

T.C.
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI



**FOTOKİMYASAL İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ VE SOL-
JEL YÖNTEMİYLE SENTEZLENEN FOTOKATALİZÖR İLE
AZO BOYAR MADDE GİDERİMİ**

KÜBRA ÇOBANOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DR. ÖĞR. ÜYESİ NEJDET DEĞERMENCİ

OCAK - 2022
KASTAMONU

TEZ ONAYI

KÜBRA ÇOBANOĞLU tarafından hazırlanan “**FOTOKİMYASAL İLERİ OKSİDASYON PROSELERİ VE SOL-JEL YÖNTEMİYLE SENTEZLENEN FOTOKATALİZÖR İLE AZO BOYAR MADDE GİDERİMİ**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı **11.01.2022** tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman Dr. Öğr. Üyesi Nejdet DEĞERMENCİ
Kastamonu Üniversitesi

Jüri Üyesi Prof. Dr. Ergün YILDIZ
Atatürk Üniversitesi

Jüri Üyesi Dr. Öğr. Üyesi Gökçe Didar DEĞERMENCİ
Kastamonu Üniversitesi

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Enstitü Müdürü Prof. Dr. İzzet ŞENER

TAAHHÜTNAME

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu; ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını, bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini bildirir ve taahhüt ederim.

Kübra ÇOBANOĞLU

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FOTOKİMYASAL İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ VE SOL-JEL YÖNTEMİYLE SENTEZLENEN FOTOKATALİZÖR İLE AZO BOYAR MADDE GİDERİMİ

KÜBRA ÇOBANOĞLU

KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

DANIŞMAN: DR. ÖĞR. ÜYESİ NEJDET DEĞERMENÇİ

İleri oksidasyon prosesleri (İOP) özellikle yüksek çözünürlükleri ve düşük parçalanabilirlikleri nedeniyle tekstil endüstrisinde kullanılan reaktif azo boyaların gideriminde etkili bir seçenek olarak kullanılmaktadır. Çalışmanın ilk bölümünde UV tabanlı homojen ileri oksidasyon proseslerinden ultraviyole (UV) ışınlama, UV/hidrojen peroksit (UV/H₂O₂), UV/persülfat (UV/S₂O₈²⁻) ve UV/peroksimonosülfat (UV/HSO₅⁻) proseslerinin boyar madde giderim verimine olan etkisi araştırıldı. UV/oksidant proseslerinde oksidan konsantrasyonu, başlangıç çözelti pH'ı, başlangıç RO122 konsantrasyonu ve çözelti sıcaklığının RO122 giderimine olan etkileri araştırıldı. Sadece UV ışınlaması (254 nm) altında 120 dakika sonunda %19.5 RO122 giderimi gerçekleşti. UV/oksidan proseslerinde pH 9'da RO122 giderimi azaldı. Deneysel sonuçlar RO122 gideriminin sözde birinci derece kinetiği iyi takip ettiğini ortaya koydu. Başlangıç oksidan konsantrasyonu ile sözde birinci derece kinetik hız sabiti (k₁) arasında doğrusal bir ilişki olduğu belirlendi. UV/oksidan tabanlı üç proses içinde oksidan konsantrasyonu 50 mg/L, sıcaklık 20°C ve pH 5'te RO122 giderim verimliliği UV/H₂O₂ > UV/HSO₅⁻ > UV/S₂O₈²⁻ sırasındaydı. Herhangi bir spesifik oksidan konsantrasyonunda UV/H₂O₂ prosesi, UV/S₂O₈²⁻ ve UV/HSO₅⁻ den daha yüksek RO122 giderimi sağladı. UV/H₂O₂ prosesinde yaklaşık %95 RO122 giderimi sağlamak için 50 mg/L H₂O₂ konsantrasyonunda 90 dakika reaksiyon süresine ihtiyaç duyulurken 100, 150 ve 200 mg/L H₂O₂ konsantrasyonunda sırasıyla 60 dakika, 45 dakika ve 30 dakika reaksiyon süresi gereklidir. RO122 giderim hızı, başlangıç oksidan konsantrasyonu ve sıcaklık arttıkça arttı ve başlangıç RO122 konsantrasyonu arttıkça azaldı. İkinci bölümde ise sol-jel yöntemi ile üretilen ZnO ve farklı oranlarda Zr katkılı ZnO (%10 Zr/ZnO, %5 Zr/ZnO, %2,5 Zr/ZnO, %1,25 Zr/ZnO) fotokatalizörler hazırlandı ve RO122'nin fotokatalitik giderimleri araştırıldı. 25 mg/L RO122 konsantrasyonu ve 0,6 gr fotokatalizör kullanılarak yapılan giderim çalışmasında %10 Zr katkılı ZnO fotokatalizörü en yüksek giderim hızına sahip fotokatalizör olarak belirlendi.

ANAHTAR KELİMELELER: Renk Giderimi; Reaktif Turuncu 122; İleri Oksidasyon Prosesleri; Kinetik; Fotokatalizör

Ocak 2022, 77 Sayfa

ABSTRACT

MSC THESIS

AZO DYE REMOVAL USING PHOTOCHEMICAL ADVANCED OXIDATION PROCESSES AND PHOTOCATALYSTS SYNTHESIZED BY SOL-GEL METHOD

KÜBRA ÇOBANOĞLU

KASTAMONU UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

SUPERVISOR: ASST. PROF. DR. NEJDET DEĞERMENÇİ

Advanced oxidation processes (AOP) are used as an effective option for the removal of reactive azo dyes used in the textile industry, especially due to their high solubility and low degradability. In the first part of the study, the dye removal efficiency of UV-based homogeneous advanced oxidation processes, ultraviolet (UV) irradiation, UV/hydrogen peroxide (UV/H₂O₂), UV/persulfate (UV/S₂O₈²⁻) and UV/oxymonosulfate (UV/HSO₅⁻) processes effect was investigated. The effects of oxidant concentration, initial solution pH, initial RO122 concentration and solution temperature on RO122 removal in UV/oxidant processes were investigated. 19.5% RO122 removal was achieved after 120 minutes under UV irradiation (254 nm) only. RO122 removal decreased at pH 9 in UV/oxidant processes. Experimental results revealed that RO122 removal followed pseudo-first-order kinetics well. It was determined that there was a linear relationship between the initial oxidant concentration and the pseudo-first order kinetic rate constant (k₁). For the three UV/oxidant-based processes, the oxidant concentration was 50 mg/L, the RO122 removal efficiency at 20°C and pH 5 in the order UV/H₂O₂ > UV/HSO₅⁻ > UV/S₂O₈²⁻. At any specific oxidant concentration, the UV/H₂O₂ process had higher RO122 removal than UV/S₂O₈²⁻ and UV/HSO₅⁻. While the UV/H₂O₂ process required 90 minutes reaction duration at 50 mg/L H₂O₂ concentration to provide 95% RO122 removal, it required 60 minutes, 45 minutes and 30 minutes reaction duration at 100, 150 and 200 mg/L H₂O₂ concentrations, respectively. RO122 removal rate increased with increasing initial oxidant concentration and temperature, and decreased with increasing initial RO122 concentration. In the second part, ZnO produced by sol-gel method and Zr doped ZnO (10% Zr/ZnO, 5% Zr/ZnO, 2.5% Zr/ZnO, 1.25% Zr/ZnO) photocatalysts were prepared and photocatalytic removals of RO122 were investigated. In the removal study using 25 mg/L RO122 concentration and 0.6 g photocatalyst, 10% Zr doped ZnO photocatalyst was determined as the photocatalyst with the highest removal rate.

KEYWORDS: Decolorization; Reactive Orange 122; Advanced Oxidation Processes; Kinetics; Photocatalyst

January 2022, 77 Page

TEŞEKKÜR

Lisans ve Yüksek Lisans eğitimim boyunca bana her zaman desteği ve deneyimleriyle yol gösteren değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Nejdet DEĞERMENCİ'ye ve bana her zaman manevi destekte bulunan hocam Dr. Öğr. Üyesi Gökçe Didar DEĞERMENCİ ile değerli bilgilerini benim ile paylaşan Doç. Dr. Elif AŐIKUZUN'a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımnda manevi olarak her zaman yanımda olan arkadaşım Cennet KORKMAZ'a teşekkür ederim.

En önemlisi de hayatım boyunca maddi ve manevi olarak her koşulda yanımda ve arkamda olarak hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan canım annem Canan YILANCIOĞLU ile canım babam İsmail YILANCIOĞLU'na ve son olarak da sevgili eşim Emre ÇOBANOĞLU'na teşekkür ederim.

Kübra ÇOBANOĞLU

Kastamonu, 2022

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
TEZ ONAYI	ii
TAAHHÜTNAME	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL KAVRAMLAR	3
2.1 Tekstil Endüstrisi.....	3
2.1.1 Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Karakteristiği.....	4
2.1.2 Tekstil Endüstrisi Genel Süreçleri.....	5
2.1.2.1 Haşılama	5
2.1.2.2 Yıkama ve haşıl giderme	6
2.1.2.3 Yakma.....	6
2.1.2.4 Ağartma	6
2.1.2.5 Mersevizasyon.....	7
2.1.2.6 Boyama	7
2.1.2.7 Apreleme.....	8
2.1.3 Tekstil Endüstrisinin Sınıflandırılması.....	8
2.1.4 Boyarmaddeler	8
2.1.5 Boyar Maddelerin Türleri.....	9
2.1.5.1 Azo boyarmaddeler.....	9
2.1.5.2 Boyarmaddelerin sınıflandırılması ve tanımı.....	10
2.1.5.2.1 Asit boyarmaddeler.....	10
2.1.5.2.2 Bazik boyarmaddeler	10
2.1.5.2.3 Direkt boyarmaddeler	10
2.1.5.2.4 Reaktif boyarmaddeler.....	10
2.1.5.2.5 Dispers boyarmaddeler	11
2.1.5.2.6 Vat boyarmaddeler.....	11
2.1.5.2.7 Mordant boyarmaddeler.....	11
2.1.5.2.8 Sülfür boyarmaddeler	11
2.1.5.2.9 Çözücü boyarmaddeler	11
2.1.6 Tekstil Endüstrisinde Atık Su Kaynakları.....	12
2.2 Giderim Yöntemleri	12
2.3 İleri arıtım yöntemleri	12
2.3.1 Fotokataliz Yöntemleri.....	13
2.3.1.1 Homojen ve heterojen fotokatalizörler	14
2.3.1.2 Bant teorisi – iletken, yarı iletken ve yalıtkan	15
2.3.1.3 Fotokatalitik aktiviteyi etkileyen faktörler	17
2.3.1.3.1 Işık şiddetinin etkisi.....	17
2.3.1.3.2 pH'ın etkisi	18
2.3.1.3.3 Sıcaklık	18

2.3.1.3.4	Başlangıç kirlilik konsantrasyonunun etkisi.....	19
2.3.1.3.5	Fotokatalizör miktarının etkisi.....	19
2.4	Sol-Jel İşlemi.....	20
3.	LİTERATÜR TARAMASI	23
4.	MATERYAL VE METOD	28
4.1	Kullanılan Kimyasallar ve Ekipmanlar	28
4.2	Sentetik Atık Su	29
4.3	Deneysel Prosedür.....	29
4.4	Deneysel Metod.....	30
4.4.1	Homojen Katalizör	30
4.4.2	Heterojen Katalizör	30
4.4.2.1	ZnO katalizörü'nün hazırlanması	30
4.4.2.2	Zr katkılı ZnO katalizörü'nün hazırlanması	31
4.5	Kalibrasyon Eğrisinin Hazırlanması	31
4.6	Kinetik Analiz	32
4.7	Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması	32
5.	BULGULAR	34
5.1	UV/H ₂ O ₂ sisteminde RO122'nin giderimi.....	34
5.1.1	RO122'nin H ₂ O ₂ , UV ve UV/H ₂ O ₂ ile giderilmesi.....	34
5.1.2	UV/H ₂ O ₂ sisteminde başlangıç pH değerinin etkisi.....	35
5.1.3	UV/H ₂ O ₂ sisteminde başlangıç RO122 konsantrasyonunun etkisi	37
5.1.4	UV/H ₂ O ₂ sisteminde başlangıç H ₂ O ₂ konsantrasyonunun etkisi	39
5.1.5	UV/H ₂ O ₂ sisteminde RO122'nin giderimi üzerine sıcaklığın etkisi.....	41
5.2	UV/S ₂ O ₈ ⁻² sisteminde RO122'nin giderimi	43
5.2.1	RO122'nin Sadece UV, Sadece S ₂ O ₈ ⁻² ve UV/S ₂ O ₈ ⁻² ile giderilmesi.....	43
5.2.2	UV/S ₂ O ₈ ⁻² sisteminde başlangıç pH değerinin etkisi	45
5.2.3	UV/S ₂ O ₈ ⁻² sisteminde başlangıç RO122 konsantrasyonunun etkisi	47
5.2.4	UV/S ₂ O ₈ ⁻² sisteminde başlangıç S ₂ O ₈ ⁻² konsantrasyonunun etkisi	48
5.2.5	UV/S ₂ O ₈ ⁻² sisteminde RO122'nin giderimi üzerine sıcaklığın etkisi	50
5.3	UV/PMS sisteminde RO122'nin giderimi	52
5.3.1	RO122'nin Sadece PMS, Sadece UV ve UV/PMS ile Giderilmesi.....	52
5.3.2	UV/PMS sisteminde başlangıç pH değerinin etkisi	53
5.3.3	UV/PMS sisteminde başlangıç RO122 konsantrasyonunun etkisi	55
5.3.4	UV/PMS sisteminde başlangıç PMS konsantrasyonunun etkisi.....	56
5.3.5	UV/PMS sisteminde RO122'nin giderimi üzerine sıcaklığın etkisi	58
5.4	Sol-Jel Yöntemi ile Üretilen Fotokatalizörlerin Karakterizasyonu ve Giderim Çalışmaları	60
5.4.1	XRD Analizleri	60
5.4.2	SEM-EDAX Analizleri	62
5.4.3	SEM analiz çalışmaları.....	64
5.4.4	UV/Katalizör Kullanılarak Yapılan RO122 Giderim Deneyleri.....	66
6.	SONUÇLAR.....	68
	KAYNAKLAR	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
	ÖZGEÇMİŞ.....	77

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 Dünya tekstil ihracatı pay değerleri	3
Şekil 2.2 Kumaş üretimi.....	4
Şekil 2.3 Genel boya sınıflandırması	9
Şekil 2.4 Bir azo bileşiğinin yapısı	10
Şekil 2.5 İleri Arıtım Proseslerinin Sınıflandırılması.	13
Şekil 2.6 Yalıtkan, yarı iletken ve iletken enerji bant seviyeleri	15
Şekil 2.7 Bazı yarı iletkenlerin bant boşluk enerjisi	17
Şekil 2.8 Sol-jel teknolojileri ve ürünleri.....	20
Şekil 4.1 RO122 azo boyası'nın kimyasal yapısı.....	28
Şekil 4.2 Proses kurulumu	29
Şekil 4.3 Kalibrasyon eğrisi	32
Şekil 5.1 RO122'nin H ₂ O ₂ , UV ve UV/H ₂ O ₂ ile giderilmesi	34
Şekil 5.2 Sadece H ₂ O ₂ , sadece UV ve UV/H ₂ O ₂ sözde 1.dereceden kinetik hız sabitlerinin değişimi	35
Şekil 5.3 UV/H ₂ O ₂ sisteminde başlangıç pH değerinin RO122'nin giderimi üzerine etkisi.....	36
Şekil 5.4 UV/H ₂ O ₂ sisteminde başlangıç pH değerinin sözde 1.derece kinetik hız sabiti üzerine etkisi	37
Şekil 5.5 UV/H ₂ O ₂ sisteminde RO122'nin giderimi üzerine başlangıç RO122 konsantrasyonunun etkisi	38
Şekil 5.6 UV/H ₂ O ₂ sisteminde başlangıç RO122 konsantrasyonunun sözde 1.derece kinetik hız sabiti üzerine etkisi.....	39
Şekil 5.7 UV/H ₂ O ₂ sisteminde RO122'nin giderimi üzerine başlangıç H ₂ O ₂ konsantrasyonunun etkisi	40
Şekil 5.8 UV/H ₂ O ₂ sisteminde başlangıç H ₂ O ₂ konsantrasyonunun sözde 1.derece kinetik hız sabiti üzerine etkisi	41
Şekil 5.9 UV/H ₂ O ₂ sisteminde RO122'nin giderimi üzerine sıcaklığın etkisi	42
Şekil 5.10 UV/H ₂ O ₂ sisteminde sıcaklığın sözde 1.derece kinetik hız sabiti üzerine etkisi.....	42
Şekil 5.11 UV/H ₂ O ₂ prosesi için Arrhenius grafiği	43
Şekil 5.12 RO122'nin Sadece UV, Sadece S ₂ O ₈ ⁻² ve UV/S ₂ O ₈ ⁻² ile giderilmesi	44
Şekil 5.13 Sadece S ₂ O ₈ ⁻² , sadece UV ve UV/S ₂ O ₈ ⁻² ile sözde 1.dereceden kinetik hız sabitinin değişimi.....	45
Şekil 5.14 UV/S ₂ O ₈ ⁻² sisteminde başlangıç pH değerinin RO122'nin giderimi üzerine etkisi.....	46
Şekil 5.15 UV/S ₂ O ₈ ⁻² sisteminde başlangıç pH değerinin sözde 1.derece kinetik hız sabiti üzerine etkisi	46
Şekil 5.16 UV/S ₂ O ₈ ⁻² sisteminde RO122'nin giderimi üzerine başlangıç RO122 konsantrasyonunun etkisi	47
Şekil 5.17 UV/S ₂ O ₈ ⁻² sisteminde başlangıç RO122 konsantrasyonunun sözde 1.derece kinetik hız sabiti üzerine etkisi.....	48
Şekil 5.18 UV/S ₂ O ₈ ⁻² sisteminde RO122'nin giderimi üzerine başlangıç S ₂ O ₈ ⁻² konsantrasyonunun etkisi	49

Şekil 5.19 UV/S ₂ O ₈ ⁻² sisteminde başlangıç S ₂ O ₈ ⁻² konsantrasyonunun sözde 1.derece kinetik hız sabiti üzerine etkisi.....	49
Şekil 5.20 UV/S ₂ O ₈ ⁻² sisteminde RO122'nin giderimi üzerine sıcaklığın etkisi	50
Şekil 5.21 UV/S ₂ O ₈ ⁻² sisteminde sıcaklığın sözde 1.derece kinetik hız sabiti üzerine etkisi.....	51
Şekil 5.22 UV/S ₂ O ₈ ⁻² prosesi için Arrhenius grafiği.....	51
Şekil 5.23 RO122'nin Sadece PMS, Sadece UV ve UV/PMS ile Giderilmesi	52
Şekil 5.24 Sadece PMS, sadece UV ve UV/ PMS proseslerinde sözde 1.dereceden kinetik hız sabitinin değişimi	53
Şekil 5.25 UV/PMS sisteminde başlangıç pH değerinin RO122'nin giderimi üzerine etkisi.....	54
Şekil 5.26 UV/PMS sisteminde başlangıç pH değerinin sözde 1.derece kinetik hız sabiti üzerine etkisi	54
Şekil 5.27 UV/PMS sisteminde RO122'nin giderimi üzerine başlangıç RO122 konsantrasyonunun etkisi	55
Şekil 5.28 UV/PMS sisteminde başlangıç RO122 konsantrasyonunun sözde 1.derece kinetik hız sabiti üzerine etkisi.....	56
Şekil 5.29 UV/PMS sisteminde RO122'nin giderimi üzerine başlangıç PMS konsantrasyonunun etkisi	57
Şekil 5.30 UV/PMS sisteminde başlangıç PMS konsantrasyonunun sözde 1.derece kinetik hız sabiti üzerine etkisi	58
Şekil 5.31 UV/PMS sisteminde RO122'nin giderimi üzerine sıcaklığın etkisi	59
Şekil 5.32 UV/PMS sisteminde sıcaklığın sözde 1.derece kinetik hız sabiti üzerine etkisi.....	59
Şekil 5.33 UV/PMS prosesi için Arrhenius grafiği.....	60
Şekil 5.34 Üretilen ZnO ve Zr katkılı ZnO'nun XRD desenleri.....	61
Şekil 5.35 ZnO (111) ana düzlemindeki Zr içeriği ile ilişkili kaymayı gösteren büyütülmüş XRD deseni.....	62
Şekil 5.36 Üretilen ZnO için EDAX nokta analiz spektrumu.....	62
Şekil 5.37 %1,25 Zr katkılı ZnO için EDX nokta analiz spektrumu	63
Şekil 5.38 %2,5 Zr katkılı ZnO için EDX nokta analiz spektrumu	63
Şekil 5.39 %5 Zr katkılı ZnO için EDX nokta analiz spektrumu	63
Şekil 5.40 %10 Zr katkılı ZnO için EDX nokta analiz spektrumu	64
Şekil 5.41 Sentezlenen ZnO'ya ait SEM görüntüsü	64
Şekil 5.42 %1,25 Zr katkılı ZnO'ya ait SEM görüntüsü.....	65
Şekil 5.43 %2,5 Zr katkılı ZnO'ya ait SEM görüntüsü.....	65
Şekil 5.44 %5 Zr katkılı ZnO'ya ait SEM görüntüsü	65
Şekil 5.45 %10 Zr katkılı ZnO'ya ait SEM görüntüsü	66
Şekil 5.46 UV/Katalizör kullanılarak yapılan RO122 giderim deneyleri	67

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Mg	: Miligram
L	: Litre
%	: Yüzde oranı
°C	: Derece
Zn	: Çinko
Zr	: Zirkonyum
C	: Karbon
k₁	: Birinci derece hız sabiti

Kısaltmalar

RO122	: Reaktif Orange 122
PMS	: Peroksimonosülfat
PS	: Per sülfat
UV	: Ultraviyole
Nm	: Nanometre
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
AKM	: Askıda Katım Madde
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesi
İB	: İletkenlik Bandı
DB	: Değerlik Bandı
RB5	: Reaktif Black 5
AY5	: Astrazon Yellow 5
AB-I	: Acid Black-I
AO-II	: Acid Orange-II
XRD	: X-ışını kırınımı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
EDAX	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
TGA	: Termogravimetrik analiz
FTIR	: Fouirer dönüşümlü kızılötesi spektrofotometresi

1. GİRİŞ

Birleşmiş Milletler'in hazırladığı raporlara göre 2025 yılında, en önemli ve doğal kaynak olan temiz suyun tüketim hızı dikkate alındığında yeryüzünde 2,7 milyar insanın içilebilir temiz suya ulaşamayacağı söylenmektedir. Sanayi sektörlerinde özen gösterilmeden kullanılan suyun fazlalaşması ile birlikte bu verilen değerlerin zamanla daha fazla olacağı ön görülmektedir. Bu sebepten ötürü sanayi kuruluşları kendi kullandıkları suların tekrardan kullanımına özendirilmelidir ve bu tür uygulamaların artış göstermesi gerekmektedir.

Denizlerin ve okyanusların kirliliği sonuna kadar bünyesine alabilmesi imkansız olduğuna göre; sanayilerden ve evlerden kaynaklanan atıksuların hacimlerindeki artışın sebebi ile kirletici etmenin tamamen ortadan kalkması için gereken teknolojik gelişmelerin temelini yapılması için gereken gayretin başlatılması ve bu durumda geri dönüşü imkansız olan büyük oranda zararlara yol açacağı tüm halka benimsetilmelidir. Kirletmenin tamamen ortadan kalkması için sanayilerden ve evlerden kaynaklı atıkların oluşumunun önüne geçilecek, üretimin atık çıkmadan yapılacağı teknolojik gelişmelerin olması gerekmektedir. Bu sebeple yönetimler gereken mevzuatı daha da güncel hale getirerek yürürlüğe koymalı ve takibini yapmalıdırlar (Karakoç, 2010).

