79-509, New York
- Xie, P., Y. Guo, Y. Chen, Z. Wang, R. Shang, S. Wang, J. Ding, Y. Wan, W. Jiang and J. Ma (2017). "Application of a novel advanced oxidation process using sulfite and zero-valent iron in treatment of organic pollutants." *Chemical Engineering Journal* **314**: 240-248.
- Yoo, T.-S. and S. Lafortune (2000). A general architecture for decentralized supervisory control of discrete-event systems. *Discrete Event Systems*, Springer: 111-118.
- Zhang, H., J. Zhang, C. Zhang, F. Liu and D. Zhang (2009). "Degradation of CI Acid Orange 7 by the advanced Fenton process in combination with ultrasonic irradiation." *Ultrasonics sonochemistry* **16**(3): 325-330.
- Zhang, T., Li, C., Ma, J., Tian, H., Qiang, Z., 2008. Surface hydroxyl groups of synthetic  $\alpha$ -FeOOH in promoting OH generation from aqueous ozone: Property and activity



## ÖZGEÇMİŞ

Canan KARACA 10.05.1988 yılında Erzurum'un Horasan ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Horasan Kurtuluş İlkokulunda başlayıp Horasan Fatih ilköğretim okulunda bitirdi. Lise öğrenimini Horasan Anadolu lisesinde tamamladı. 2009 yılında kazandığı Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2014 yılında mezun oldu ve aynı yıl Atatürk üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizikokimya Bilim Dalında başladığı yüksek lisansını "Manyetit Nanopartiküller Kullanılarak Sono-Fenton Prosesiyle Sulu Çözeltilerden Boya Giderimi" çalışmasıyla Temmuz 2017 tarihinde tamamladı. SCI indeksine giren dergilerde 2 adet makalesi, 1 konferans katılımı ve 1 adet BAP projesi bulunmaktadır.

### **Yayın Listesi:**

Hassani, A., A. Khataee, S. Karaca, C. Karaca and P. Gholami (2017). "Sonocatalytic degradation of ciprofloxacin using synthesized TiO<sub>2</sub> nanoparticles on montmorillonite." Ultrasonics sonochemistry **35**: 251-262.

Hassani, A., R. D. C. Soltani, M. Kıranşan, S. Karaca, C. Karaca and A. Khataee (2016). "Ultrasound-assisted adsorption of textile dyes using modified nanoclay: central composite design optimization." Korean Journal of Chemical Engineering **33**(1): 178-188.