Evlerden ve sanayilerden kaynaklı atıksuların içinde bulunan kirletici etki gösteren maddeler kontrol edilmeden alıcı ortamlara boşaltıldığında bölgede bulunan canlıların yaşamsal dengelerinin bozulmasına yol açmaktadır. Bu durum yerin üstünde ve altında bulunan içme suyu olarak kullanılacak kaynakların da kirlenmesine sebep olmaktadır. Bu sebepten ötürü kullanılan atıksuların çıkış noktasındaki ortam şartlarının gösterdiği özelliğe göre arıtımın mutlaka yapılması gerekmektedir (Tursun, 2016).

Sanayi kuruluşlarından kaynaklanan atıksular yani endüstriyel atıksular; büyük ölçekli kuruluşlardan, fabrikalardan, imarethanelerden, atölyelerden, tamirhanelerden, küçük ölçekli sanayi sitelerinden ve organize sanayi bölgelerinden kaynaklı üretim proseslerinin hepsi, yıkama ve temizlik işlemlerinin ardından meydana gelen su kütlesi

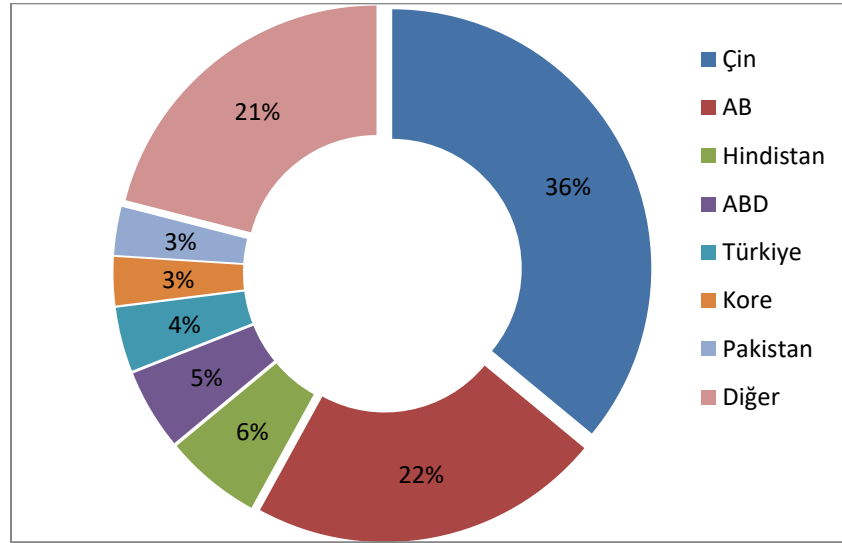
şeklinde tanımlanabilir. Bu sanayi kuruluşları içinde diğer kuruluşlarla karşılaştırıldığında tekstil sanayi türü fazlasıyla atık suyun oluşumuna neden olmaktadır. Sektör olarak tekstil, ülkemiz açısından da önemi olan sanayi dallarından biri olarak görüldüğü için bu sanayi dalının çıkardığı atıksuların karakterizasyonu, arıtım ve yeniden kullanım imkanlarının araştırılması büyük ölçüde önemlidir (Uysal, 2017). Bu sanayi dalı çeşit olarak fazla olan üretim proseslerine sahip olması sebebiyle çıkış atıksularında konsantrasyonu fazla organik ve inorganik formda kimyasalları, çözülmüş ve çeşitli formlarda boyar madde içeriğinden kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam organik karbon ve renk değerleri yüksek ölçüdedir (Dörtkol, 2014).

Bu çalışmada, tekstil sanayisinde kullanılan bir boyar madde olan RO122'nin sentetik olarak hazırlanan atıksulardan ileri oksidasyon prosesleri ile giderimi amaçlanmıştır. Arıtılabilirlik çalışmalarında homojen ileri oksidasyon proseslerinden olan UV/H₂O₂, UV/HSO₅⁻, UV/S₂O₈⁻² prosesleri kullanılmıştır. Bu proseslere etki eden oksidan konsantrasyonu, başlangıç pH değeri, sıcaklık ve başlangıç kirletici konsantrasyonunun RO122 giderimine etkileri araştırılmıştır. Daha sonra heterojen ileri oksidasyon proseslerinden fotokatalitik giderim prosesi kullanılmıştır. Fotokatalizör olarak sol-gel yöntemi ile sentezlenen ZnO ve farklı oranlarda Zr katkılı ZnO kullanılmış olup RO122 giderimine etkisi araştırılmıştır.

2. KURAMSAL KAVRAMLAR

2.1 Tekstil Endüstrisi

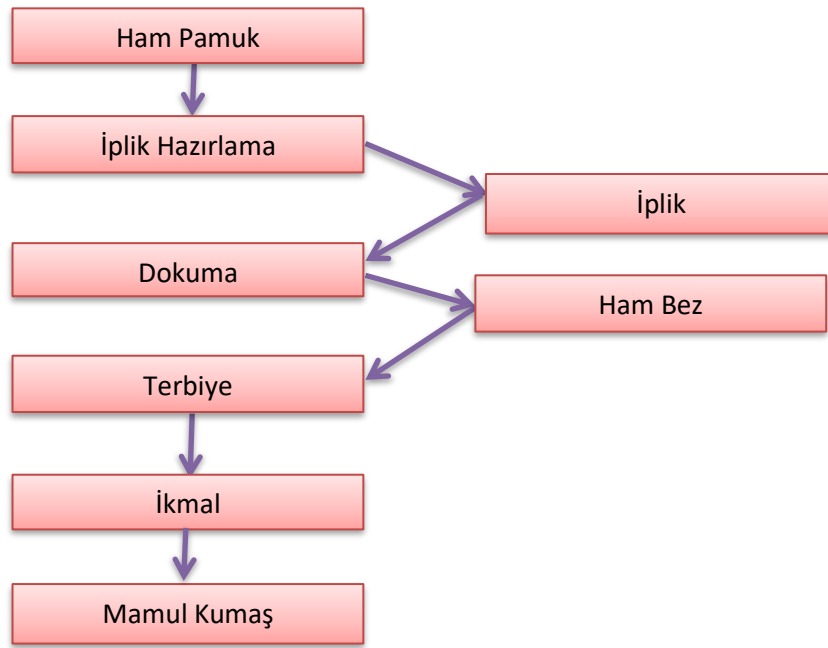
Tekstil kelimesi Latince bir kavram olan “texere” kelimesinden türetilmiştir. Dokuma ya da örme anlamlarına gelmektedir. M.Ö. 5000 yıllarında ortaya çıktığı düşünülen tekstil endüstrisi, insanın en önemli temel gereksinimlerinden birini karşılamaktadır. Bu niteliği ile tekstil endüstrisi önemini bugüne kadar artan ölçülerde sürdürmüş ve İngiltere’de endüstri devrimine yol açan fabrikalaşmaya kaynaklık etmiştir. Günümüzde ise tüm dünyada küresel bir endüstri haline gelmiştir ve birçok ülke için büyük bir gelir ve istihdam sağlamaktadır. 2017 verilerine göre Dünya tekstil ihracatında Şekil 2.1’de görüldüğü gibi Çin en yüksek paydaya sahipken, Türkiye 5. sırada yer almaktadır (Demir, 2019).



Şekil 2.1 Dünya tekstil ihracatı pay değerleri

Günlük yaşamımızın her aşamasında tekstil yaşamın vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir (Ayyıldız, 2015). Tekstil endüstrisi sektörü, giyim malzemelerinde son kullanılan parçalar, evlerde kullanılan mobilyalar ve endüstriyel alanların kullanımı benzeri talepler ile yönlendirmesi yapılan, KOBİ’lerin alanlarda hakim olduğu, bölümlere ayrılmış ve heterojen olan bir sektördür (Özkök, 2019). Bu çeşitlilik tekstil endüstrisi için de çok çeşitli proseslerin oluşmasına neden olmuştur.

Tekstil endüstrisi, pamuk, yün, sentetik ve örme kumaşların yapımında kullanılan liflerden kumaş veya herhangi bir tekstil ürünü üreten endüstri dalı olarak tanımlanabilir (Ayyıldız, 2015). Geniş bir tanım olarak tekstil sektörü; Doğal ve suni liflerden iplik yapmak olarak tanımlanır. Bu iplikler daha sonra dokuma ve örülerek kumaş haline getirilir. Son olarak bu kumaşlar ve bazı durumlarda iplikler boyanarak işlem tamamlanır (Özkök, 2019). Kumaş üretimi genel akım şeması Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2 Kumaş üretimi

Tekstil endüstrisi ülkemizde önemli bir yer tutmaktadır (Biroğul, 2012) ve tüm sektörler içerisinde en karmaşık üretim proseslerine sahiptir (Aktan, 2011). Hava, su ve toprak kirliliğine neden olan yoğun su tüketimi ve atıksu oluşumu ile karakterize edilen sektör önemli bir çevresel kirletici kaynağı olarak kabul edilmektedir (Yakamercan, 2019).

2.1.1 Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Karakteristiği

Tekstil endüstrisi üretiminde özellikle, boya kazanlarından gelen atık suyun karakteristiği, fabrikada uygulanan proseslere, boyar maddenin türüne ve bağlayıcı olarak kullanılan yardımcı maddelerin konsantrasyonuna, boyamada kullanılan

teknoloji çeşidine bağlı olarak daima değişiklik gösterir. Tekstil atık sularında boyar maddenin yüksek konsantrasyonlar da olması, askıda katı madde (AKM), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) içerir. Bununla birlikte, bu atık sular yüksek alkalinite ve sıcaklığa sahiptir.

Tekstil atık sularında boyar maddeler dışında önemli kirleticiler ise biyolojik olarak zor ayrışan organik maddeler ve inhibitör bileşikler, pH ve tuzlar, adsorplanabilir klorlu bileşiklerdir. Aynı zamanda poliakrilatlar, deflokulasyon ajanları (lignin gibi), fosfonatlar gibi boyar maddeyi liflere fikse eden ajanlar da bulunabilmektedir (F. Yılmaz, 2019).

Tekstil atık suyunun bileşimi genel olarak incelendiğinde ortaya çıkan atıksu içinde kalan fazla miktarlardaki boyaların sebebiyet verdiği yoğun renk, boyama proseslerindeki reaksiyonların gerektirdiği yüksek sıcaklık dolayısıyla oluşan yüksek sıcaklık, yüksek molekül ağırlığına sahip sentetik kimyasal maddeler kaynaklı yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı değerleri, tuz karakterini taşıyan yardımcı maddeler kaynaklı meydana gelen yüksek elektriksel iletkenlik değerleri, ağır metal ve yüksek sülfid derişimleri gibi özellikleriyle karakterize edilmesinin yanı sıra, sert su özelliğine sahip işlem esnasında kullanabilmek amaçlı yumuşatmaya yarayan fosfatın eklenmesiyle de yüksek fosfat içeriği ile de karakterize edilebilir (Aktürk Çakır, 2018).

2.1.2 Tekstil Endüstrisi Genel Süreçleri

2.1.2.1 Haşılama

Bu yöntem tekstilde dokuma işlemi öncesinde kullanılan bir hazırlık aşaması olarak kullanılmaktadır. İnce kumaşların dokunması esnasında çok ince iplik kullanılır. Fakat dokuma sırasında maruz kalacağı gerilim sebebiyle ince iplikler kopar. Bu gibi durumlarda kumaşı geçici olarak sağlamlaştırmak için nişasta ve dekstrin gibi maddeler kullanıldığı bu işlem haşılama olarak adlandırılır (Aktan, 2011).

Dokuma sırasında meydana gelebilecek aşınma ve kopmaları önlemek için çözgü ipliklerine haşıl maddesi uygulanır. Böylece çeşitli mekanik zorlamalarla karşı karşıya

kalan lifler birbirine daha iyi yapışarak, daha sağlam, daha kapalı bir hale gelir ve kayganlıklarının artması sağlanarak dokumada performans arttırılır.

Atık sulardaki biyolojik oksijen ihtiyacını arttırdığı bilinen en büyük etkenler arasında haşıl maddeleri gösterilmektedir. Haşıl maddeleri çoğunlukla doğal nişastalar, modifiye selülozlar ve sentetiklerdir. Sentetik ipliklerde haşıl maddesi olarak nişasta bileşikleri yerine polivinil alkol, karboksi metil selüloz ve poliakrilik asit gibi maddelerin kullanımı biyolojik oksijen ihtiyacını azaltır (Biroğul, 2012).

2.1.2.2 Yıkama ve haşıl giderme

Yıkama süreci elyaf üzerindeki tozun ve kimyasal maddelerin giderildiği bir ön yıkamayı ve enzimatik veya ön işlemler ile bazı yardımcı maddelerin uzaklaştırıldığı haşıl sökme bölümlerini içermektedir. Bu işlem tekstil atık sularında toplam kirlilik yükünün yaklaşık yarısını oluşturur. Boyama ve apreleme için temiz kumaş hazırlamak amacıyla sodyum bisülfid, klor, sodyum hidroksit, silikatlar ve deterjanlar, nişastanın hidrolizi için asitler ve enzimler kullanılır. Uygulanan elyafın cinsine göre; suyun sıcaklığı, temas süresi ve kullanılacak kimyasallar değişir.

Yıkama işlemi, toplam atık yükünün %30 oranda artış göstermesine sebep olur. Boyama süreçlerinden önce haşıl maddelerinin giderilmesi önemlidir. Aksi halde haşıl maddeleri boyanın elyafa nüfus etmesini engeller veya boyanın rengini değiştirir (Biroğul, 2012).

2.1.2.3 Yakma

Yakma işleminde amaç, kumaşı oluşturan ipliklerden çıkan lif uçlarını (hav tüccüklerini) uzaklaştırmaktır (Aktan, 2011).

2.1.2.4 Ağartma

Kimyasallar yardımıyla renkleri gidermektir. Genellikle sodyum hipoklorit ve hidrojen peroksit yaygın olarak kullanılan kimyasallar arasındadır. Bu bölümde oluşan atıksu katı madde içeriği yüksek ve BOİ içeriği düşüktür. Aktif klorlu ağartma

maddeleri birçok ülkede yasaklanmıştır. Kullanılan kimyasallara bağlı olarak yüksek konsantrasyonlarda klorür ve peroksit içerip inhibisyon problemlerine neden olabilmektedir. Ayrıca tekstil atık sularının yüksek pH'lara çıkmasına neden olmaktadır (Özkök, 2019).

2.1.2.5 Merserizasyon

Bu işlem daha sağlam, daha parlak ve kumaş yüzeyinde daha düzgün bir yüzey oluşturmak için uygulanır. Yapılan bu işlem, boya haslığını iyileştirir ve daha sonra uygulanacak olan boyama işleminde afiniteyi artırır. Liflerin şişmesi ve ip yüzeyinin düzgün olması için sodyum hidroksit gibi kimyasallar sıklıkla kullanılır. Bu sayede kumaşın boya tutması kolaylaşır. Kullanılan kostik yüzünden çıkan atıksular yüksek pH'a sahiptir. Merserizasyon işleminden çıkan atık suların içerisinde düşük BOİ ve katı madde bulunmaktadır. (Özkök, 2019).

2.1.2.6 Boyama

Renk tekstil ürününün ticari değerini etkileyen en önemli unsurlardandır (Uysal, 2017). Boyama işlemi birçok yolla yapılabilir. Yeni boyalar kullanılabilir ya da yardımcı kimyasallar ilave edilerek yapılabilir (Aktan, 2011). Bu kimyasalların birçoğu boyama banyosunun deşarjı ile birlikte tekstil atık suyuna karışır. Bu kimyasallar kısaca:

- Vat, dispers ve reaktif boya kaynaklı halojenler
- Boyama yardımcı kimyasalları kaynaklı kirleticiler (köpük kesici, asit ve alkali, silikon ve bitkisel yağlar, indirgen ve yükseltgen maddeler...)
- Suda çözünmeyen pigmentler ve ölü boyarmaddeler.
- Azo boyarmaddeleri ve bunların bozunması ile aminler, metal kompleks boyalardan kaynaklanan ağır metaller.
- Pamuk boyamada 50-100 g/L tuz (Na_2SO_4 , NaCl) ve her boya banyosunda %30-40 oranında hidrolize olarak elyafa bağlanma yeteneğini kaybetmiş boyarmadde (Uysal, 2017).

Boyarmaddeler rengi veren kromofor ve boyayı ipliğe bağlayan fonksiyonel grup olmak üzere genellikle iki ana bileşenden oluşan küçük moleküllerdir. Boyanın iplik üzerine adsorbe olması tekstil ipliğine ve boyanın tipine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Adsorbsiyonun derecesi sıcaklık, pH, zaman ve yardımcı kimyasallar gibi çeşitli faktörlerin de etkisine bağlıdır. Boyama süreci çıkış sularındaki kimyasal yük, kullanılan kimyasalların yanı sıra boyama işleminin kesikli ya da sürekli olmasına bağlı olarak da farklılıklar göstermektedir (Biroğul, 2012).

Boyama işlemi, kirlilik yükünün %20 ila %40'ını oluşturmasına karşılık yüksek derecede renk ve çok miktarda atık oluşturur (Aktan, 2011).

2.1.2.7 Apreleme

Apreleme, fiziksel ve kimyasal özellikleri değişen kumaşın işlenmesi olarak adlandırılır. Pürüzsüzlük, yumuşaklık, sağlamlık, görünüş ve parlaklık gibi özelliklerin apreleme yöntemi ile daha iyi olması sağlanır. Kullanılan maddeler; dekstrin kolası ve nişasta, sentetik reçineler, doğal ve sentetik balmumu, amonyum ve çinko klorit, yumuşatıcı maddeler ve çeşitli özel kimyasallar içerir. Bu kimyasalların kullanımı ile aşınma kalitesi düzelir, su geçirmeme, yanmama ve küflenmeme gibi özellikler sağlanır (Biroğul, 2012).

2.1.3 Tekstil Endüstrisinin Sınıflandırılması

Tekstil endüstrisini yün, pamuk ve sentetik olarak sınıflandırabiliriz. Her bir sınıfta üretim hemen hemen aynı olmakla birlikte oluşan atık sular farklı kademelerde oluşmaktadır (Birgöl, 2006)

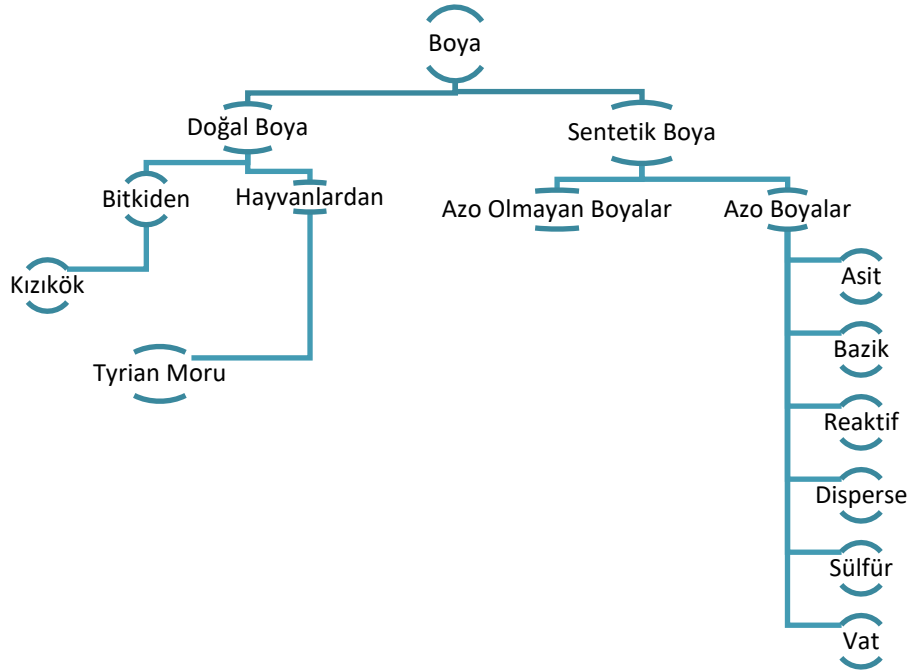
2.1.4 Boyarmaddeler

Boyar maddeler, 350-700 nm dalga boyunda görünür ışık bölgesinde ışığı absorplayan bir grup karmaşık organik maddedir (Alwindawi, 2019). Boyarmaddeler uygulama ortamında çözünebilir; pigmentler ise çözünemeyen materyallerdir. Boyarmadde ışığa, suya ve sabuna karşı dirençli olup liflere kalıcı renk veren maddedir. Renkli bir bileşiğin boya gibi davranabilmesi için iki koşul vardır:

Okzokrom varlığı: Boyarmaddenin liflere kararlı kimyasal bağlarla tutunmasını sağlar. Bu bağlar asidik veya bazik gruplarca oluşturulur. Böyle gruplara okzokrom (-OH, COOH, SO₃H ve NH₂, NHR, NR₂) adı verilir.

Kromoforun varlığı: Renk üretiminden sorumlu gruptur ve ışığı absorblayabilir. Örnek vermek gerekirse; N=O, -NO₂, -N=N-, C=O, C=S, C=N C-ve (CH-CH)_n (Uçar, 2008).

Tekstil endüstrisinde kullanılan bir çok farklı prosesten dolayı çevresel ortamlara karışan boyaları kimyasal yapılarına veya renk yapıcı kromoforlarına göre 20-30 gruba ayırabiliriz. Şekil 2.3'te genel boya sınıflandırmasını göstermektedir.

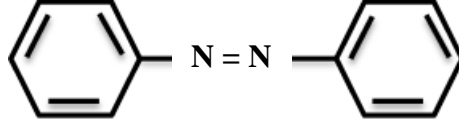


Şekil 2.3 Genel boya sınıflandırması (Alwindawi, 2019)

2.1.5 Boyar Maddelerin Türleri

2.1.5.1 Azo boyarmaddeler

Boyarmaddelerin temel sınıfları antrokinoid, indigoid ve azo aromatik yapılara sahiptir. Boyarmaddeleri kimyasal yapılarına göre sınıflandırdığımızda en başta azo boyarmaddeleri gelmektedir (Aksoy, 2011) ve endüstride en çok kullanılan boyarmaddelerdir. Şekil 2.4'te gösterilen azo aromatik yapıya sahip olan azo boyarmaddenin yapısını göstermektedir (Uçar, 2008).



Şekil 2.4 Bir azo bileşiğinin yapısı (Uçar, 2008)

2.1.5.2 Boyarmaddelerin sınıflandırması ve tanımı

2.1.5.2.1 Asit boyarmaddeler

Asit boyarmaddeler deri, polimaid, kağıt, ipek, yün ve besin maddelerini boyamak için kullanılır. Genel formülleri $BM-SO_3-Na^+$ şeklinde yazılabilen asit boyarmaddeleri (Yılmaz, 2013), moleküller yapılarında bir veya birden fazla sülfonik asit grubu veya karboksilik asit grubu içermektedirler (Orman, 2019).

2.1.5.2.2 Bazik boyarmaddeler

Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup ($-NH_2$) ve boyadaki asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak ise anorganik asitler (HCl) veya $(COOH)_2$ gibi organik asitler kullanılır. Yapılarından dolayı proton alan olarak etki ettiklerinden dolayı anyonik grup içeren liflere bağlanırlar (Orman, 2019).

2.1.5.2.3 Direkt boyarmaddeler

Çözücü gurup olarak $-SO_3Na$ grubu içeren anyonik boyalardır. Sudaki çözünürlüklerinin fazla olmasından dolayı daha düşük yaş haslıklarına sahiptirler (Orman, 2019). Direkt boyar maddeler önceden bir işlem yapılmaksızın (mordanlama) boyarmadde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler (Yılmaz, 2013).

2.1.5.2.4 Reaktif boyarmaddeler

Günümüzde yeterli haslık sağlayan ve en yaygın kullanılan boyarmadde sınıfıdır. Pamuklu, rejenere selüloz, viskon, lyocell ve tencelden üretilmiş tekstil mamüllerin boyanmasında kullanılır (Erdoğan, 2010). Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Bütün reaktif boyarmaddelerde ortak olan özellik hepsinin kromofor taşıyan

renkli grup yanında, bir reaktif, bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir. Reaktif boyar maddeler dayanıklılıkları bakımından tekstil sektöründe avantajlı olmasına rağmen giderilmesinin zorluğu sorun olmaktadır. Kimyasal stabilitesi yüksek ve biyolojik parçalanabilirliği yok denecek kadar az olan reaktif boyalar ileri arıtım yöntemleriyle artırılabilirler (Yılmaz, 2013).

2.1.5.2.5 Dispers boyarmaddeler

Bu boyalar bir iç tuz oluşturarak boyama sırasında bazik veya nötral ortamda anyonik boya gibi davranış gösterirler. Yapılarında hem asidik hem de bazik gruplar bulundurur (Orman, 2019).

2.1.5.2.6 Vat boyarmaddeler

Tüm alanlarda ve özellikle klor ve ağartıcıya maruz kaldığında mükemmel haslığa sahip özel kimya ile çalışır (Alwindawi, 2019).

2.1.5.2.7 Mordant boyarmaddeler

Bu boyalar, boyanın suya, ışığa ve terlemeye karşı dayanıklılığını artıran bir mordant kullanır. Bunlar temel olarak yün için kullanılır (Alwindawi, 2019).

2.1.5.2.8 Sülfür boyarmaddeler

Lacivert, siyah ve kahverengi gibi mat tonları üretmek için selülozik elyaflarda kullanılır. Çoğu alanda mükemmel haslıkları vardır, ancak klorlara maruz kaldıklarında kaybolurlar (Alwindawi, 2019).

2.1.5.2.9 Çözücü boyarmaddeler

Bu tip boyalar genellikle polar değildir veya küçük polardır ve dolayısıyla suda çözünmez. Kullanım alanları; plastikler, benzin, yağlayıcılar, yağlar vb. ürünlerdir (Alwindawi, 2019).

2.1.6 Tekstil Endüstrisinde Atık Su Kaynakları

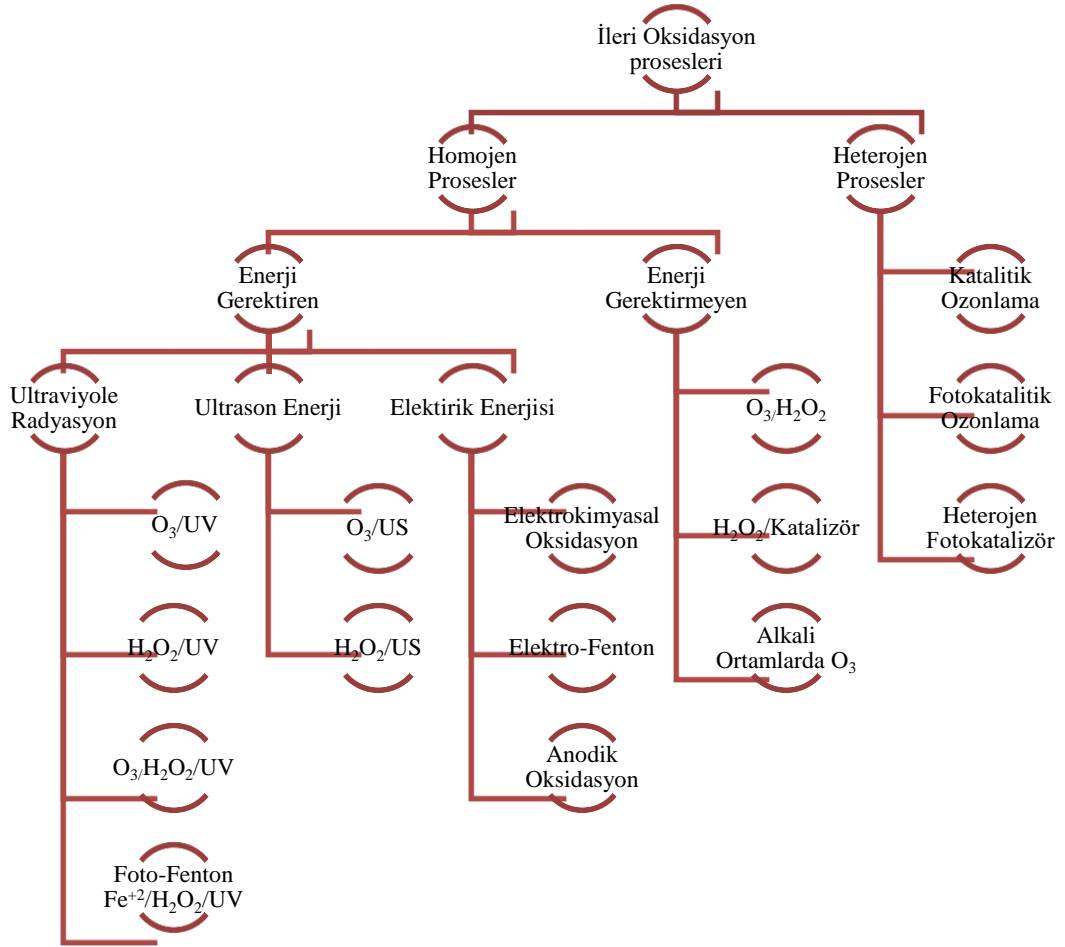
Tekstil endüstrisinde oluşan atık sular genellikle aşağıda belirtilen kaynaklardan meydana gelmektedir.

- Yıkamadan kaynaklanan atık sular
- Haşıl sökmeden kaynaklanan atık sular
- Ağartmadan kaynaklanan atık sular
- Merserizasyondan kaynaklanan atık sular
- Boyamadan kaynaklanan atık sular
- Karbonizasyondan kaynaklı atık sular
- Bitim işleminden kaynaklanan atık sular

2.2 Giderim Yöntemleri

2.3 İleri arıtım yöntemleri

İleri oksidasyon prosesleri (İOP), hidroksil radikallerinin (HO^\bullet redoks potansiyeli=2.8 V) oluşumuna dayalı bir yöntem olup, konvansiyonel arıtım yöntemleri ile giderilemeyen kalıcı özellikteki organik ve toksik maddeleri zararsız son ürünlere dönüştürebilen yöntemlerdir (Şekil 2.5) (Çokay ve Şengül, 2006). Hidroksil radikaller seçici olmayan bir kimyasal oksidant (Yalili Kiliç ve Kestioğlu, 2008) olup eşleşmemiş elektronlarından dolayı oldukça reaktiftirler (Kitiş vd., 2009). Hidroksil radikali (HO^\bullet), ozon ve hidrojen peroksitten daha hızlı reaksiyona girerek, büyük ölçüde arıtma maliyetlerini ve sistem boyutunu azaltır (Yalili Kiliç ve Kestioğlu, 2008). Seçici olmadığından kirletici organik maddenin tamamen mineralizasyona (CO_2 ve H_2O gibi son ürünlere) uğramasını sağlamaktadır (Çokay ve Şengül, 2006).



Şekil 2.5 İleri Arıtım Proseslerinin Sınıflandırılması (Kitiş vd., 2009).

2.3.1 Fotokataliz Yöntemleri

Fotokatalizör, “foto” ve “katalizör” olmak üzere iki kelimedenden oluşan bir terimdir (Kitiş vd., 2009). Katalizörler, aktivasyon enerjisini azaltıp, tepkime hızını artırarak tepkimenin kısa sürede dengeye gelmesini sağlayan (Çakıroğlu, 2011), kimyasal olaya katılmayan, yok olmayan ve değişime uğramayan maddelere denir (Kitiş vd., 2009). Bu tepkimeyi ışık ile gerçekleştiren katalizörlere ise fotokatalizör denilmektedir (Kızıldaş, 2014).

Yeryüzündeki nehirler, dereler, göller ve havuzlar gibi su sistemlerinde doğal arıtma güneş ışığı ile gerçekleştirilir. Güneş ışınları, büyük organik molekülleri daha küçük ve daha basit moleküllere ayırma tepkimesini başlatır ve tepkimenin sonunda karbondioksit, su ve diğer moleküler ürünler oluşur. 1980’li yıllardan itibaren

laboratuvar düzeyinde yapılan çalışmalar sonucunda yarı iletkenlerin güneş ışığı ile bu doğal arıtmayı hızlandırdığı bulunmuştur (Çakıroğlu, 2011).

İdeal bir fotokatalizör ucuz olmalı, toksik olmamalı (Saygı, 2010), kolay sentezlenebilmeli ve kolay elde edilebilmeli, yüksek fotoaktiviteye sahip olmalı, görünür ışık veya yakın ultraviyole ışınları ile aktif hale geçebilmeli, oldukça geniş yüzey alanı sahip olmalı (Selçuk, 2011), kimyasallardan, dış etkilere etkilenmemesi gibi özellikleri taşıması gereklidir.

2.3.1.1 Homojen ve heterojen fotokatalizörler

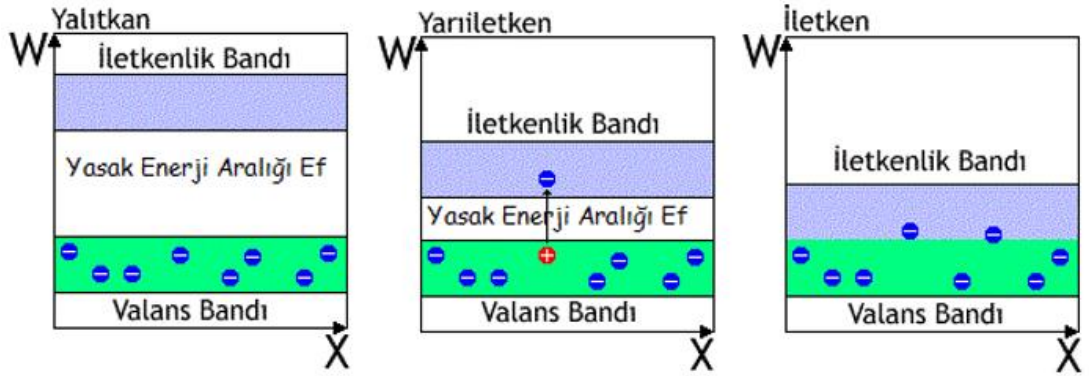
Fotokataliz, reaksiyon ortamı açısından, homojen ve heterojen sistemler olarak sınıflandırılır. Homojen fotokataliz sistemlerde reaksiyon tek fazda gerçekleşirken heterojen fotokataliz sistemlerinde, reaksiyon fotokatalizör yüzeyinde ve ara yüzeyde gerçekleşir (Mahmiani, 2016). Heterojen fotokataliz, katalizörün yüzeyinde gerçekleşen fotoreaksiyonları içerir (Metinyurt, 2011). Heterojen fotokatalizörler normal olarak katı/gaz veya katı/sıvı ara yüzeyinde sulu çözelti veya saf organik sıvı faz gibi değişik ortamlarda etkili olabilirler (Mahmiani, 2016).

Heterojen fotokataliz konusu araştırılmaya başlandığından beri ticari uygulamaların geliştirilmesi için umut vadeden pek çok araştırma alanı ortaya çıkmıştır. Bu araştırma alanlarından bazıları:

- Gaz ve ince film halindeki organik kirleticilerin parçalanmasında yarıiletken taneciklerinin kullanılması,
- Bakteri ve virüslerin ışık ile parçalanmasında yarıiletken taneciklerinin kullanılması,
- Organik kirleticilerin parçalanmasında fotokatalizör olarak yarıiletkenlerin kullanılması,
- Nanokristalli fotoelektrokimyasal pillerin geliştirilmesidir (Metinyurt, 2011).

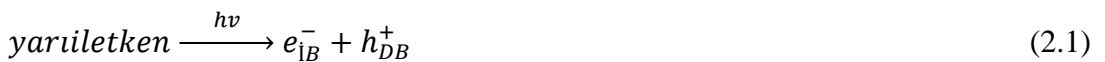
2.3.1.2 Bant teorisi – iletken, yarı iletken ve yalıtkan

Bant teorisi, bütün maddeleri “bant” adı verilen elektronik enerji seviyelerinin bir fonksiyonu olarak tanımlamaktadır (Çirlengiç, 2014). Sentezlenen maddeler, bu bantlar arasında bulunan enerji boşluğuyla sınıflandırılır (Birinci, 2015). Başlıca iki tane enerji bandı bulunmaktadır ve bunlardan “değerlik bandı” elektronlarla doludur, “iletkenlik bandı” ise boştur (Özgür, 2013). Değerlik bandında bulunan elektronların maksimum enerji seviyesine, “değerlik valans bandı maksimumu” denir. İletkenlik bandının en düşük enerji seviyesi ise “iletkenlik bandı minimumu” adını alır. Bu iki enerji seviyesini birbirinden ayıran, elektron içermeyen, yasaklı enerji bölgesine de “boşluk enerjisi” veya “band boşluğu” denir (Özgür, 2013). Yalıtkanlarda iki bant arasında oldukça büyük bir enerji farkı bulunurken, iletken maddelerde değerlik bandı ve iletkenlik bandı birbirine bitişik durumda bulunmaktadır. Yarı iletkenlerde bu bant aralığı yalıtkanlara göre daha azdır (Çirlengiç, 2014). Elektronun bir banttan diğerine geçmesine sebep olan etki ışık ise bu tür maddelere “fotokatalizör” adı verilir. Şekil 2.6’da iletken, yalıtkan ve yarı iletkenlerin enerji bant diyagramları gösterilmektedir (Mahmiani, 2016).



Şekil 2.6 Yalıtkan, yarı iletken ve iletken enerji bant seviyeleri (Çakıroğlu, 2011)

Yarı iletken en az bant boşluğu enerjisi kadar veya daha fazla enerjili bir foton ($h\nu$) ile temas ettiğinde, değerlik bandındaki bir elektron iletkenlik bandına geçer. Elektronun uyarılması sonucu iletkenlik bandında elektron fazlalığı (e^-_{IB}) değerlik bandında ise elektron boşluğu (h^+_{DB}) oluşur (Sayılkan, 2007).



Oluşan boşluklar tıpkı elektronlar gibi parçacık özelliği gösterir. Bu elektron boşlukları ve uyarılan elektronlar,



şeklinde gösterilen redoks reaksiyonlarında birlikte yer alırlar. Yarı iletkenlerde elektronun iletkenlik bandına geçmesi sonucunda oluşan boşluğun yükseltgeme gücü, elektronun indirgeme gücünden daha fazladır. Dolayısıyla yarı iletken yüzeyine adsorplanacak madde ile ilk önce elektron boşluklarının etkileşeceği belirtilebilir. Bir fotokatalizör yüzeyinde gerçekleşecek olan reaksiyonlar ise aşağıdaki şekilde sıralanabilir (Mahmıanı, 2016).

- Fotokatalizörün foton absorpsiyonu sonucu uyarılması,
- Reaktantın sıvı fazdan katalizör yüzeyine transferi ile adsorpsiyonu,
- Adsorpsiyon fazında yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının gerçekleşmesi,
- Fotokatalizör yüzeyinden kataliz sonucu oluşan ürün veya ürünlerin desorpsiyonu (Sayılkan, 2007).

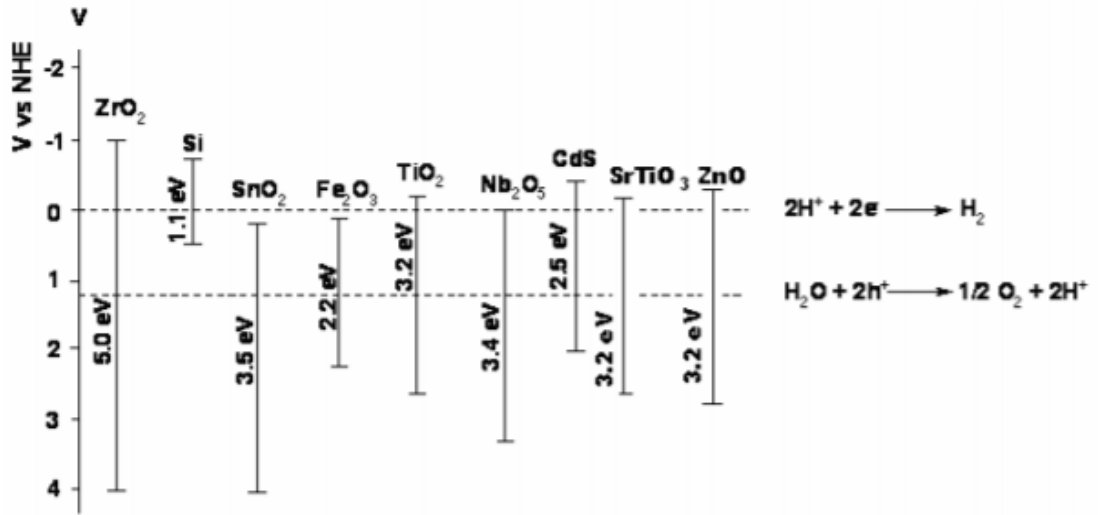
Fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarında yarı iletken olarak metal oksitler ve sülfidler (Fe_2O_3 (Ito vd., 2010), CdS (Birinci, 2015), ZnO (Palai vd., 2020; Modanlı, 2020), WO_3 (Qamar vd., 2009), $SrTiO_3$ (Song vd., 2008), ZrO_2 , SiO_2 , Nb_2O_5 , SnO_2 (Sayılkan, 2007), TiO_2 (Yılmaz, 2013)) kullanılmaktadır. Yarı iletken fotokatalizör olarak genellikle metal oksit bileşikleri tercih edilir; çünkü metal oksitlerin değerlik bandları diğer yarı iletkenlere göre daha pozitifdir (Özgür, 2013).

Fotokatalizörün etkinliğinde bant boşluğu enerjisi önemli bir rol oynamaktadır (Sayılkan, 2007). Bu boşluklar, pozitif oksidasyon potansiyeline sahip olup; bütün kimyasal maddeleri oksitleyici bir karaktere sahiptirler. Suyun oksidasyonu sonucunda hidroksil radikalinin meydana gelmesi bu duruma örnektir (Özgür, 2013).



Yarı iletkenin bant boşluk enerjisi (E_g), elektriksel iletkenliği sağlayan minimum ışık enerjisidir. Başka bir ifadeyle, uyarılan veya ışınlanan yarı iletken parçacık kafeslerinin değerlik bandında boşluklar (h^+_{DB}) oluşturmak için, elektronun, değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılması için gerekli olan minimum enerjidir. Bu enerji yarı iletkenlere özgü sabit bir değerdir ve her yarı iletken için farklı bir değer alır.

Fotokatalizör yüzeyinden, adsorplanan maddeye elektron transferi, yarı iletkenin bant boşluğu enerjisine ve adsorplanan maddenin redoks potansiyeline bağlı olup Şekil 2.7’de bu yarı iletkenlerden bazılarının bant boşluğu enerjileri görülmektedir (Sayılkan, 2007).



Şekil 2.7 Bazı yarı iletkenlerin bant boşluk enerjisi (Sayılkan, 2007)

2.3.1.3 Fotokatalitik aktiviteyi etkileyen faktörler

2.3.1.3.1 Işık şiddetinin etkisi

Bir reaktörün etkinliği, ışık kaynağına bağlıdır. Işık kaynağı olarak seçilecek lamba, yapılacak reaksiyonun enerji gereksinimi gözetilerek seçilmelidir (Özgür, 2013). Fotokatalitik aktivitenin başlatılması için yarı iletkenler, sahip oldukları bant boşluğu enerjisine eşit veya daha büyük bir ışınla uyarılmak zorundadırlar (Büyükpınar, 2011). Fotokataliz tepkimesinde kullanılacak yarı iletkenin türüne ve kullanılan ışığın şiddetine bağlı olarak fotokataliz tepkimesinde bazı değişiklikler meydana gelebilir (Kızıldaş, 2014).

Katalizör yüzeyi, düşük ışın şiddetine sahip bir ışınla ışınlandığında, tepkime hızı ışının yoğunluğu ile lineer olarak artış göstermektedir. Orta şiddette ışın ile aydınlatıldığında hız, ışık yoğunluğunun karesi ile orantılı olarak artmaktadır. Işın şiddetinin miktarı biraz daha artırıldığında, gözlemlenen etki düşük ışın şiddeti ile neredeyse aynıdır, yani hız ışının yoğunluğu ile doğru orantılı olarak arttığı söylenebilir (Büyükpınar, 2011). Daha yüksek ışık şiddeti genellikle önemli ölçüde daha yüksek fotokatalitik parçalanma hızına yol açar. Fotokatalizörün aktif bölgesindeki foton enerjisi yeterli olduğunda, fotojenerasyon hızı ışığın yoğunluğuna daha az bağımlı hale gelir. Bununla birlikte, aşırı ışık yoğunluğu, fotokatalizör yüzeyindeki sınırlı miktarda aktif bölge nedeniyle daha yüksek fotokatalitik ayrışmaya katkıda bulunmaz (Chen vd., 2020).

Işık kaynağı olarak ultraviyole ışın yerine, direkt güneş ışınları kullanılması durumunda, belli bir süre geçtikten sonra fotokatalitik parçalanma hızının, başlarda arttığı, belirli bir süre geçtikten sonra ise sabitlendiği belirlenmiştir. Buna sebep olarak, belirli bir süre geçmesi ile ışın yoğunluğunda çok fazla değişimin olmamasıdır (Kızıldaş, 2014).

2.3.1.3.2 pH'nin etkisi

Fotokatalizör yüzeyinde gerçekleşen degradasyon reaksiyonlarını etkileyen önemli faktörlerden biri de ortamın pH'ıdır. Fotokatalizör parçacıkları üzerindeki yüzey yükü, oluşan agregatların boyutunu ve iletkenlik ve değerlik bantlarının konumlarını etkileyen en önemli çalışma parametrelerinden biridir (Büyükpınar, 2011). Kullanılan fotokatalizörünün doğası gereği, çalışma pH'ındaki herhangi bir değişikliğin kullanılan fotokatalizörün izoelektrik noktasını veya yüzey yükünü etkilediği bilinmektedir (Chong vd., 2010).

2.3.1.3.3 Sıcaklık

Organik bileşiklerin fotokatalitik degradasyon reaksiyonları üzerinde ortam sıcaklığının önemli bir etkisi bulunmaktadır. Genellikle sıcaklık arttıkça fotokatalizör yüzeyinde bulunan elektron-boşluk çiftlerinin tekrar birleşme hızları da artmaktadır. Yük çiftlerinin tekrar birleşmeleri ve ortamdaki moleküllerle reaksiyonları yarışmalı

reaksiyonlar oldukları için yüksek sıcaklık yüzeyde redoks tepkimelerinin oluşumunu fotokatalitik aktiviteyi azaltmaktadır. Ayrıca yüzeyde adsorplanan moleküllerin desorpsiyon hızlarını da artırmakta ve oluşan radikal miktarını azaltmaktadır (Büyükpınar, 2011; Fu vd., 1996).

2.3.1.3.4 Başlangıç kirlilik konsantrasyonunun etkisi

Fotokatalitik sistemlerde kullanılacak olan bir yarı iletkenin aktivitesi, ortamda bulunan kirletici konsantrasyonuna da bağlıdır. Bir yarı iletkenin fotokatalitik aktivitesi, dolayısıyla kirletici maddenin parçalanma hızı, yarı iletken yüzeyinde kirleticiyi yükseltgeyerek parçalanmasına sebep olan hidroksil radikalleri ile ilişkilidir. Bu durumda ortamda bulunan kirlilik kolayca yükseltgenerek parçalanmakta ve zararsız türlerin oluşumu kolayca gerçekleşmektedir. Ancak, kirliliği oluşturan molekülün konsantrasyonu arttıkça daha fazla kirletici fotokatalizörün yüzeyinde adsorbe edilir. Bu nedenle kirleticinin bozunması için gerekli olan reaktif türlerin (hidroksil radikali gibi) gereksinimi de artar. Bununla birlikte, belirli bir ışık yoğunluğu, katalizör miktarı ve ışınlama süresi için katalizör yüzeyinde radikal oluşumu sabit kalır. Bu nedenle, mevcut radikal miktarı, daha yüksek konsantrasyonlarda kirletici bozunması için yetersizdir. Sonuç olarak, konsantrasyon arttıkça kirleticinin bozunma hızı azalır (Sakthivel vd., 2003; Sayılkan, 2007). Ek olarak, substrat konsantrasyonundaki bir artış, katalizörün yüzeyinde adsorbe olabilen ara maddelerin üretilmesine yol açabilir. Katalizör yüzeyinden üretilen ara maddelerin yavaş difüzyonu, fotokatalizörün aktif bölgelerinin deaktivasyonu ile sonuçlanabilir ve sonuç olarak bozunma hızında bir azalma ile sonuçlanabilir (Ahmed vd., 2010).

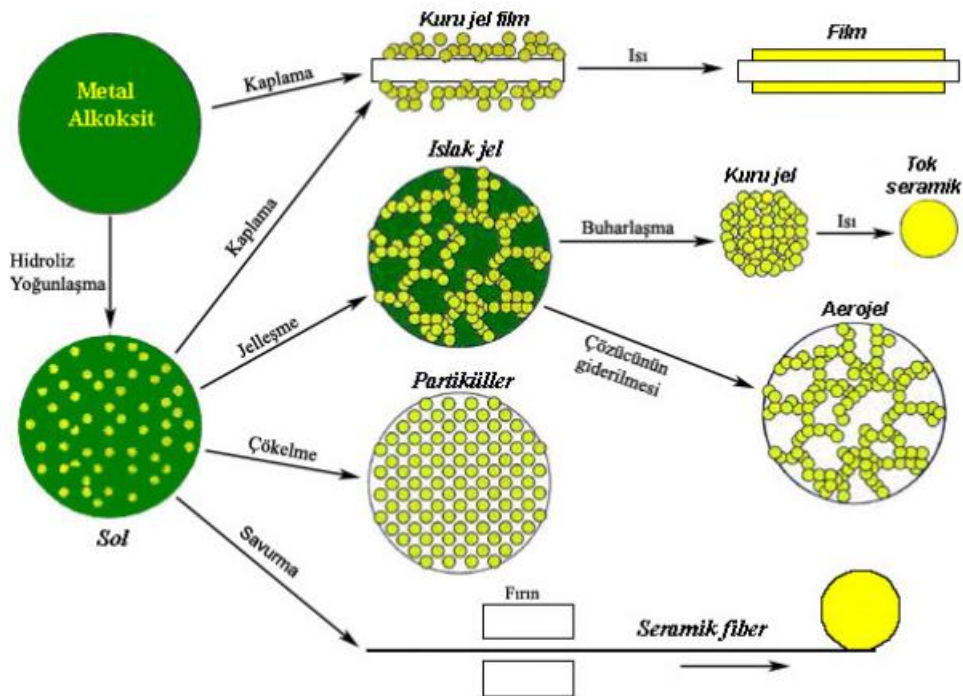
2.3.1.3.5 Fotokatalizör miktarının etkisi

Fotokatalizör konsantrasyonunun, fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarının hızı üzerinde oldukça büyük bir etkisi bulunmaktadır. Fotokatalitik reaksiyonlarda, yarı iletken yüzeyine düşen fotonlarının tamamen soğurulabilmesini sağlamak ve gereksiz yere fazla miktarda yarı iletken kullanımından kaçınmak için, maksimum fotokatalitik aktivite sağlayan katalizör miktarının belirlenmesi gereklidir. Bu yüzden çalışmalara başlarken optimum fotokatalizör miktarının her fotokatalitik degradasyon reaksiyonu

için belirlenmesi gerekmektedir (Sayılkan, 2007). Heterojen fotokataliz reaksiyonlarında hız, fotokatalizör miktarı ile orantılı bir artış göstermektedir. Fazla miktarda fotokatalizör kullanımı reaksiyon hızını olumsuz etkilemektedir. Çünkü bu durumda foton saçılması artacak ve süspansiyon içine giren foton miktarı azalacaktır (Büyükpınar, 2011).

2.4 Sol-Jel İşlemi

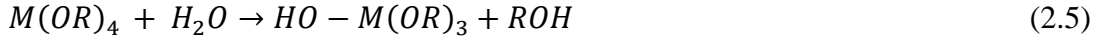
Yumuşak kimya “chimie douce” olarak da adlandırılan sol-jel prosesi, bir sol ya da jeli orta basamak olarak kullanıp geleneksel hazırlama metotlarından daha düşük sıcaklıklarda, çözültiden katı bir materyalin hazırlanması esasına dayanır (Toygun vd., 2013). Sol-jel, basit bir yöntemdir ve bir veya birkaç bileşenin “sol (veya jel)” yapıcı özelliğe sahip olması gerekmektedir (Leblebiciler vd., 2000). Bu proses ile oldukça farklı özelliklere sahip malzemeler üretilir. Tekil seramik ve camlar, ultra ince tozlar, seramik fiberler, ince film kaplamalar ve aerojel örnek olarak verilebilir (Şekil 2.8) (Özler, 2007).



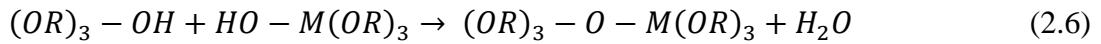
Şekil 2.8 Sol-jel teknolojileri ve ürünleri (Kesen, 2020; Özler, 2007)

Sol-jel yöntemi genel olarak aşağıda verilen temel basamaklardan oluşur:

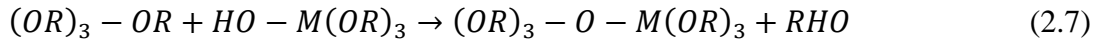
1. Sol oluşumu: Sol iki aşamalı bir işlem sonucunda oluşmaktadır. İlk aşama hidroliz reaksiyonu olarak adlandırılır ve aşağıdaki şekilde yazılabilir. Bu reaksiyon su ve katalizör miktarına bağlı olarak tüm OR gruplarının OH grubuna dönüşmesine kadar sürer.



İkinci aşama yoğunlaşma reaksiyonudur ve hidrolize uğrayan iki grup oksijen köprüsü ile bağlanır ve aşağıda verilen reaksiyon yazılabilir.

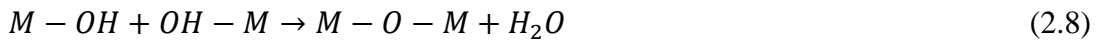


eğer iki gruptan birisi hidrolize uğramamış ise reaksiyon



şeklinde gerçekleşir (Türhan, 2008).

2. Jelleşme: Polimer ağlarının ağ oluşturmak için bir araya gelmesiyle meydana gelir (Anonim, 2017). Jelleşme başladığı andan itibaren viskozite hem de elastik modülü giderek artar (Albayrak, 2017; Anonim, 2017). Jel içerisinde sıvı bulunan birbirine zayıf ya da kuvvetli bağlarla bağlı ve katı-sıvı arasında bir faz olup viskoelastik bir yapıya sahiptir. Jel oluşumu esnasında en önemli adım, jel kurutulurken çatlak oluşmamasıdır (Albayrak, 2017).



3. Yaşlanma: Sol-jel prosesinde jelleşmeden sonraki aşamadır. Bu adımda yarı kararlı jel yapısı kararlı bir yapıya dönüşür. Bu işlemin uzunluğu oluşan jelin yapısına göre saatler veya günler olabilir. Yaşlanma sırasında yapıda çoklu yoğunlaşma reaksiyonları devam eder. Bu reaksiyonların devamı jel yapısının tekrar tekrar oluşmasını sağlar. Bu adım sayesinde yapının kalınlığı artar ve gözeneklilik oranı azalır (Aşkan, 2019).

4. Kurutma: Elde edilen jellerin yapısında su ve alkol bulunmaktadır. Kurutma aşamasında su ve alkol kısmen uzaklaştırılır (Albayrak, 2017).

5. Yüksek sıcaklık işlemi: Sol-jel prosesinde uygulanan ısı işlemler yüksek sıcaklıklarda olup, jelleşme/kurutma basamağından sonra kalan suyun ve alkol gruplarının yapıdan tamamen uzaklaştırılmasını sağlamaktadır. Aynı zamanda ısı işlem ile yoğunlaşma da gerçekleşir. Isıl işlem sonucunda toz, fiber ve monolit gibi ürünler elde edilirken mekanik ve fiziksel özelliklerde de değişimler söz konusudur (Anonim, 2017; Orbay, 2017).

Sol-jel tekniğine giderek daha fazla ilgi gösterilmesinin nedenleri aşağıda maddeler halinde belirtilmiştir.

- Basit ve pahalı olmayan ekipman kullanılır.
- Şekil ve boyutları kontrol edilebilir tozların üretilmesini mümkün kılar.
- Toz, fiber, monolit vb. gibi farklı formlarda çeşitli ürünler elde edilebilir (Yelten, 2010).
- Yüksek saflıkta ve homojen ürünler elde edilir.
- Nano boyutlara sahip tozların üretilmesi mümkündür.
- Proses sırasında düşük sıcaklıklarla çalışıldığı için enerji tasarrufu sağlar.
- Porozite miktarı yüksek ürünler elde edilebilir (Leblebiciler vd, 2000).
- Proses sırasında zehirli gazlar ve sonrasında atık maddesi bırakmadığı için zararsız yani çevreci bir yöntemdir (Orbay, 2017).

Dezavantajları ise;

- Ana malzeme, katalizör, çözücü gibi hammaddelerin maliyeti oldukça yüksektir.
- Kullanılan başlatıcılara göre neme duyarlılık söz konusudur. Bu sebepten dolayı başlatıcı malzemelerin iyi depolanması gerekmektedir.
- Kurutma esnasında, yapıdaki çözücülerin buharlaşmasına bağlı olarak büyük oranlarda çekme ve çatlak oluşumu gözlenmektedir (Aşkan, 2019).

3. LİTERATÜR TARAMASI

Literatürde yapılan araştırmalarda farklı birçok organik madde ve boyarmaddenin UV ile giderimi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Örneğin yapılan bir araştırmada, UV ışınlamasının tek başına Reaktif Black 5 (RB5)'in parçalanmasında uzun bir ışınlama süresi gerektirdiği belirtilmiş, RB5'in parçalanma süresini azaltmak ve parçalanmasını arttırmak için UV ışınlaması altında farklı H₂O₂ konsantrasyonlarında (0,1 - 9,6 mM) deneyler gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, 50 mg/L RB5 için 0,3 mM H₂O₂ konsantrasyonu optimum koşul olarak bulunmuştur. 6 mg/L RB5 konsantrasyonu için 0,3 - 2,4 mM H₂O₂ konsantrasyonu aralığında UV ışınlamanın etkisi de incelenmiştir. Çalışmada, farklı RB5 konsantrasyonlarında H₂O₂ varlığının RB5'in giderimini arttırdığı gözlenmiştir (Aktürk Çakır, 2018).

Erat (2018) çalışmasında Astrazon Yellow 5 (AY5) boyarmaddesinin ileri oksidasyon yöntemlerinden UV/H₂O₂ ve Fenton oksidasyon prosesi ile giderimini çalışmıştır. Çalışmasında farklı işletme parametrelerinin (pH, demir, hidrojen peroksit, boyar madde konsantrasyonu ve UV gücü) AY5 giderimine etkisini araştırmıştır. Farklı pH değerlerinde gerçekleştirdiği deneylerde en yüksek giderim verimini (%99,99) pH 3,5 değerinde bulmuştur. Diğer işletme parametrelerinden H₂O₂ konsantrasyonunun etkisini UV ışınması altında AY5 boyarmaddesinin giderimini araştırdığı deneylerde 10 - 25 mmol H₂O₂ aralığında çalışmış ve optimum H₂O₂ miktarının 25 mmol olduğunu belirtmiştir. Çalışma sonucunda AY5 boyar maddesinin gideriminde UV/H₂O₂ oksidasyon prosesinin, Fenton oksidasyon prosesinden daha etkili olduğunu belirlemiştir (Erat, 2018).

Sözütek (2013) çalışmasında farklı azo boyarmaddelerin UV/H₂O₂, ozon ve fenton oksidasyon prosesleri ile giderimini incelemiştir. UV/H₂O₂ prosesinde belirlenen optimum pH değerleri boyarmadde türüne bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Buna göre, UV/H₂O₂ sisteminde Acid Orange-II (AO-II) için pH 3, Acid Black-I (AB-I) için pH 7 ve Reactive Red 198 (RR198) için pH 10 optimum pH olarak belirlenmiştir. Bozunma hızı, başlangıç boyarmadde konsantrasyonları ile ters orantılı değiştiği gözlenmiş ve boyarmaddenin molekül yapısının küçülmesi ile daha hızlı bozunma

gerçekleştiği belirtilmiştir. Çalışmada, aynı başlangıç konsantrasyonuna sahip boyarmaddeler için bozunma hızı sıralaması $RR198 < AB-I < AO-II$ şeklinde gerçekleştiği belirtilmiştir (Sözütek, 2013).

Peker (2020) tekstil endüstrisi biyolojik arıtım çıkışından aldığı atıksu örneklerini UV/PMS prosesi ile giderimini araştırmıştır. Giderim performansını Renk (Pt-Co), KOİ ve TOK giderimleri açısından değerlendirmiştir. Bu proseste pH'ın etkisi dikkate alındığında en uygun giderim veriminin elde edildiği pH değeri 3 olarak belirlemiştir. pH 3 için renk, KOİ ve TOK giderim verimleri sırasıyla %98 %64 ve %50 olarak bulmuştur. PMS doz denemelerinde en uygun giderim veriminin elde edildiği doz 10 mM olarak kabul etmiştir. 10 mM PMS konsantrasyonu için Renk, KOİ ve TOC giderim verimleri sırasıyla %99 %60 ve %41 olarak belirlemiştir (Peker, 2020).

Mevcut araştırmalar, ultraviyole ışıkla aktive olan persülfat işleminin (UV/PS) refrakter organik kirleticilerin bozunması için UV/H₂O₂ işleminden daha üstün olduğunu bildirmiş olsa da, Ye vd (2022) yaptıkları çalışma ile UV/H₂O₂ işleminin UV/PS işleminden daha tatmin edici bir sakarin (SAC) giderme verimliliği sunduğunu bildirmiştir. Artan oksidan konsantrasyonu, her iki proseste de SAC giderimini önemli ölçüde hızlandırırken, UV/H₂O₂ prosesi UV/PS prosesine göre daha düşük elektrik enerjisi tüketmiştir. Ek olarak, UV/H₂O₂ sistemi, çeşitli su matrisi parametreleri (örn. pH, anyonlar ve hümik asit) altında mükemmel uyum ve kararlılık sergilemiştir. Hem UV/H₂O₂ hem de UV/PS prosesleri müteakip klorlama sırasında dezenfeksiyon yan ürünlerinin (DBP'ler) oluşumunu teşvik edileiken ön arıtma süresinin uzatılması DBP'lerin oluşumunun azaltılmasında olumlu etki yaratmıştır. Genel olarak sonuçlar, SAC ile kirlenmiş suyun iyileştirilmesinde UV/H₂O₂ işleminin yüksek verimliliğini, ekonomisini ve pratikliğini açıkça göstermektedir (Ye vd., 2022).

Yu vd (2012) yaptıkları çalışmada, hidrotermal sentez yöntemi ve ardından kalsinasyon işlemi ile Zr katkılı ZnO, Al katkılı ZnO ve Zr-Al ortak katkılı ZnO fotokatalizörler hazırlamışlardır. Hazırlanan katalizörlerin fotokatalitik aktivitesi, bir ultraviyole ışık ($\lambda = 254$ nm) ışınlaması altında asit turuncu boyar maddesinin fotokatalitik giderimi değerlendirilmiştir. Hazırlanan ürünler ZnO'nun altıgen wurtzite yapısında olduğu belirtilmiştir. Saf ZnO ile karşılaştırıldığında, Zr katkılı ZnO, Al

katkılı ZnO ve Zr-Al ortak katkı ZnO fotokatalizör numunelerinin fotokatalitik aktivitesinin daha fazla gelişme gösterdiği ve Zr-Al ortak katkı ZnO'nun fotokatalitik performansının Zr katkı ZnO veya Al katkı ZnO'dan önemli ölçüde daha iyi olduğu görülmüştür. Zr-Al ortak katkı ZnO numunesi için artan fotokatalitik aktivite yüzeyinde saf ZnO'dan daha fazla OH grubuna sahip olmasına bağlanmıştır. Ortak katkılama, ışıkla-üretilmiş elektron-delik çiftlerinin rekombinasyonunu etkili bir şekilde bastırabildiği, böylece fotokatalitik aktivitenin ve ZnO'nun stabilitesinin iyileştirilmesini destekleyebildiği belirtilmiştir (Yu vd., 2012).

Yarı iletken fotokatalizörler, fotokatalitik oksidasyonları indüklemek, yani UV ışık ışıması altında nano-malzemelerin yüzeyindeki kirleticilerin tamamen bozulması gibi olağanüstü özellikleri nedeniyle çevresel uygulamalara dikkat çekmiştir. Christy vd (2020) yaptıkları çalışma ile farklı ağırlık oranlarında sol-jel tekniği ile Zr(IV) katkı ZnO fotokatalizör üretmiştir. Üretilen fotokatalizörlerin fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesi için Reaktif Red 141 (RR141), Reaktif Yellow 105 (RY105) ve Reaktif Orange 84 (RO84) boya moleküllerini kullandılar. %4 Zr katkı ZnO kullanılan tüm boyarmaddeler için optimum katkı oranı olarak seçilmiş ve çözelti pH'ı, ışınlama süresi, katalizör dozajı, boya moleküllerinin başlangıç konsantrasyonu gibi çeşitli proses parametrelerinin etkileri araştırmacılar tarafından incelendi. Optimum ışınlanma süresi, fotokatalizör dozajı ve pH sırasıyla 40 dakika, 0,1 gram ve pH= 7'dir. RR141, RY105 ve RO84'ün bozunma verimliliğinin sözde birinci dereceden kinetiği izlediği ve boyarmaddelerin giderimi amacıyla kullanılabilmesi bulundu (Christy vd., 2020).

Oksit yarı iletken nanomalzemeler, küçük partikül boyutları ve dolayısıyla büyük aktif yüzeyleri nedeniyle giderek artan bir ilgi görmektedir. Bu özellikler arasında fotokatalitik özellikler özellikle ilgi çekicidir. Bunun nedeni bu tür nanomalzemelerin atıksu arıtımında kullanılabilmesidir. Bu amaçla Dlugosz vd (2020) mikrodalga ışınlama ile iki aşamalı bir çökeltme yöntemi kullanılarak farklı kütle konsantrasyonlarında ZrO₂ (%1, %5, %10, %20) içeren ZrO₂-ZnO nanoparçacıkları hazırlamışlardır. Elde edilen malzemelerin fotokatalitik özellikleri, UV ışınması altında Metilen Blue (MB) gideriminde kullanılmış ve %10 ZrO₂ içeren ZnO'nun, en yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu görülmüştür. Başlangıç MB konsantrasyonu,

çözelti pH'ı ve fotokatalizörün kütlesi, üretilen malzemenin fotokatalitik performansı ve MB'nin giderimini belirlemek için kullanıldı. MB konsantrasyonu 30 mg/dm³, pH 9, ZrO₂-ZnO dozajı 70 mg ve UV ışınlaması altında 30 dakikalık reaksiyon süresi sonunda %97 ile en yüksek giderim verimi elde edilmiştir (Dlugosz vd., 2020).

Sentetik organik boyarmadde içeren atıksular, çevre ve canlı organizmaların sağlığı için önemli tehdit oluşturmaktadır. Wahba vd (2020) sentetik tekstil boyalarını parçalayabilen aktif materyallerin geliştirilmesi için Zr katkılı ZnO ve ZrO₂/ZnO hetero-yapılarından oluşan yüksek verimli fotokatalizörler sentezlemişlerdir. Saf ve ağırlıkça %5 Zr katkılı ZnO'da tek fazlı ZnO altıgen yapı bulunurken, daha yüksek Zr katkı (ağırlıkça %10-50) oranlarında altıgen ZnO ve tetragonal veya monoklinik ZrO₂'den oluşan çok fazlı yapılar tespit edilmiştir. ZrO₂ içeriği ağırlıkça %30, %40 ve %50 olan ZrO₂/ZnO nanokompozitleri, homojen partikül boyutu dağılımına sahip benzer küresel taneler göstermektedir. Fotokatalitik deneylerin sonuçlarının, hem Zr katkılı ZnO hem de ZrO₂/ZnO nanokompozitlerinin Indigo Carmin (IC) ve Metilen Blue (MB) giderimi için dikkate değer fotokatalitik aktiviteler sergilediği görülmüştür. En yüksek giderim verimi ZrO₂/ZnO (50:50) nanokompozit tarafından, IC giderimi için 300 dakika sonunda %99, MB giderimi için 150 dakika sonunda %97 olarak gerçekleştiği belirtilmiştir. ZrO₂/ZnO nanokompozitinin üstün aktivitesi, güçlü arayüzey yüzey etkileşimi nedeniyle yük ayrımındaki artışlara bağlanmıştır (Wahba vd., 2020).

Lee vd (2020) yaptıkları çalışmada belediye atıksularının ters ozmos ile arıtımı sonucunda elde edilen ters ozmos konsantrasyonunun (ROC), yüksek konsantrasyonlarda karmaşık toksik biyorefrakter kirleticiler içerdiği ve ROC'de bulunan kirleticilerin giderimi amacıyla iki ultraviyole ileri oksidasyon prosesinin (UV/H₂O₂ ve UV/PS) etkisini araştırmışlardır. Araştırmacılar KOİ, kromoforlar ve floroforlar da gözlenen azalmaya dayalı olarak çözünmüş organik maddenin benzer uzaklaştırma verimlerine sahip olduğunu görmüştür. UV/H₂O₂ ve UV/PS prosesinde çözünmüş organik karbon giderimi sırasıyla %9,8 ve %21,6 iken KOİ giderimi sırasıyla %41,2 ve %49,8'dir. Bununla birlikte, UV/PS hem yüksek hem de orta moleküler ağırlıklı (MW) fraksiyonları (%57 ve %67,7) ayrıştırırken, UV/H₂O₂ tercihen sadece yüksek MW fraksiyonunu (%60 ve %39,1) ayrıştırarak, araştırmacılar iki yöntemin farklı reaksiyon

mekanizmalarıyla çalıştığını göstermektedir. UV/PS, kirleticileri elektrofilik ekleme ve hidrokinon üretimi yoluyla tercihen ayrıştırırken, UV/H₂O₂ kirleticileri fenolik halka parçalama reaksiyonları yoluyla tercihen ayrıştırdığı belirtilmiştir (Lee vd., 2020). Bu araştırma sonucunda her iki prosesin farklı reaksiyon mekanizmalarına bağlı olarak giderim performansında farklılıklar gösterdiği sonucuna varılmıştır.

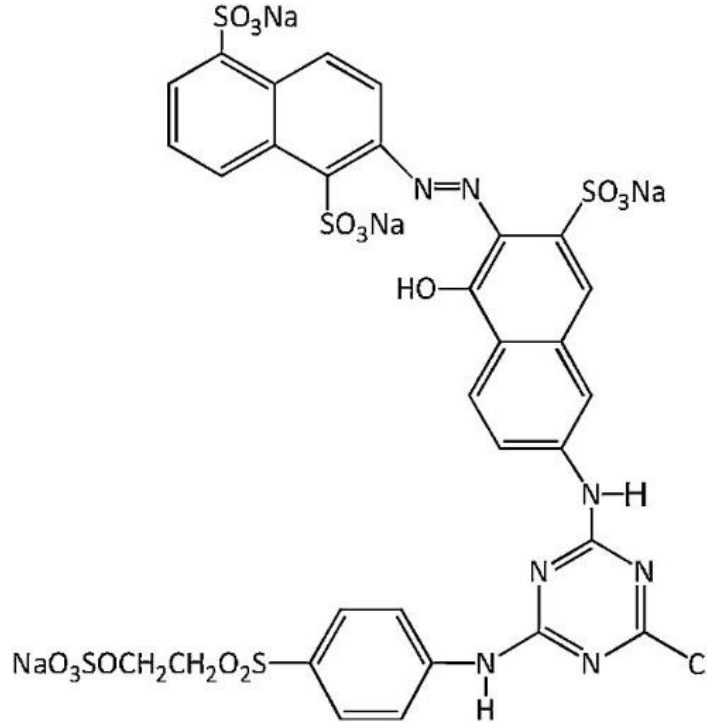
Boyarmaddeler özellikle endüstriyel atıksularda bulunan insan sağlığına ve çevreye yönelik potansiyel tehditleri nedeniyle araştırmacılar arasında giderimi konusunda farklı arıtım yöntemlerini araştırıldığı kirletici türlerinden biridir. Bu tür maddelerin etkili arıtımı amacıyla çalışmalar yapılmıştır. Tekstil sanayisinde kullanılan bir boyar madde olan RO122'nin UV ile giderimini hızlandırmak içinde farklı oksidanlar (H₂O₂, S₂O₈⁻² ve HSO₅⁻) kullanılarak giderimi amacıyla literatürde bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle UV/oksidan prosesi ile RO122 giderimi çalışılmış ve giderim performansı üzerine başlangıç pH değeri, oksidan konsantrasyonu, boyarmadde konsantrasyonu ve çözelti sıcaklığının giderim performansına etkisi araştırılmıştır.

Çalışmanın ikinci kısmında ise düşük maliyetli potansiyel olarak yüksek fotokatalitik özelliklere sahip ve çevre dostu bir madde olarak tanımlanan ZnO'nun RO122 gideriminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. ZnO nanoparçacıklarının fotokatalitik özelliklerinin sınırlamaları, nispeten geniş enerji aralığı ve ZnO nanoparçacıklarının fotokatalitik aktivitesini sınırlayan elektron-delik çiftlerinin hızlı rekombinasyonudur. ZnO nanoparçacıklarının yapısına metal ve metal oksit nanoparçacıklarının eklenerek modifikasyonu, iletim bandı ile valans bandı arasındaki mesafeyi etkiler. Böylelikle, malzemenin fotokatalitik özellikleri iyileştirebilir. Bu nedenle RO122 giderimini hızlandırmak ve ZnO'nun fotokatalitik özelliklerini iyileştirmek amacıyla ZnO'ya farklı oranlarda Zr katkısının etkisi araştırılmıştır.

4. MATERYAL VE METOD

4.1 Kullanılan Kimyasallar ve Ekipmanlar

Bu çalışmada boyar madde olarak Reactive Orange 122 kullanıldı. Hidrojen Peroksit (H₂O₂, 30%) J.T.Baker'den sodyum hidroksit (NaOH, >99%) ve sülfürik asit (H₂SO₄, 96%) Sigma-Aldrich'den satın alındı. Potasyum Persülfat (K₂S₂O₈, >99%) ve Potasyum Peroksimonosülfat (2KHSO₅.KHSO₄.K₂SO₄) Acros Organics'den satın alındı. Kimyasalların tümü ek arıtma olmadan kullanıldı. RO122 ticari saflıkta olup kimyasal yapısı Şekil 4.1'de verildi (Cai vd., 2021).



Şekil 4.1 RO122 azo boyası'nın kimyasal yapısı

Reaksiyon süresine bağlı olarak alınan örneğin analizi (RO122 konsantrasyonu) hemen gerçekleştirildi. RO122 giderim verimi ise Eşitlik 4.1 ile hesaplandı.

$$\text{RO122 giderimi, (\%)} = (1 - C_t/C_o) \times 100 \quad (4.1)$$

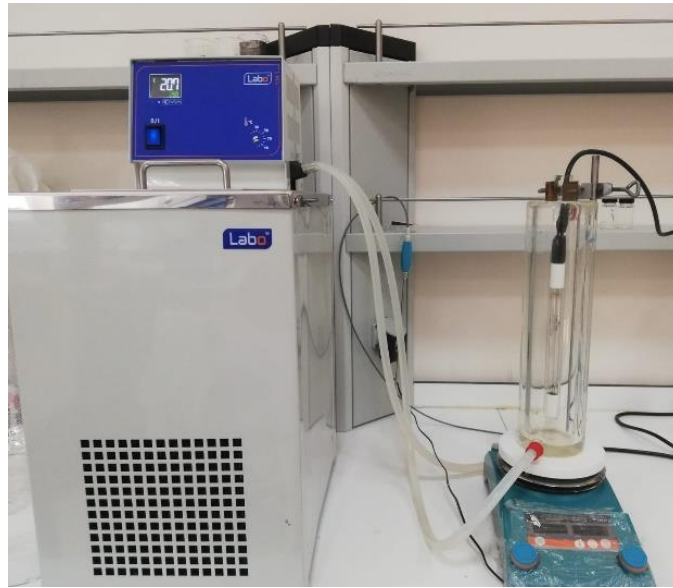
Burada C₀ başlangıç RO122 konsantrasyonunu, C_t ise t zamanındaki RO122 konsantrasyonunu ifade eder.

4.2 Sentetik Atık Su

Reactive Orange 122 içeren boyar madde içeren atık su hâlihazırda çalışmadaki deneylerin kullanımı amacıyla elde edilebilir olmadığı için; deneysel çalışmalar, atık suyun istenen konsantrasyonuna göre boyar maddenin hesaplanan miktarı saf su içerisine eklenmesi ile hazırlanan sentetik atık su kullanılarak yapıldı. Stok çözelti, 1 L saf suya 1000 mg boyar madde eklenerek hazırlandı. Bu çözeltilerden, istenilen konsantrasyonlar uygun bir şekilde seyreltilerek hazırlandı.

4.3 Deneysel Prosedür

Deneyselerde iç çapı 6 cm ve yüksekliği 32 cm olan silindirik ceketli reaktör kullanıldı. Düşük basınçlı bir cıva buharlı lamba (LightTech, GPH 212T5/L4 10W, 254 nm), reaktör ile eş eksenli olarak hizalanan bir kuvars kılıf içine yerleştirildi. Deneyselerde kullanılan çözelti hacmi 600 mL'dir. Sıcaklık ısıtmalı-soğutmali sirkülatör (Labo, C200-H13) kullanılarak kontrol edildi. Çözeltinin homojenliği sağlamak için 600 rpm karıştırma hızında manyetik karıştırıcı (JeioTech, TS-14S) kullanıldı. Deneysel sistem Şekil 4.2'de verildi. Oksidantlar, UV/oksidant prosesi için UV aydınlatmasından önce eklendi. Örnekler önceden belirlenmiş zaman aralıklarında çekildi ve hemen analiz edildi. Başlangıç pH değerlerini ayarlamak için 0,1 M H₂SO₄ veya NaOH çözeltisi kullanıldı.



Şekil 4.2 Proses kurulumu

4.4 Deneysel Metod

4.4.1 Homojen Katalizör

Homojen oksidasyon proseslerinde hidrojen peroksit (H_2O_2 , 30%), potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$, >99%) ve potasyum peroksimonosülfat ($2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$) kullanıldı. Bu kimyasallar farklı konsantrasyonlarda, 120 dakikada 600 mL hacimli ve başlangıç konsantrasyonları farklı olan boyar maddeli sentetik atık suda giderim verimine etkisini ölçmek için istenilen konsantrasyonlarda ilave edilerek kullanıldı.

4.4.2 Heterojen Katalizör

Bu çalışmada, çinko oksit ve zirkonyum katkılı çinko oksit üretildi ve fotokatalitik giderimde kullanıldı. Katalizörün sentezlenmesinde, çinko asetat, zirkonyum oksiklorid ve oksalit asit kullanıldı. Çözücü olarak etanol ve saf su kullanıldı.

4.4.2.1 ZnO katalizörü'nün hazırlanması

ZnO fotokatalizörü sol-jel metodu kullanılarak sentezlendi. Başlangıçta, 2,745 gr çinko asetat hassas terazide tartıldı. Tartılan çinko asetat tozu bir behere konuldu. Toz halindeki çinko asetatın üzerine 65 mL etanol ve 10 mL saf su eklendi. Beherin ağzı parafilm ile kapatıldı ve ısıtma özellikli manyetik karıştırıcıda $60^\circ C$ 'de ve 350 rpm'de yarım saat karıştırıldı. Bu çözelti sonucunda 0,817 gram Zn elde edildi. Aynı zamanda 3,15 gr oksalik asit tartıldı ve behere alınan toz halindeki oksalik asidin üzerine 50 mL etanol eklendi. Yine bu beherinde ağzı parafilm ile kapatılarak ısıtma özellikli manyetik karıştırıcıda $60^\circ C$ 'de ve 350 rpm'de yarım saat karıştırıldı. Yarım saat sonunda oksalik asidin olduğu beher alınarak karışması devam eden çinko asetatın olduğu behere damlalık yarımıyla ortalama 40 dakika sürede eklendi. Eklemenin ardından yarım saat daha karıştırıldı. Yarım saat sonunda karıştırma ve sıcaklık kapatıldı. Oda sıcaklığına gelmesi beklendi ve sonucunda aerojel oluşumu gözlemlendi. Etüvde $80^\circ C$ 'de 24 saat bekletildi. 24 saatin sonunda kserojel oluşumu gözlemlendi. Beher içerisinde oluşan kserojel kazındı ve öğütüldü. Öğütülen toz 5000 rpm'de olan santrifüj yardımı ile 10 dakika sürede iki defa saf su ile yıkandı. Yıkama sonrasında

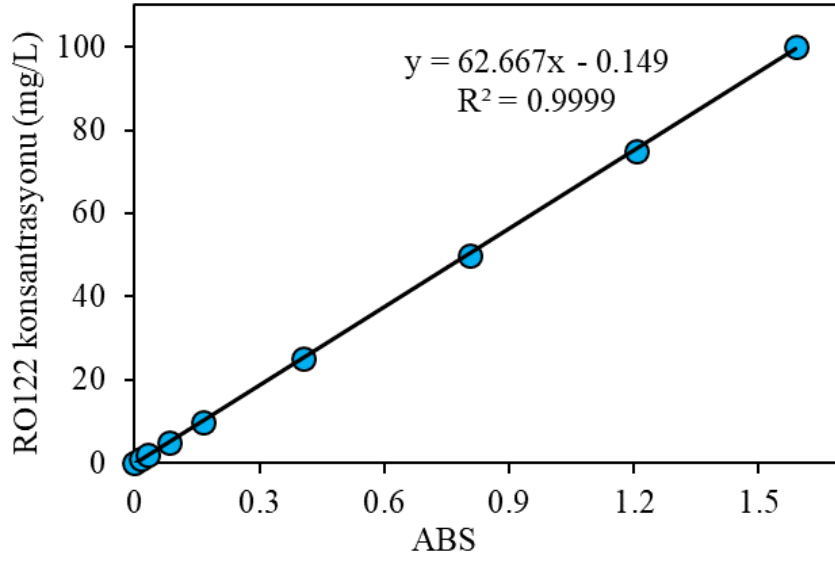
yine 80°C’de olan etüvde 24 saat kurutuldu. Kurutulmuş olan numune tekrar öğütüldü. Öğütülmüş olan numune sonrasında 500°C’de 3 saat kalsine edildi.

4.4.2.2 Zr katkılı ZnO katalizörü’nün hazırlanması

Zrt katkılı ZnO fotokatalizörü sol-jel metodu kullanılarak sentezlendi. Öncelikle, 4.1 gram zirkonyum oksiklorid hassas terazide tartıldı ve 50 mL balon joje’ye alındı. Tozun üzerine 50 mL saf su eklendi. Sonuçta 0,25 molar Zr elde edildi. 2,745 gram çinko asetat tartılır ve ayrı bir behere alınır. Daha sonra 65 mL etanol ve 10 mL saf su eklenir. Beher parafilm ile kapatılır ve beher ısıtma özellikli manyetik karıştırıcıda 60°C’de 15 dakika karıştırılır. 15 dakika sonrasında 0,25 molarlık Zr çözeltisinden sırasıyla her bir ayrı çözeltiye 0,45 (%1,25); 0,9 (%2,5); 1,8 (%5); 3,6 (%10) mL eklenerek 15 dakika daha 60°C’de ağzı kapalı bir şekilde karıştırıldı. Aynı zamanda 3,15 gr tartılan oksalik asit behere alınarak üzerine 50 mL etanol eklendi ve ağzı kapalı bir biçimde yarım saat karıştırıldı. Yarım saatin sonunda oksalik asidin olduğu çözelti, Zr ve Zn içeren çözeltiye damlalık yardımı ile ortalama 40 dakika’da eklendi ve yarım saat daha karıştırıldı. Yarım saatin sonunda sıcaklık ve karıştırma kapatılarak oda sıcaklığına gelmesi beklendi. Oda sıcaklığına geldikten sonra aerojel oluşumu gözlemlendi. Etüvde 80°C’de 24 saat bekletildikten sonra oluşan kserojel kazındı ve öğütüldü. Öğütülen toz 5000 rpm’de santrifüj yardımı ile 10 dakika iki kez saf su ile yıkandı. Yıkanan numuneler yine etüvde 80°C’de 24 saat kurutuldu. Kuruyan numune tekrar öğütüldü. Öğütülen kısım 500°C’de 3 saat kalsine edildi.

4.5 Kalibrasyon Eğrisinin Hazırlanması

1 gr RO122 boyası 1000 mL saf su içerisinde çözülerek 1000 mg/l konsantrasyonunda stok çözelti elde edildi. Bu stok çözeltilerden seyreltme denklemi kullanılarak 25 mL çözelti için 0, 1, 2, 5, 10, 25, 50, 75, 100 mg/L konsantrasyonlarında kalibrasyon eğrisi oluşturmak için çözeltiler hazırlandı. Spektrometre kullanılarak absorbans değeri 487 nm olarak gözlemlendi. Belirlenen dalga boyunda hazırlanan kalibrasyon eğrisi Şekil 4.3’te verilmiştir.



Şekil 4.3 Kalibrasyon eğrisi

4.6 Kinetik Analiz

Organik bileşiklerin ileri oksidasyon prosesleri tarafından giderimi genellikle sözde birinci derece kinetiği takip eder (Ferreira vd., 2019; He vd., 2014). Türetilen görünür hız sabiti (k_1) bir dereceye kadar tüm reaksiyonun hızını gösterebilir. Bu nedenle, sözde birinci derece kinetik model (Eşitlik 4.2) bu çalışmada çeşitli reaksiyon koşulları altında RO122'nin giderim kinetiğini taklit etmek için benimsendi.

$$dC/dt = -k_1 t \quad (4.2)$$

Burada k_1 sözde birinci derece kinetik model için hız sabitidir (dakika^{-1}); t reaksiyon süresidir; C_0 ve C_t ise sırasıyla 0 ve t reaksiyon süresindeki RO122 konsantrasyonudur (mg/L). Doğrusal olmayan regresyon ile kinetik model parametrelerini tahmin etmek için Microsoft Excel'in çözücü eklenti aracı kullanıldı.

4.7 Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

Kimyasal reaksiyonların hızı sıcaklık artışı ile önemli ölçüde artmakta olup sıcaklıktaki birkaç derecelik artış reaksiyonun hızını iki katına çıkarabilmektedir. Arrhenius denklemi (Eşitlik 4.3) kimyasal reaksiyon hızı sabiti ile sıcaklık arasındaki ilişkiyi gösteren ampirik bir formüldür.

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} \quad (4.3)$$

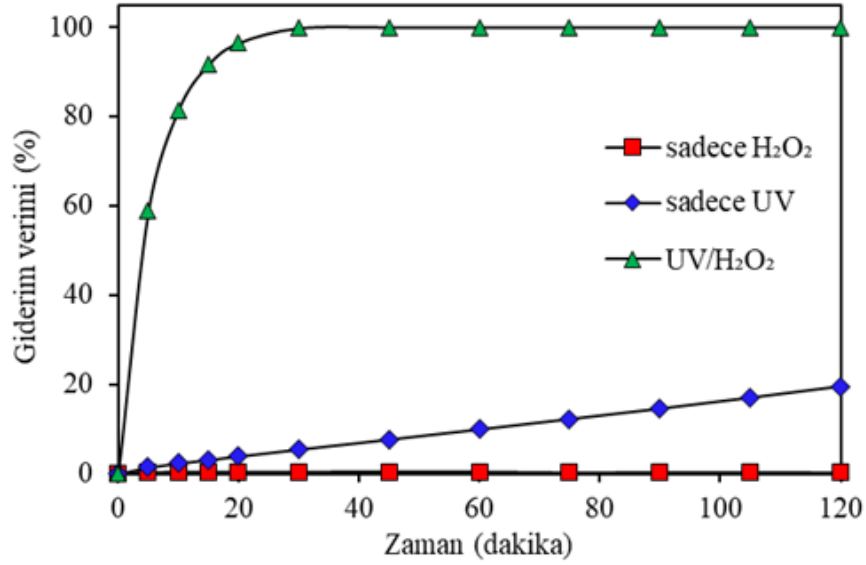
Burada k_1 sözde birinci derece kinetik hız sabiti, E_a aktivasyon enerjisi (kJ/mol), R (8,314 J/(mol.K)) ideal gaz sabiti, T (°K) sıcaklık ve A üstel faktör olarak tanımlanır.

5. BULGULAR

5.1 UV/H₂O₂ sisteminde RO122'nin giderimi

5.1.1 RO122'nin H₂O₂, UV ve UV/H₂O₂ ile giderilmesi

Şekil 5.1'de, RO122 için 120 dakika süren H₂O₂, UV ve UV/H₂O₂ prosesleri ile RO122'nin giderimi gösterilmektedir. Deneylerde başlangıç RO122 konsantrasyonu 50 mg/L, H₂O₂ konsantrasyonu 50 mg/L, sıcaklık 20°C ve başlangıç pH değeri 7'dir. H₂O₂, UV ve UV/H₂O₂ kullanılarak renk gideriminin verimleri anlatılmak istenirse; Sadece H₂O₂ kullanıldığında 120'inci dakikanın sonunda giderimin çok az olduğu ve giderim veriminin önemsiz oranda olduğu gözlemlenmiştir.



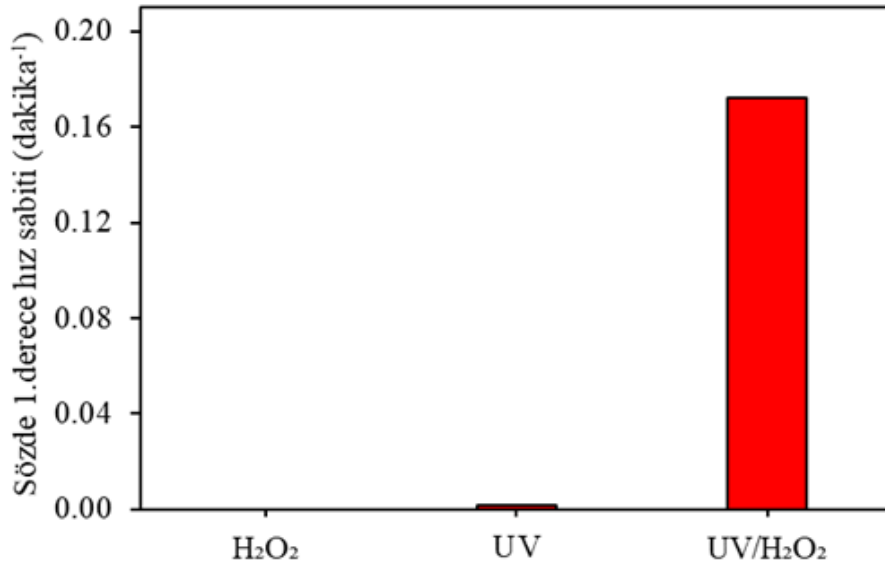
Şekil 5.1 RO122'nin H₂O₂, UV ve UV/H₂O₂ ile giderilmesi

Sadece UV kullanımında sadece H₂O₂'ye göre giderimin veriminin daha fazla olduğu ve giderim veriminin, 120 dakikanın sonunda %19,5 olduğu gözlemlenmiştir. Bu giderim organik bileşiklerin doğrudan UV ışınlamasına atfedilir (Beltrán vd., 1997). Benzer sonuçlar brilliant green, thiamphenicol ve sulfamethoxazole gideriminde de bildirilmiştir (Ao ve Liu, 2016; Rehman vd., 2018; Wang vd., 2017). UV/H₂O₂ kullanımı giderimi sadece UV ve sadece H₂O₂'ye göre çok daha iyi oranda giderim verimi sağlamış olup %100 giderim sağlayarak en iyi giderim verimi elde edilmiştir.

H₂O₂'nin UV ile birleşmesi (aktifleştirilmesi) sonucunda Eşitlik 5.1'de verilen reaksiyona bağlı olarak reaktif tür oluşumu meydana gelmiştir ve oluşan reaktif türler RO122'nin giderilmesini önemli ölçüde arttırmıştır.



Şekil 5.2'de, UV ve UV/H₂O₂ ile RO122'nin sözde birinci derece kinetik hız sabitleri gösterilmektedir. UV ışınlanması ve H₂O₂ arasındaki sinerjistik etkinin, giderim performanslarını dikkat çekici derecede etkilediği söylenebilir. H₂O₂, UV ve UV/H₂O₂ prosesleri karşılaştırıldığında, UV/H₂O₂ prosesinin tam degradasyon için reaksiyon süresini açıkça kısalttığı ve bunun da UV/H₂O₂ prosesinin sadece H₂O₂ ve sadece UV proseslerinden daha iyi performans gösterdiğini kanıtladığı görülmektedir. Sonuçlara bakıldığında C₀= 50 mg/L, H₂O₂= 50 mg/L, T= 20 °C, pH= 7 deneysel şartlarına sahip giderim veriminin 1.dereceden kinetik hız sabitinin değişiminde en yüksek sözde 1.derece hız sabiti, UV/H₂O₂ sisteminde k₁ (dakika⁻¹) 0,1721 olarak görülmektedir.

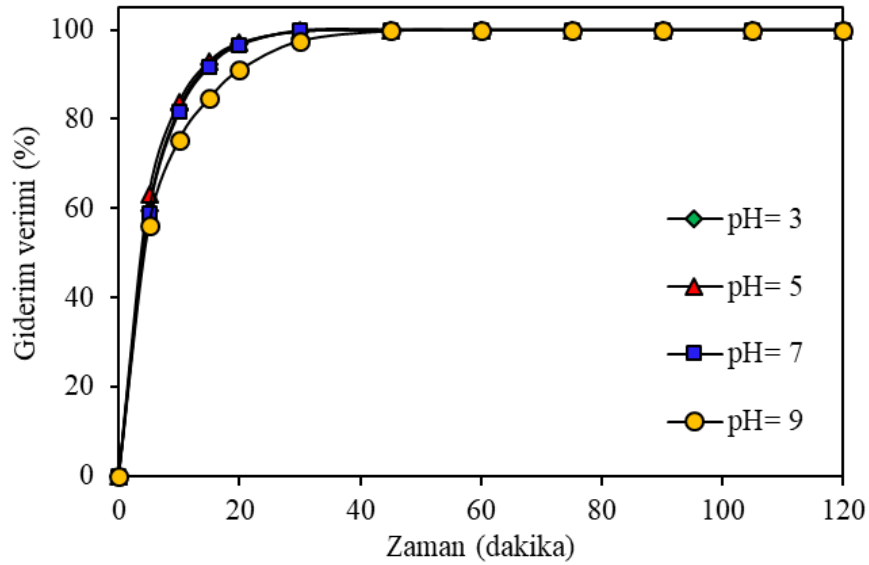


Şekil 5.2 Sadece H₂O₂, sadece UV ve UV/H₂O₂ sözde 1.dereceden kinetik hız sabitlerinin değişimi

5.1.2 UV/H₂O₂ sisteminde başlangıç pH değerinin etkisi

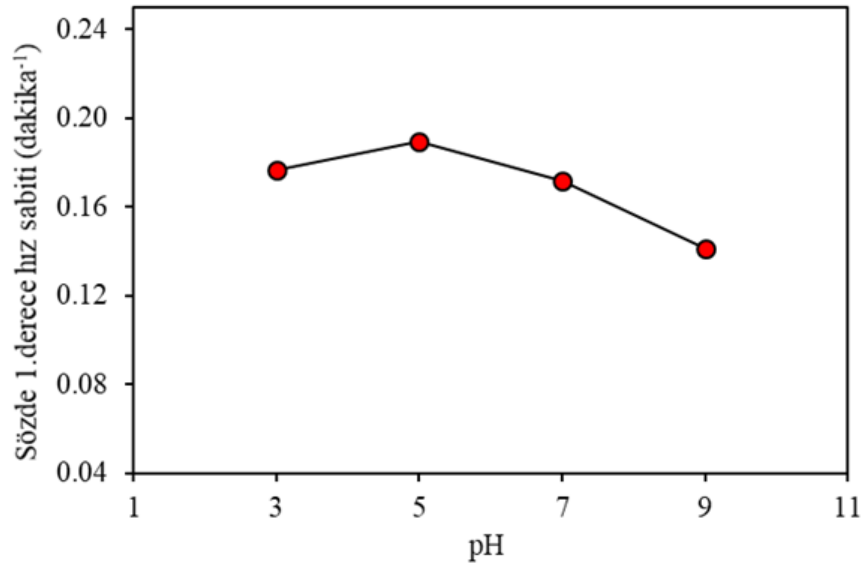
Çözelti pH değeri giderim verimi üzerine iki önemli rol oynar. İlk olarak, çözeltideki aktif oksidasyon türleri çözelti pH değerinden büyük ölçüde etkilenir (Ding vd., 2016; Liang vd., 2007). İkinci olarak, organik bileşikler farklı çözelti pH değerleri altında

özgün pKa değerlerine göre farklı formlara transfer edilir ve bu da radikal türlere karşı farklı reaktiviteye yol açar (Zhao vd., 2013). Bu nedenlerden dolayı çözelti pH değeri UV ışınlama prosesinde önemli bir parametredir. Bu nedenle farklı başlangıç pH değerlerinde reaksiyon süresine bağlı olarak RO122'nin giderimi üzerine deneyler yapılmıştır. Deneylerde başlangıç RO122 konsantrasyonu 50 mg/L, H₂O₂ konsantrasyonu 50 mg/L ve sıcaklık 20°C olup elde edilen sonuçlar Şekil 5.3'te gösterilmektedir. Başlangıç pH değerleri 3-5-7-9 olarak alınmıştır. 120 dakikalık deney sonucunda görülen giderim verimi başlangıç pH değerlerine göre farklılık göstermektedir. Zaman karşı yapılan deneylerin sonucunda elde edilen verilere göre pH 3, 5 ve 7 değerlerinde boyar madde giderim verimleri arasında çok fazla fark olmadığı görülmektedir. Başlangıç pH değeri 9 olduğunda 10 dakika sonunda %75,39 giderim verimi elde edilirken pH 3, 5 ve 7 değerlerinde sırasıyla %82,38 - %83,87 ve %81,53 boyar madde giderimi elde edilmiştir.



Şekil 5.3 UV/H₂O₂ sisteminde başlangıç pH değerinin RO122'nin giderimi üzerine etkisi

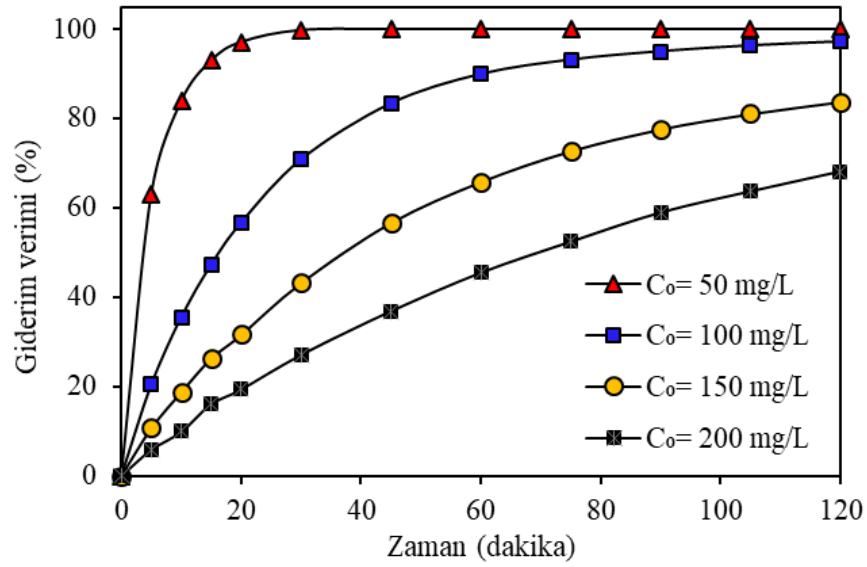
Şekil 5.4'te, UV/H₂O₂ sisteminin C₀= 50 mg/L, H₂O₂= 50 mg/L, T= 20°C deneysel şartlarında başlangıç pH değerinin sözde 1.derece kinetik hız sabiti değeri en yüksek k₁ değeri 0,1897 ile pH 5'te görülmektedir. En düşük hız ise k₁ değeri 0,1411 ile pH 9'da görülmektedir. Bu nedenle bundan sonraki deneylerde optimum başlangıç pH değeri 5 olarak kabul edilmiştir.



Şekil 5.4 UV/H₂O₂ sisteminde başlangıç pH değerinin sözde 1. derece kinetik hız sabiti üzerine etkisi

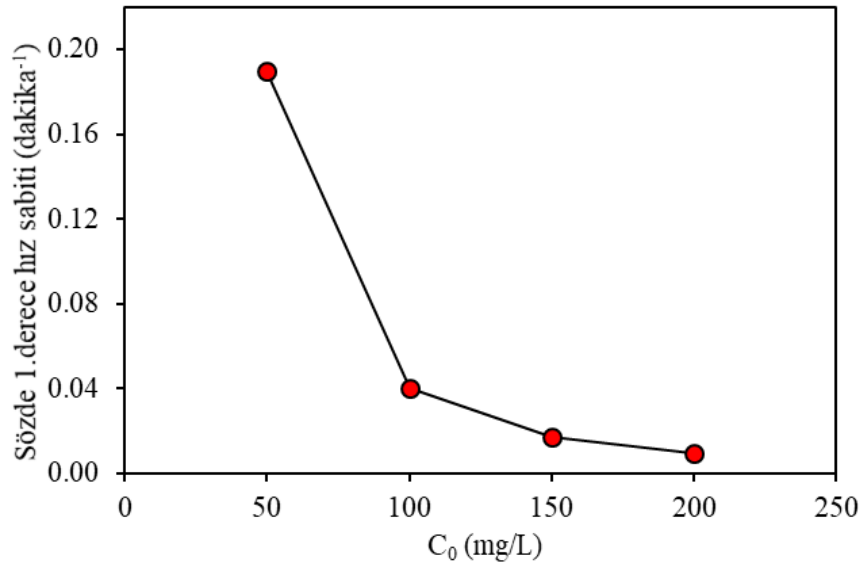
5.1.3 UV/H₂O₂ sisteminde başlangıç RO122 konsantrasyonunun etkisi

Şekil 5.5'te, 120 dakika boyunca yapılan UV/H₂O₂ sisteminde başlangıç konsantrasyonunun giderim verimine etkisi verilmiştir. Deneylerde sıcaklık 20°C, başlangıç pH değeri 5 ve başlangıç H₂O₂ konsantrasyonu 50 mg/L olarak alınmıştır. Başlangıç konsantrasyonunun (C₀) boyar madde giderimine etkisine 50-100-150-200 mg/L değerlerinde bakılmıştır. En iyi giderim verimi 45 dakika sonunda %100 olarak 50 mg/L boyar madde konsantrasyonun'da gözlemlenmiştir. 100 ve 150 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda ise 120 dakika sonunda boyar madde giderimleri sırasıyla %70,82 ve %83,81 olarak elde edilmiştir. En düşük giderim verimi ise 120 dakika sonunda %68,16 olarak 200 mg/L'de görülmüştür. RO122 konsantrasyonunun artırılması ile giderim verimlerinin azaldığı görülmüştür.



Şekil 5.5 UV/H₂O₂ sisteminde RO122'nin giderimi üzerine başlangıç RO122 konsantrasyonunun etkisi

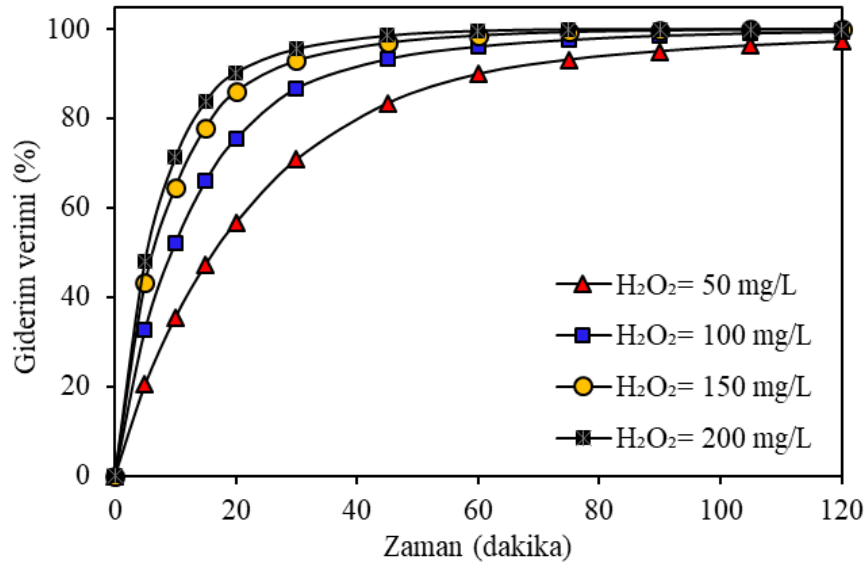
Şekil 5.6'da, UV/H₂O₂ sisteminde sözde 1.derece kinetik hız sabiti değerleri görülmektedir. Reaksiyon hız sabiti değerleri de başlangıç boya konsantrasyonunun artışı ile azaldığı ve en yüksek reaksiyon hız sabiti değeri (0,1897 dakika⁻¹) 50 mg/L'da elde edildiği görülmüştür. 100 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu için ise hız sabiti değeri 0,0401 dakika⁻¹ olarak hesaplanmıştır. İlave edilen sabit miktarda oksidan konsantrasyonu nedeniyle başlangıç boya konsantrasyonun artışına bağlı olarak giderim verimleri ve reaksiyon hız sabiti değerlerinin azaldığı görülmüştür. Benzer sonuçlar, carbamazepine and antipyrine gideriminin yapıldığı ve sözde birinci derece hız sabitinin başlangıç kirlenici konsantrasyonunun artmasıyla azaldığı belirtilen çalışmalarda da bildirilmiştir (Deng vd., 2013; Tan vd., 2013).



Şekil 5.6 UV/H₂O₂ sisteminde başlangıç RO122 konsantrasyonunun sözde 1.derece kinetik hız sabiti üzerine etkisi

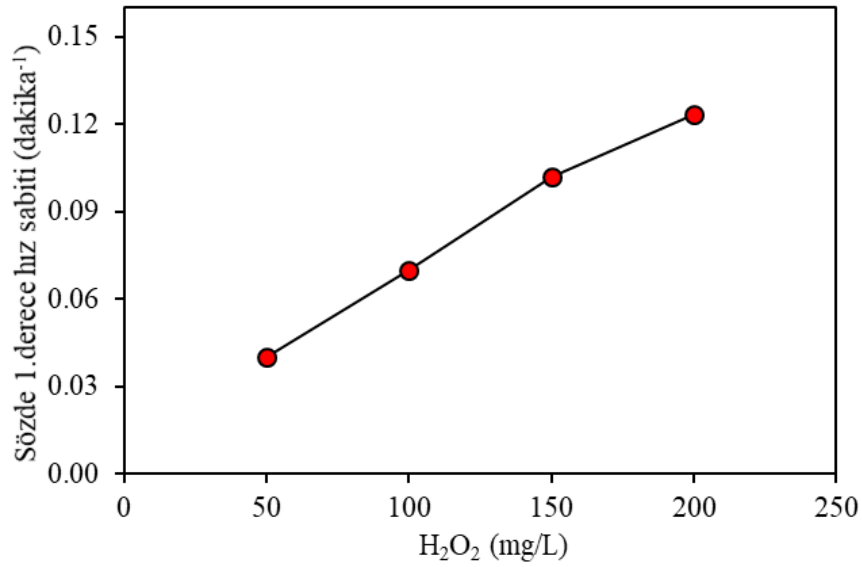
5.1.4 UV/H₂O₂ sisteminde başlangıç H₂O₂ konsantrasyonunun etkisi

Yalnızca H₂O₂ kullanılarak yapılan kontrol deneylerinde RO122'nin giderimi önemsiz olduğu daha önce yapılan deneyler sonucunda tespit edilmiştir (Şekil 5.1). Bu nedenle, UV ile farklı oksidanların etkileşiminin RO122 giderimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Şekil 5.7'de, 120 dakikalık deneyde ve UV/H₂O₂ sisteminde RO122'nin giderim veriminin üzerinde H₂O₂'nin başlangıç konsantrasyonunun etkisi verilmektedir. Deneylerde başlangıç RO122 konsantrasyonu 100 mg/L, sıcaklık 20°C ve başlangıç pH değeri 5'dir. RO122 varlığında oksidan konsantrasyonunun artışı ile RO122 giderim verimlerinin arttığı görülmüştür. Denenen H₂O₂ başlangıç konsantrasyonları 50-100-150-200 mg/L'dir. En iyi giderim verimi 90 dakika sonunda %100 giderim ile 200 mg/L H₂O₂ konsantrasyonunda meydana gelmiştir. En düşük H₂O₂ konsantrasyonunda (50 mg/L) boyar madde giderim verimi ise 120 dakika sonunda %97,19 olarak görülmüştür.



Şekil 5.7 UV/H₂O₂ sisteminde RO122'nin giderimi üzerine başlangıç H₂O₂ konsantrasyonunun etkisi

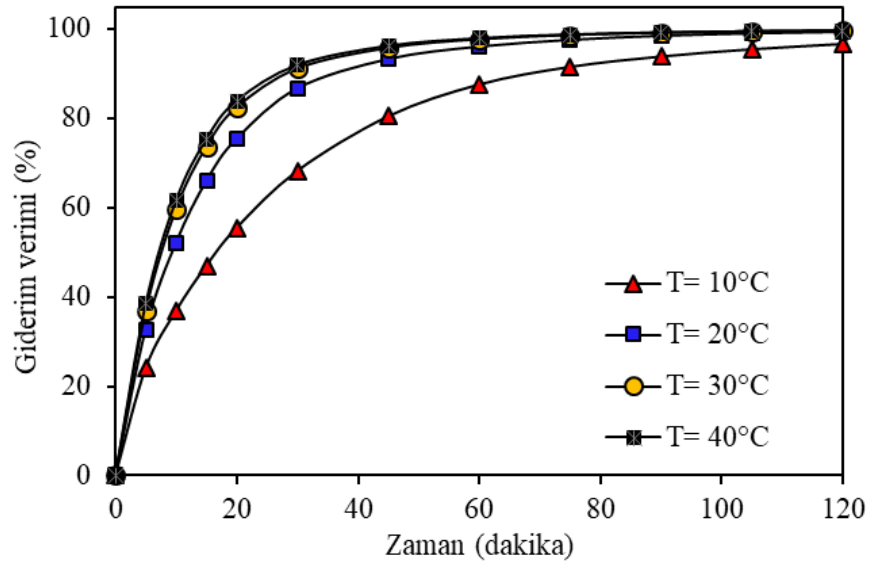
Şekil 5.8'de, UV/H₂O₂ sisteminde başlangıç H₂O₂ konsantrasyonunun sözde 1.derece kinetik hız sabiti üzerine etkisi gösterilmektedir. UV tabanlı İOP'lerinde ki RO122'nin giderimi, sözde birinci derece kinetiğe iyi uymaktadır. Sözde 1.derece kinetik hız sabiti en yüksek $k_1 = 0,1234 \text{ dakika}^{-1}$ olarak 200 mg/L H₂O₂ konsantrasyonunda görülmüştür. En düşük ise $k_1 = 0,0401 \text{ dakika}^{-1}$ ile 50 mg/L H₂O₂ konsantrasyonunda olmuştur. Genellikle, giderim hızı; düşük oksidan konsantrasyonlarında üretilen radikallerin miktarı ile orantılı olacaktır. Bununla birlikte, fazla oksidan kullanılması kendi kendini temizleme etkisinden dolayı giderim hızlarını etkileyebilir (Chen vd., 2018; Deng vd., 2013). Bu çalışmada, kullanılan H₂O₂ konsantrasyonunun artışı ile giderim hızlarının da arttığı görülmüştür. Bu da kullanılan oksidan konsantrasyonlarının inhibisyon noktasının altında olduğunu göstermektedir. Eklenen oksidan türlerinden bağımsız olarak sözde birinci derece hız sabiti değerlerinin oksidan konsantrasyonunun artışıyla doğrusal bir ilişki sergilediği görülmüştür.



Şekil 5.8 UV/H₂O₂ sisteminde başlangıç H₂O₂ konsantrasyonunun söзде 1.derece kinetik hız sabiti üzerine etkisi

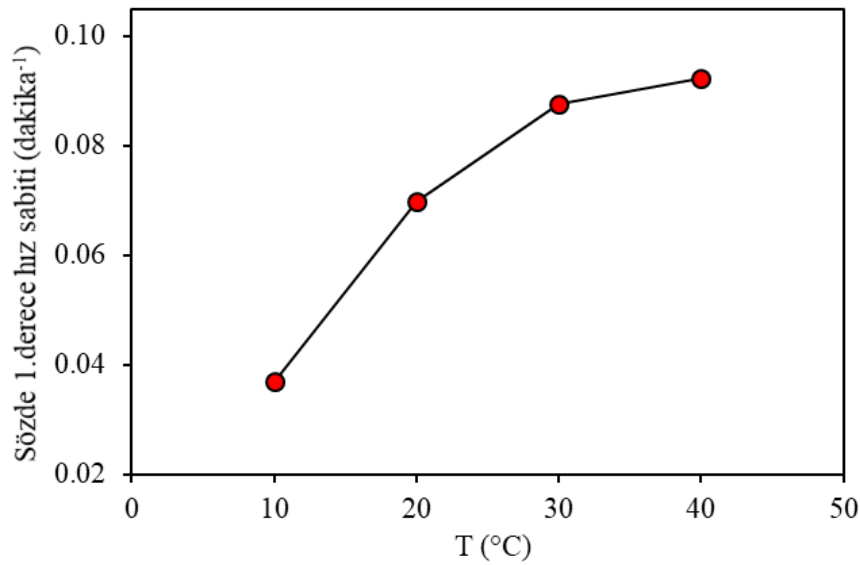
5.1.5 UV/H₂O₂ sisteminde RO122'nin giderimi üzerine sıcaklığın etkisi

Şekil 5.9'da, 120 dakikalık deneyde ve UV/H₂O₂ sisteminde RO122'nin giderim verimi üzerinde sıcaklığın etkisi verilmektedir. Giderim verimine sıcaklığın etkisine 10-20-30-40°C değerlerinde bakılmıştır. Deneylerde başlangıç RO122 konsantrasyonu 100 mg/L, başlangıç H₂O₂ konsantrasyonu 100 mg/L ve başlangıç pH değeri 5'tir. Sıcaklığın etkisine bakıldığında giderim veriminin en iyi olduğu sıcaklık değerinin 120 dakika sonunda %99,64 ile 40°C'de olduğu görülmüştür. En düşük giderim veriminin ise 120 dakika sonunda %96,76 ile 10°C'de olduğu görülmüştür. Sıcaklık, hidrojen peroksitten hidroksil radikallerinin oluşumunu teşvik eder ve bu radikallerin kirleticilere karşı reaktivitesini artırır (Sanz vd., 2013). UV/H₂O₂ prosesinde sıcaklık arttıkça giderim hızlarında artış gözlenmiştir. Ancak sıcaklığın 30°C'den 40°C'ye artışı giderim hızında kayda değer bir değişim göstermemektedir. Sızıntı suyu arıtımı yapılan bir çalışmada sıcaklığın 30°C'den 40°C'ye artışı H₂O₂'nin bozunma hızını arttırdığı belirtilmektedir. Çünkü daha yüksek sıcaklık H₂O₂'nin serbest radikal temizleyici olmasını sağladığı ve böylece hidroksil radikallerinin konsantrasyonunun azaldığı belirtilmektedir (Hu vd., 2011).



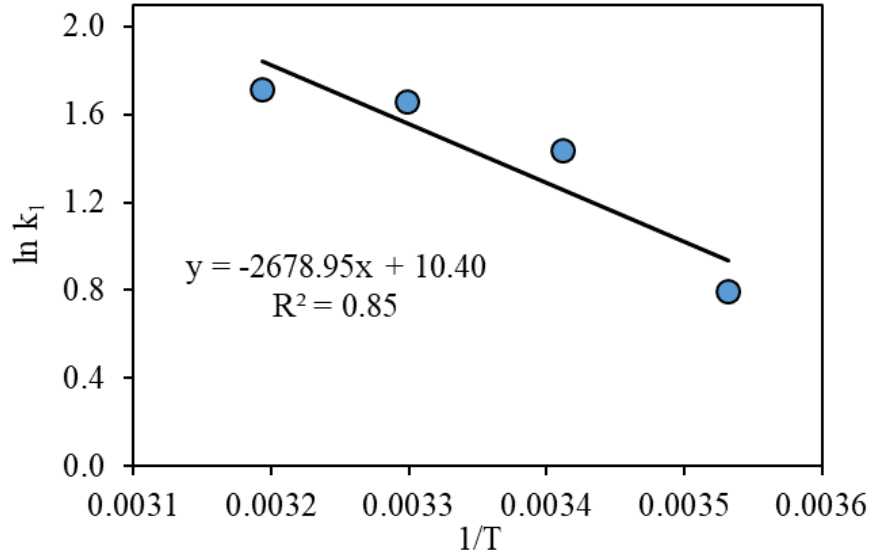
Şekil 5.9 UV/H₂O₂ sisteminde RO122'nin giderimi üzerine sıcaklığın etkisi

Şekil 5.10'da, UV/H₂O₂ sisteminde sıcaklığın sözde 1.derece kinetik hız sabiti üzerine etkisini göstermektedir. Sözde 1.derece kinetik hız sabiti üzerinde en yüksek değere sahip sıcaklık değeri 40°C'de $k_1 = 0,0925$ dakika⁻¹ olarak meydana gelmiştir. 30°C ve 20°C'de ise k_1 değerleri sırasıyla 0,0877 dakika⁻¹ ve 0,0700 dakika⁻¹ olarak hesaplanmıştır. En düşük hız sabiti değeri ise $k_1 = 0,0369$ dakika⁻¹ ile 10°C'de olmuştur. Proses sıcaklığının artırılması, H₂O₂'nin, radikallere ayrışmasını hızlandırmaktadır, bunun da organik kirleticilerin giderim verimlerini arttırdığı ve böylece giderim süresinin kısalmış olduğu söylenebilmektedir.



Şekil 5.10 UV/H₂O₂ sisteminde sıcaklığın sözde 1.derece kinetik hız sabiti üzerine etkisi

Şekil 5.11’de verilen grafikteki doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanmıştır. Şekil 5.11 incelendiğinde, daha yüksek sıcaklıklar daha fazla sayıda radikal üretir ve çözeltide daha hızlı RO122 giderimi sağlanır. Bu sonuçlar, H_2O_2 ’nin termal olarak aktive edilebileceğini göstermektedir. Arrhenius denkleminde göre aktivasyon enerjisi (E_a) 22,27 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, UV/ H_2O_2 prosesinde daha yüksek sıcaklıkların RO122’nin giderimi için faydalı olduğunu göstermektedir.



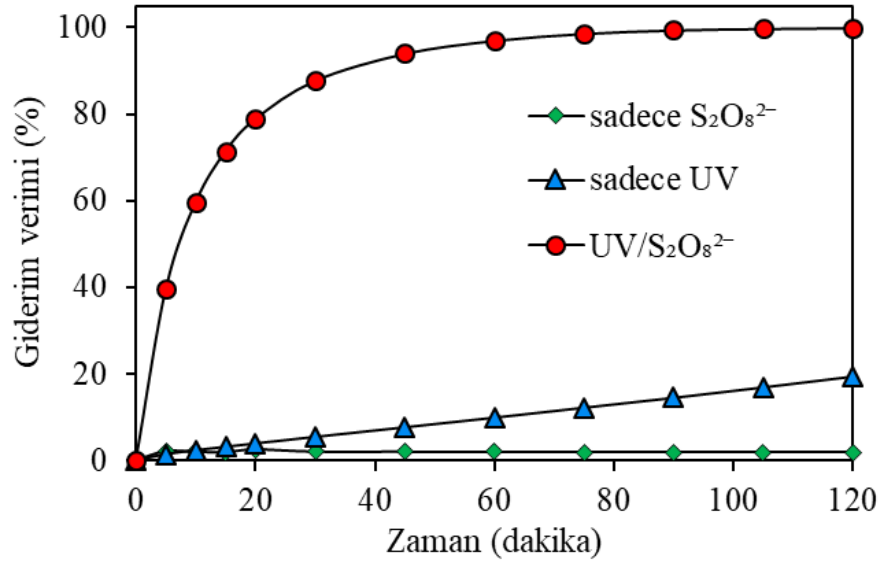
Şekil 5.11 UV/ H_2O_2 prosesi için Arrhenius grafiği

5.2 UV/ $S_2O_8^{2-}$ sisteminde RO122’nin giderimi

5.2.1 RO122’nin Sadece UV, Sadece $S_2O_8^{2-}$ ve UV/ $S_2O_8^{2-}$ ile giderilmesi

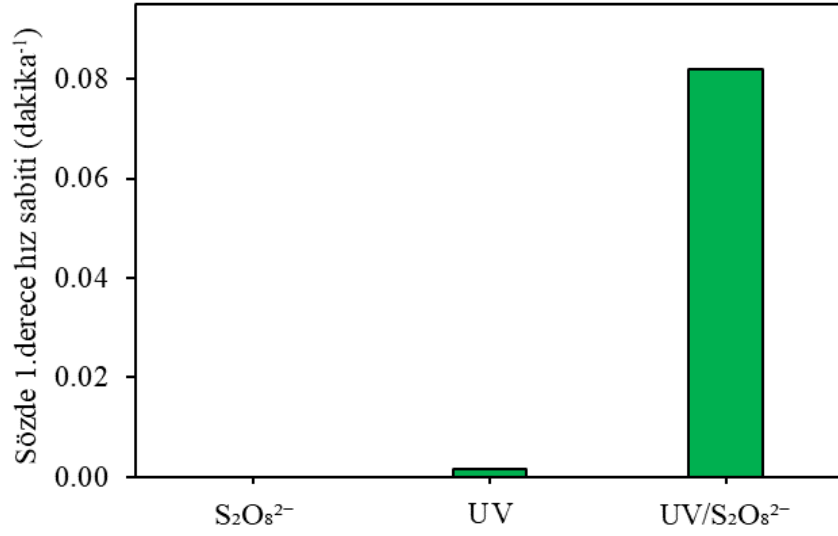
Şekil 5.12’de RO122 için 120 dakika süren $S_2O_8^{2-}$, UV ve UV/ $S_2O_8^{2-}$ deneyi ile RO122’nin giderimi gösterilmektedir. Deneylerde başlangıç RO122 konsantrasyonu 50 mg/L, başlangıç $S_2O_8^{2-}$ konsantrasyonu 50 mg/L, sıcaklık $20^\circ C$ ve başlangıç pH değeri 7’dir. $S_2O_8^{2-}$, UV ve UV/ $S_2O_8^{2-}$ kullanılarak renk giderim verimleri anlatılmak istenirse; sadece $S_2O_8^{2-}$ kullanıldığında 120’inci dakikanın sonunda giderimin önemsiz ölçüde olduğu görülmüştür. Sadece UV kullanıldığında ise $S_2O_8^{2-}$ ’e göre giderim verimin çok daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. UV/ $S_2O_8^{2-}$ ’nin bir arada kullanılması sonucunda ise diğer iki prosese göre RO122’nin giderimine çok daha iyi etki sağlayarak 120 dakika sonunda %99,92 giderim verimine ulaşarak en iyi sonucu

vermiştir. $S_2O_8^{2-}$ 'nin UV ile birleşmesi (aktifleştirilmesi) sonucunda aşağıdaki eşitlikte verilen reaksiyona bağlı olarak reaktif tür oluşumu meydana gelmekte ve oluşan reaktif türler RO122'nin giderilmesini önemli ölçüde arttırmaktadır.



Şekil 5.12 RO122'nin Sadece UV, Sadece $S_2O_8^{2-}$ ve UV/ $S_2O_8^{2-}$ ile giderilmesi

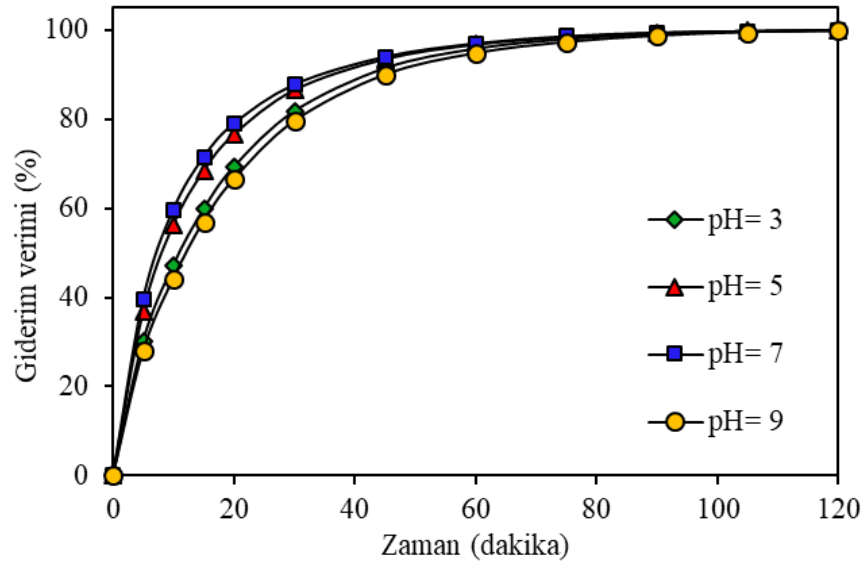
Şekil 5.13'te, UV, $S_2O_8^{2-}$ ve UV/ $S_2O_8^{2-}$ ile RO122'nin sözde 1.dereceden kinetik hız sabitinin değişimi gösterilmektedir. UV/ $S_2O_8^{2-}$ prosesinin, sadece UV ve sadece $S_2O_8^{2-}$ prosesleri ile karşılaştırıldığında, tam degradasyon için reaksiyon süresini açıkça kısalttığı ve bunun da UV/ $S_2O_8^{2-}$ prosesinin sadece UV ve sadece $S_2O_8^{2-}$ proseslerinden daha iyi performans gösterdiğini kanıtladığı görülmüştür. $C_0=50$ mg/L, $S_2O_8^{2-}=50$ mg/L, $T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7$ deneysel şartlarına sahip giderim veriminin sözde 1.dereceden kinetik hız sabitinin değişiminde en yüksek k_1 (dakika^{-1}) 0,0819 olarak görülmektedir.



Şekil 5.13 Sadece S₂O₈²⁻, sadece UV ve UV/S₂O₈²⁻ ile sözde 1.dereceden kinetik hız sabitinin değişimi

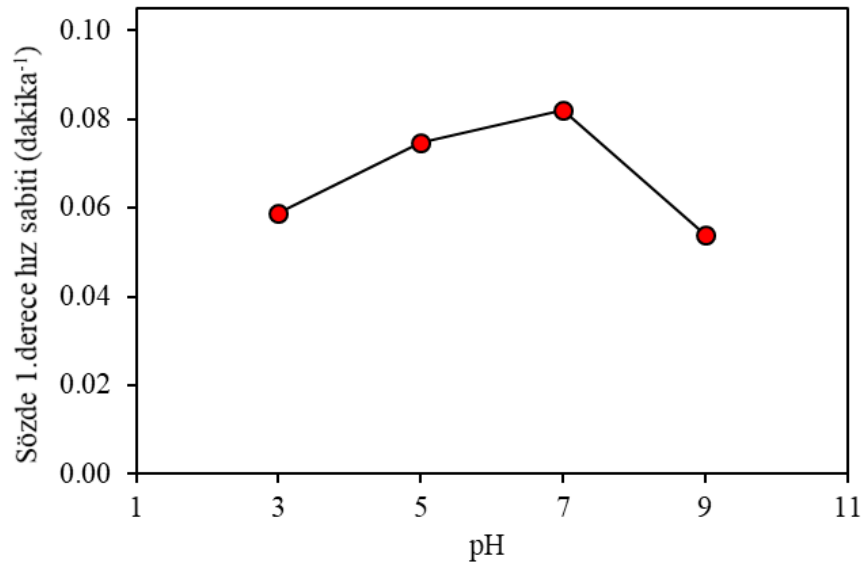
5.2.2 UV/S₂O₈²⁻ sisteminde başlangıç pH değerinin etkisi

Şekil 5.14'te UV/S₂O₈²⁻ sisteminde farklı başlangıç pH değerlerinin RO122'nin giderim verimine etkisi gösterilmektedir. Deneylerde başlangıç RO122 konsantrasyonu 50 mg/L, başlangıç S₂O₈²⁻ konsantrasyonu 50 mg/L ve sıcaklık 20°C'dir. 120 dakikalık deney sonucunda görülen giderim verimi başlangıç pH değerlerine göre farklılık göstermektedir. Başlangıç pH değerleri olarak 3-5-7-9 olarak alınmıştır. Deneylerde başlangıç RO122 konsantrasyonu ve başlangıç oksidan konsantrasyonu aynı olup 50 mg/L'dir. Yapılan deneylerin sonucunda elde edilen verilere göre tüm başlangıç pH değerlerinde 120 dakika sonunda %100 giderim elde edilmiştir. Karşılaştırma yapmak amacıyla daha sonraki deneyler için optimum pH değeri 5 olarak seçilmiştir.



Şekil 5.14 UV/S₂O₈²⁻ sisteminde başlangıç pH değerinin RO122'nin giderimi üzerine etkisi

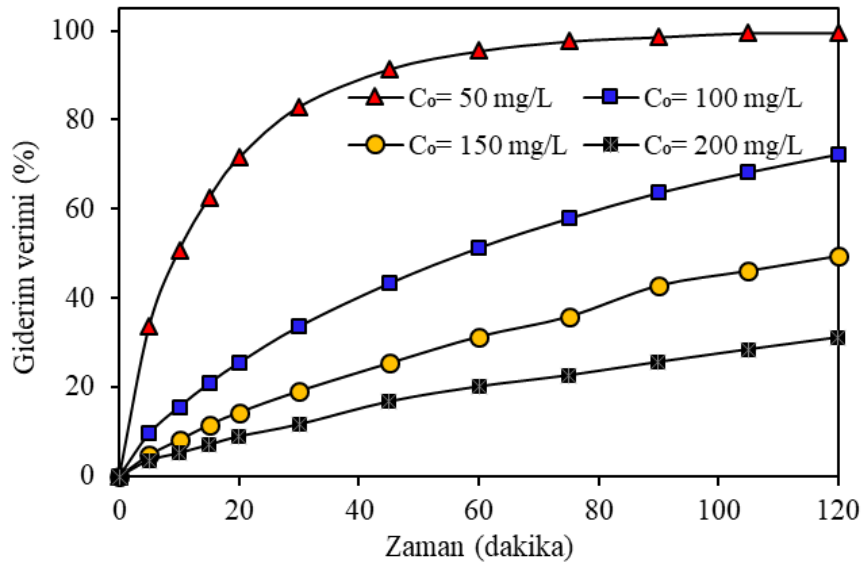
Şekil 5.15'te UV/S₂O₈²⁻ sisteminde başlangıç pH değerinin sözde 1.derece kinetik hız sabiti üzerine etkisi gösterilmektedir. Sözde 1.derece kinetik hız sabiti üzerinde en yüksek değeri $k_1 = 0,0819 \text{ dakika}^{-1}$ ile pH 7'de görülmüştür. En düşük değeri ise $k_1 = 0,0539 \text{ dakika}^{-1}$ olarak pH 9'da meydana gelmiştir.



Şekil 5.15 UV/S₂O₈²⁻ sisteminde başlangıç pH değerinin sözde 1.derece kinetik hız sabiti üzerine etkisi

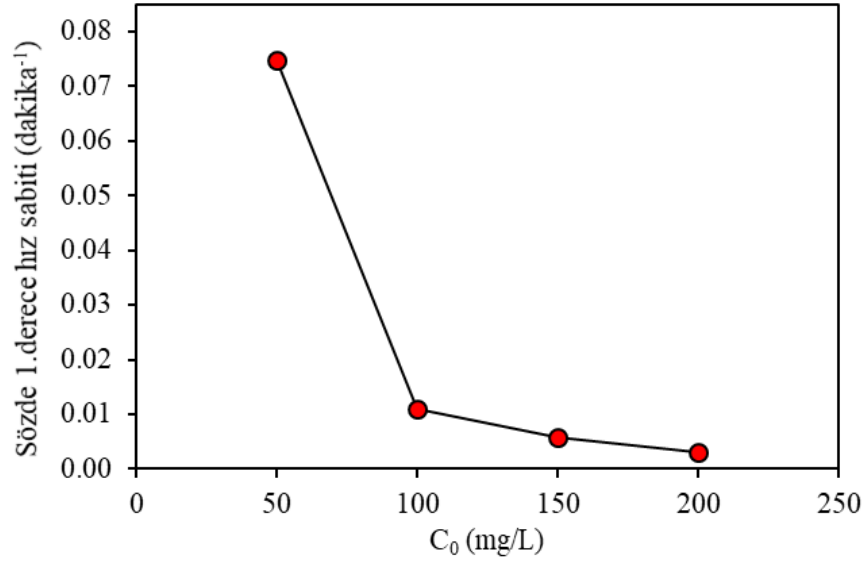
5.2.3 UV/S₂O₈⁻² sisteminde başlangıç RO122 konsantrasyonunun etkisi

Şekil 5.16'da UV/S₂O₈⁻² sisteminde RO122'nin giderimi üzerine başlangıç RO122 konsantrasyonunun etkisi gösterilmiştir. Deneylerde sıcaklık 20°C, başlangıç pH değeri 5 ve başlangıç S₂O₈⁻² konsantrasyonu 50 mg/L'dir. 120 dakikalık deney sonucunda görülen giderim verimi başlangıç RO122 konsantrasyonuna göre farklılık göstermektedir. Başlangıç RO122 konsantrasyonları 50-100-150-200 mg/L olarak alınmıştır. RO122 konsantrasyonunun artırılması ile giderim verimleri azaldığı görülmüştür. Yapılan dakikalık deneylerin sonucunda elde edilen verilere göre başlangıç RO122 konsantrasyonunun giderim etkisi ile en iyi giderim verimi elde edilen konsantrasyon 120 dakika sonunda %100 ile 50 mg/L'de olmuştur. En düşük giderim verimi ise 120 dakika sonunda %31,21 ile 200 mg/L olmuştur.



Şekil 5.16 UV/S₂O₈⁻² sisteminde RO122'nin giderimi üzerine başlangıç RO122 konsantrasyonunun etkisi

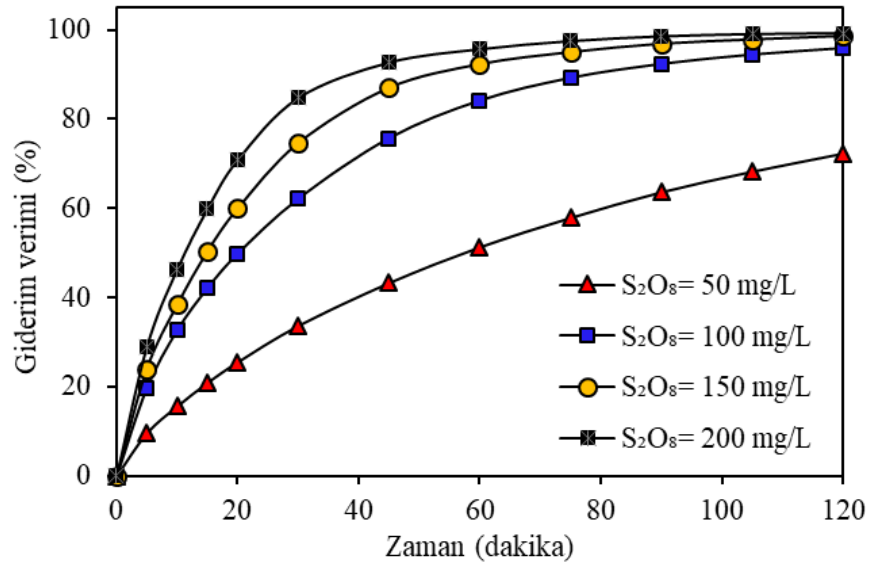
Şekil 5.17'de, UV/S₂O₈⁻² sisteminde başlangıç RO122 konsantrasyonunun sözde 1.derece kinetik hız sabiti üzerine etkisi gösterilmektedir. Sözde 1.derece kinetik hız sabiti değerleri de başlangıç boya konsantrasyonunun artışı ile azaldı. En yüksek hız sabiti değeri $k_1 = 0,0747$ dakika⁻¹ olarak 50 mg/L'de olmuştur. En düşük hız sabiti değeri ise $k_1 = 0,0031$ dakika⁻¹ ile 200 mg/L boyar madde konsantrasyonunda olmuştur.



Şekil 5.17 UV/S₂O₈²⁻ sisteminde başlangıç RO122 konsantrasyonunun sözde 1.derece kinetik hız sabiti üzerine etkisi

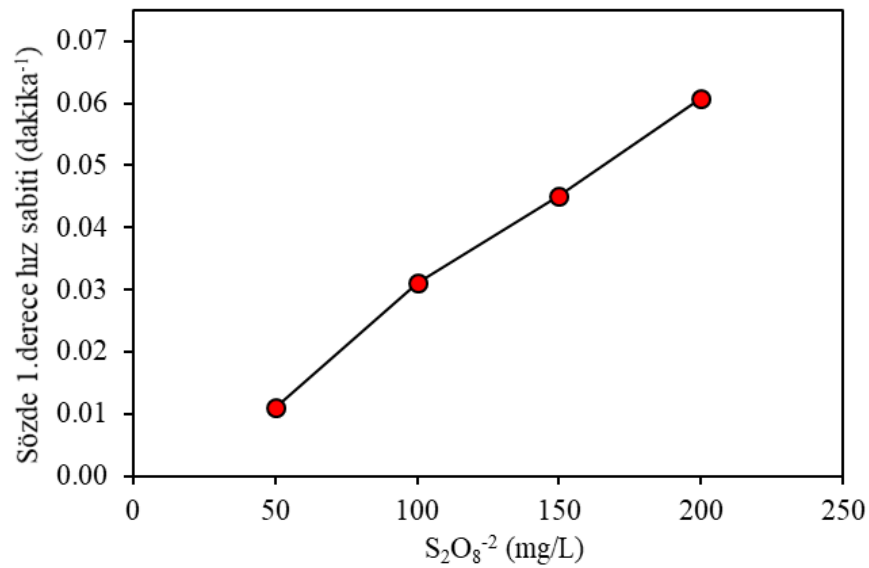
5.2.4 UV/S₂O₈²⁻ sisteminde başlangıç S₂O₈²⁻ konsantrasyonunun etkisi

Şekil 5.18’de, 120 dakikalık deneyde ve UV/S₂O₈²⁻ sisteminde RO122’nin giderim veriminin üzerinde S₂O₈²⁻’nin başlangıç konsantrasyonunun etkisi gösterilmektedir. Deneylerde sıcaklık 20°C, başlangıç pH değeri 5 ve başlangıç RO122 konsantrasyonu 100 mg/L’dir. Sadece S₂O₈²⁻ ve UV kullanılarak yapılan deneylerde giderim verimi üzerindeki etkinin önemsiz olduğu görülmüştür. UV ile S₂O₈²⁻ etkileşimi sonucu RO122 giderim veriminin arttığı görülmüştür. Denenen S₂O₈²⁻ başlangıç konsantrasyonları 50-100-150-200 mg/L’dir. En iyi giderim verimi sonucu 120 dakika sonunda %99,24 ile 200 mg/L’de görülmüştür. En yavaş giderim ise 120 dakika sonunda %72,30 ile 50 mg/L’de olmuştur.



Şekil 5.18 UV/S₂O₈⁻² sisteminde RO122'nin giderimi üzerine başlangıç S₂O₈⁻² konsantrasyonunun etkisi

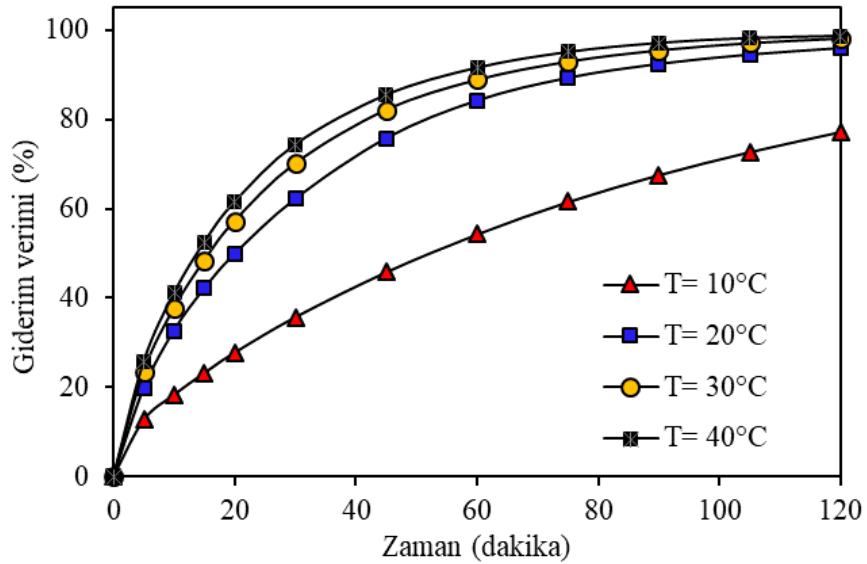
Şekil 5.19'da, UV/S₂O₈⁻² sisteminde başlangıç S₂O₈⁻² konsantrasyonunun sözde 1.derece kinetik hız sabiti üzerine etkisi gösterilmektedir. Sözde birinci derece hız sabiti değerleri oksidan konsantrasyonunun artışıyla doğrusal bir ilişki bulunmaktadır. Benzer sonuçlar, farklı organik maddelerin giderildiği çalışmalarda da bildirilmiştir (Gao vd., 2009; Tan vd., 2013). Sözde 1.derece kinetik hız sabitinin en düşük değeri $k_1 = 0,0110 \text{ dakika}^{-1}$ ile 50 mg/L'de olmuştur. En yüksek hız sabiti değeri ise $k_1 = 0,0608 \text{ dakika}^{-1}$ ile 200 mg/L'de olmuştur.



Şekil 5.19 UV/S₂O₈⁻² sisteminde başlangıç S₂O₈⁻² konsantrasyonunun sözde 1.derece kinetik hız sabiti üzerine etkisi

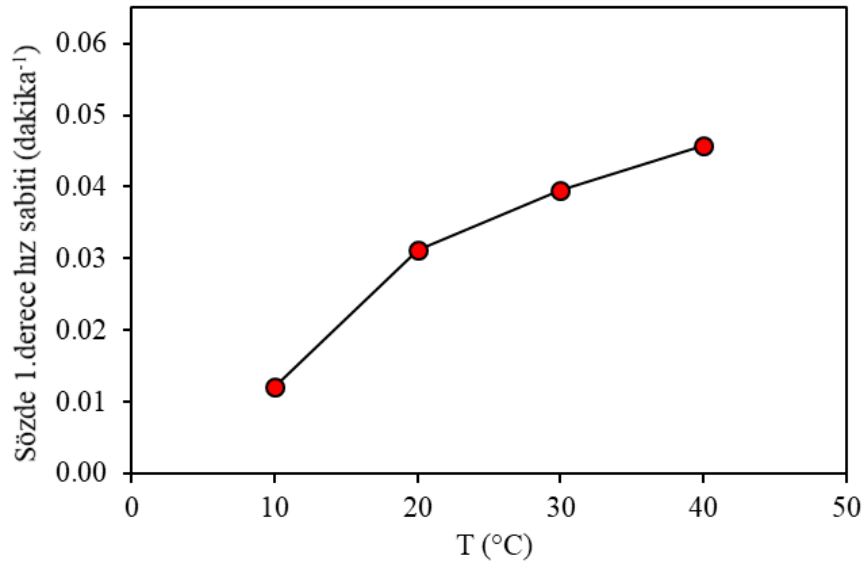
5.2.5 UV/S₂O₈⁻² sisteminde RO122'nin giderimi üzerine sıcaklığın etkisi

Sıcaklık, reaksiyon hızlarını etkileyen önemli faktörlerden biridir. Ayrıca S₂O₈⁻² aktivasyonu için de kullanılan bir tekniktir (Devi vd., 2016). Şekil 5.20'de, 10 ila 40°C aralığında pH 5'te RO122'nin UV/S₂O₈⁻² prosesi ile giderimi üzerine sıcaklığın etkisini gösterilmektedir. Deneylerde başlangıç S₂O₈⁻² konsantrasyonu 100 mg/L, başlangıç pH değeri 5 ve başlangıç RO122 konsantrasyonu 100 mg/L'dir. Sıcaklığın etkisine bakıldığında giderim veriminin en iyi olduğu sıcaklık değerinin 120 dakika sonunda %98,71 verim ile 40°C'de görülmüştür. En yavaş giderim verimi ise 120 dakika sonunda %77,29 ile 10°C'de görülmüştür.



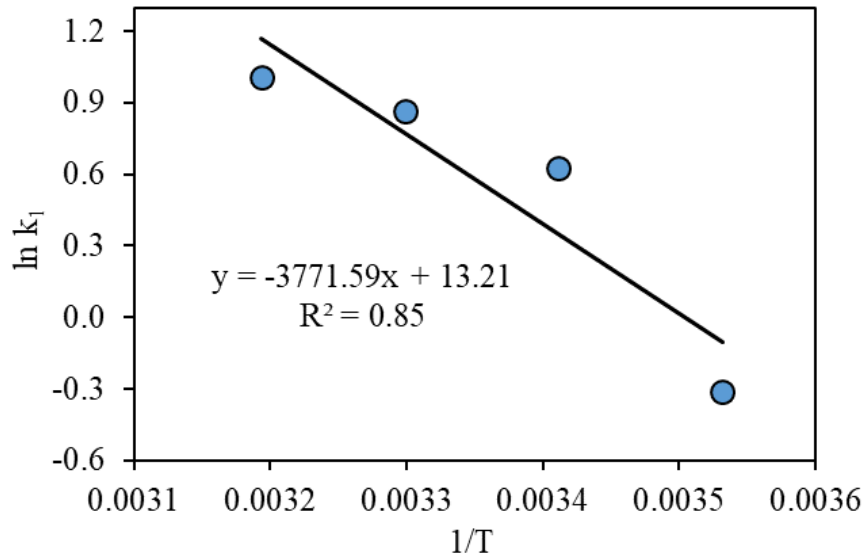
Şekil 5.20 UV/S₂O₈⁻² sisteminde RO122'nin giderimi üzerine sıcaklığın etkisi

Şekil 5.21'de, UV/S₂O₈⁻² sisteminde sıcaklığın sözde 1.derece kinetik hız sabiti üzerine etkisi gösterilmektedir. Sözde 1.derece kinetik hız sabiti değeri k_1 0,0457 dakika⁻¹ olarak 40°C'de elde edilmiştir. En düşük değeri ise $k_1 = 0,0122$ dakika⁻¹ ile 10°C olmuştur. Genel olarak proses sıcaklığının artırılması, S₂O₈⁻²'nin radikallere ayrışmasını hızlandırmıştır, bunun da organik kirleticilerin giderilmesini arttırdığı ve böylece giderim süresinin kısalmış olduğu görülmüştür.



Şekil 5.21 UV/S₂O₈⁻² sisteminde sıcaklığın sözde 1. derece kinetik hız sabiti üzerine etkisi

Şekil 5.22’de UV/S₂O₈⁻² prosesi için Arrhenius grafiği verilmiş olup grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi (Ea) hesaplanmıştır. Şekil 5.22 incelendiğinde, daha yüksek sıcaklıklar daha fazla sayıda radikal üretir ve çözeltide daha hızlı RO122 giderimi sağlanır. Bu sonuçlar, S₂O₈⁻²’nin termal olarak aktive edilebileceğini de göstermektedir. Arrhenius denkleminde göre aktivasyon enerjisi (Ea) 31,36 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, UV/S₂O₈⁻² prosesinde daha yüksek sıcaklıkların RO122’nin giderimi için faydalı olduğunu göstermektedir.

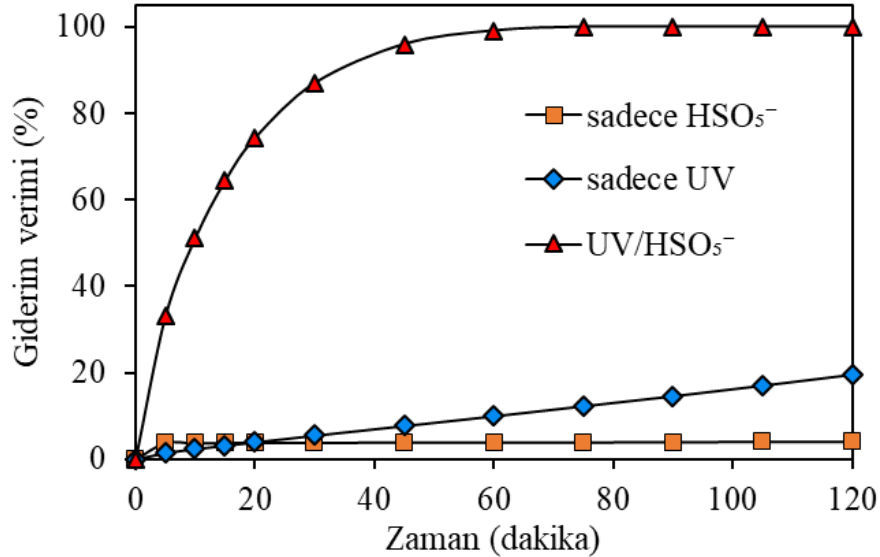


Şekil 5.22 UV/S₂O₈⁻² prosesi için Arrhenius grafiği

5.3 UV/PMS sisteminde RO122'nin giderimi

5.3.1 RO122'nin Sadece PMS, Sadece UV ve UV/PMS ile Giderilmesi

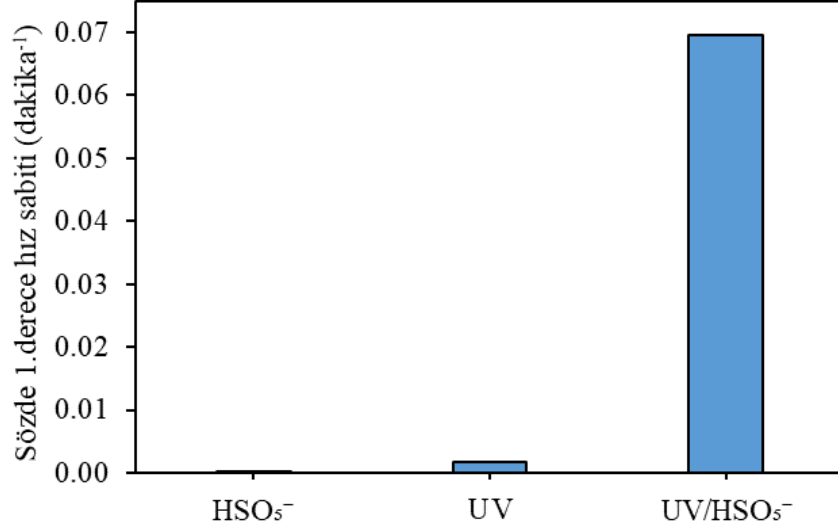
Şekil 5.23'te, RO122 için 120 dakika süren PMS, UV ve UV/PMS prosesleri ile RO122'nin giderim verimleri gösterilmektedir. Deneylede başlangıç RO122 konsantrasyonu 50 mg/L, HSO₅⁻ konsantrasyonu 50 mg/L, sıcaklık 20°C ve başlangıç pH değeri 7'dir. PMS, UV ve UV/PMS kullanılarak renk giderim verimleri anlatılmak istenirse; Sadece PMS kullanıldığında 120'inci dakikanın sonunda giderim veriminin önemsiz ölçüde olduğu gözlemlenmiştir. Sadece UV kullanımında, sadece PMS'ye göre giderim veriminin daha iyi olduğu görülmektedir. UV/PMS bir arada kullanılması sonucunda ise giderim verimi, diğer iki prosese göre çok daha iyi sürede giderim verimi sağlayarak %100 giderim verimine ulaşmıştır. HSO₅⁻ (PMS)'nin UV ile birleşmesi (aktifleştirilmesi) sonucunda aşağıdaki eşitlikte verilen reaksiyona bağlı olarak reaktif tür oluşumu meydana gelmekte ve oluşan reaktif türler RO122'nin giderilmesini önemli ölçüde arttırmaktadır.



Şekil 5.23 RO122'nin Sadece PMS, Sadece UV ve UV/PMS ile Giderilmesi

Şekil 5.24'te, sadece PMS, sadece UV ve UV/ PMS proseslerinde sözde 1.dereceden kinetik hız sabitinin değişimi gösterilmektedir. UV/HSO₅⁻ prosesinin tam

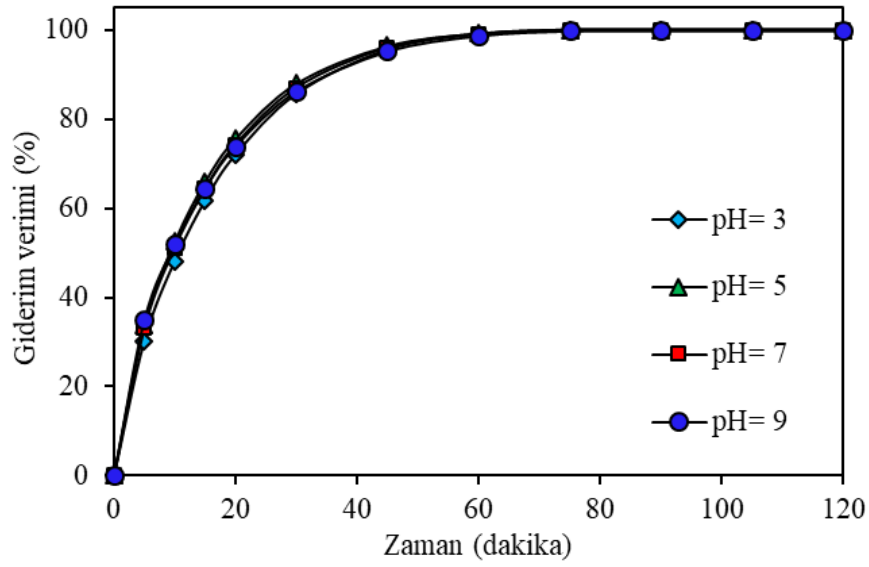
degradasyon için reaksiyon süresini açıkça kısalttığı ve bu durumda da UV/HSO₅⁻ prosesinin sadece HSO₅⁻ ve sadece UV proseslerinden daha iyi performans gösterdiğini kanıtladığı görülmektedir. En yüksek sözde 1.derece hız sabitine UV/HSO₅⁻ sisteminde k₁ (dakika⁻¹) 0,0695 olarak görülmektedir.



Şekil 5.24 Sadece PMS, sadece UV ve UV/ PMS proseslerinde sözde 1.dereceden kinetik hız sabitinin değişimi

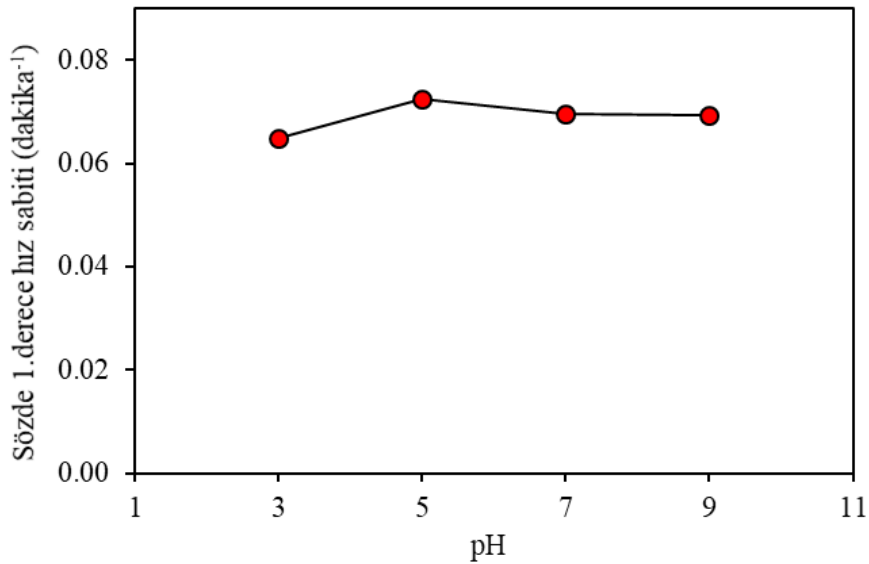
5.3.2 UV/PMS sisteminde başlangıç pH değerinin etkisi

Şekil 5.25'te, farklı başlangıç pH değerlerinde reaksiyon süresine bağlı olarak RO122'nin giderimi üzerine yapılan deneyler sonucunda elde edilen veriler gösterilmektedir. Başlangıç RO122 konsantrasyonu 50 mg/L, HSO₅⁻ konsantrasyonu 50 mg/L ve sıcaklık 20°C'dir. Başlangıç pH değerleri olarak ise 3-5-7-9 olarak alınmıştır. 120 dakikalık deney sonucunda görülen giderim verimi başlangıç pH değerlerine göre farklılık göstermemektedir. Yapılan deneylerin sonucunda elde edilen verilere göre başlangıç pH değerinden bağımsız olarak 75 dakika sonunda %100 giderim verimi elde edilmiştir.



Şekil 5.25 UV/PMS sisteminde başlangıç pH değerinin RO122'nin giderimi üzerine etkisi

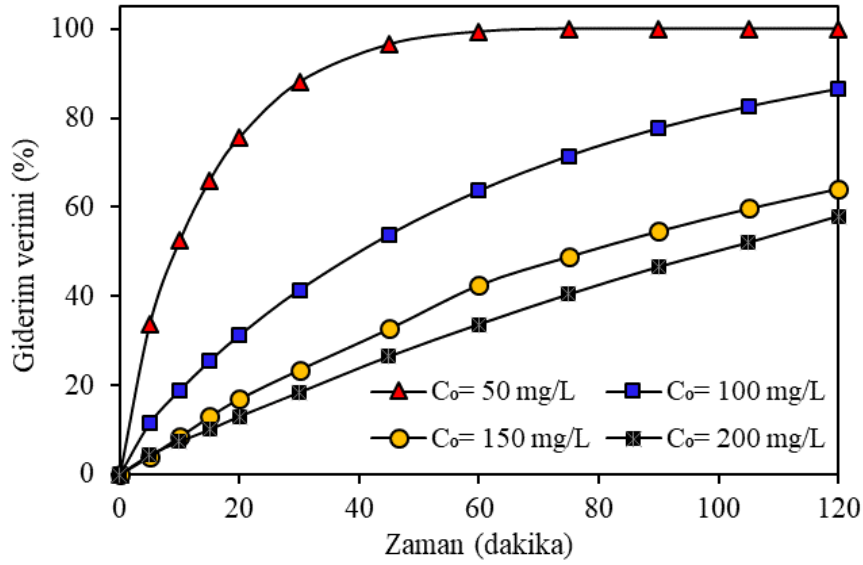
Şekil 5.26'da ve sözde 1.derece kinetik hız sabiti üzerinde en yüksek k_1 değeri $0,0724 \text{ dakika}^{-1}$ ile pH 5'te görülmektedir. Ancak giderim hızları bakımından çok büyük değişimler elde edilmemiştir. Bu sonuçlardan pH 3 ila 9 aralığında UV/PMS sisteminin başlangıç pH değerinden pek fazla etkilenmediği sonucuna varılabilir.



Şekil 5.26 UV/PMS sisteminde başlangıç pH değerinin sözde 1.derece kinetik hız sabiti üzerine etkisi

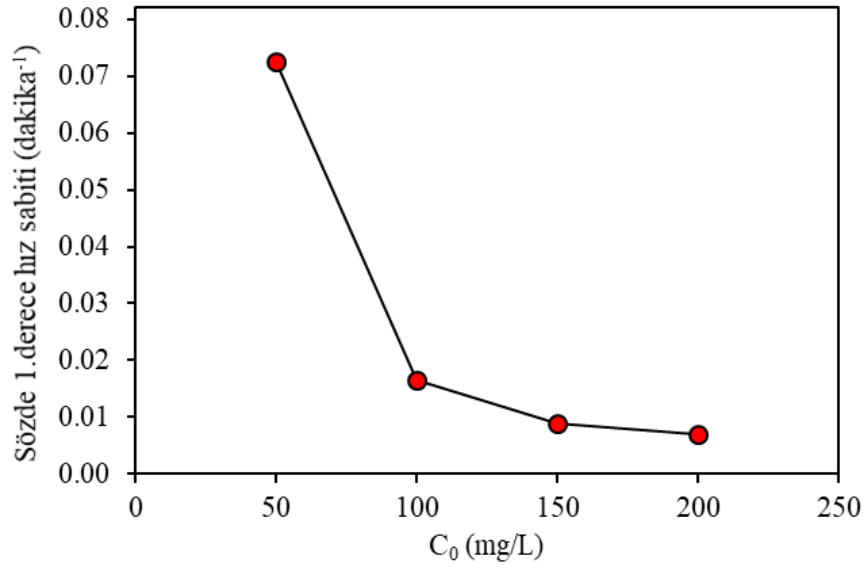
5.3.3 UV/PMS sisteminde başlangıç RO122 konsantrasyonunun etkisi

Şekil 5.27’de, UV/PMS sisteminde RO122’nin giderimi üzerine başlangıç RO122 konsantrasyonunun etkisi gösterilmektedir. Deneylerde sıcaklık 20°C, başlangıç pH değeri 5 ve HSO₅⁻ konsantrasyonu 50 mg/L’dir. Başlangıç RO122 konsantrasyonları 50-100-150-200 mg/L olarak alınmıştır. 120 dakikalık deney sonucunda görülen giderim verimi başlangıç RO122 konsantrasyonuna göre farklılık göstermektedir. Yapılan deneylerin sonucunda elde edilen verilere göre başlangıç RO122 konsantrasyonunun giderim etkisi ile en iyi giderim verimi elde edilen konsantrasyon 75 dakika sonunda %100 ile 50 mg/L’de olmuştur. En düşük giderim verimi ise 120 dakika sonunda %57,98 ile 200 mg/L’de olmuştur. RO122 konsantrasyonunun arttırılması ile giderim verimleri azaldığı görülmektedir.



Şekil 5.27 UV/PMS sisteminde RO122’nin giderimi üzerine başlangıç RO122 konsantrasyonunun etkisi

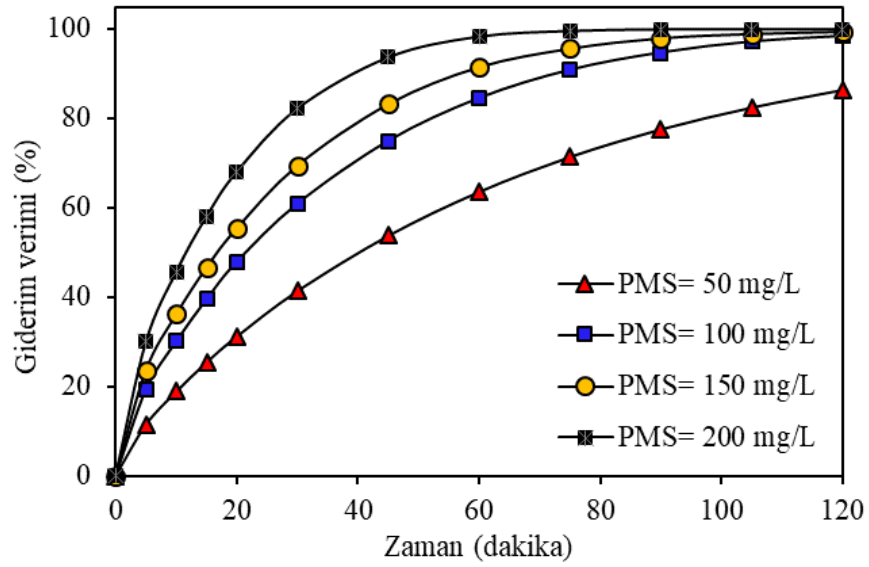
Şekil 5.28’de, UV/PMS sisteminde başlangıç RO122 konsantrasyonunun sözde 1.derece kinetik hız sabiti üzerine etkisi gösterilmektedir. RO122 konsantrasyonun sözde 1.derece kinetik hız sabiti üzerinde en yüksek değeri k_1 değeri 0,0724 dakika⁻¹ olarak 50 mg/L’de olmuştur. En düşük değeri ise k_1 değeri 0,0070 dakika⁻¹ ile 200 mg/L olmuştur. Yine ilave edilen sabit miktarda oksidan konsantrasyonu nedeniyle başlangıç boya konsantrasyonunun artışına bağlı olarak giderim verimleri ve reaksiyon hız sabiti değerlerinin azaldığı söylenebilmektedir.



Şekil 5.28 UV/PMS sisteminde başlangıç RO122 konsantrasyonunun sözde 1.derece kinetik hız sabiti üzerine etkisi

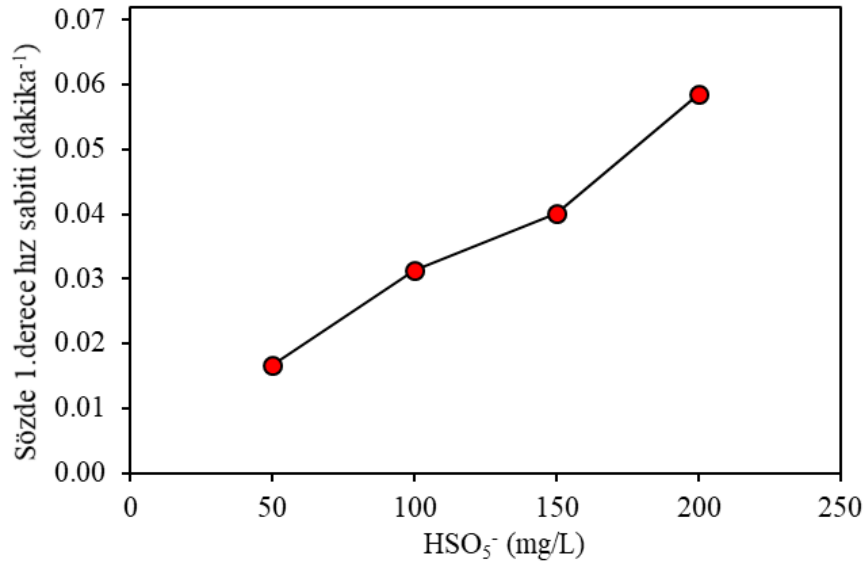
5.3.4 UV/PMS sisteminde başlangıç PMS konsantrasyonunun etkisi

Şekil 5.29'da, farklı oksidan konsantrasyonları ile UV/PMS prosesinde RO122'nin giderim verimlerini göstermektedir. Deneyde sıcaklık 20°C, başlangıç pH değeri 5 ve başlangıç RO122 konsantrasyonu 100 mg/L'dir. Sadece PMS kullanılarak yapılan deneylerde RO122 giderim veriminin önemsiz olduğu görülmüştür. Bu nedenle UV ile farklı oksidant konsantrasyonların etkileşimi ile RO122'nin giderim verimine etkisi araştırılmıştır. Denenen PMS başlangıç konsantrasyonları 50-100-150-200 mg/L'dir. 90 dakika sonunda en iyi giderim verimi %100 ile 200 mg/L'de görülmüştür. 120 dakika sonunda en düşük giderim ise %86,51 ile 50 mg/L'de olmuştur. RO122 varlığında oksidan konsantrasyonunun artışı ile RO122 giderim veriminin arttığı görülmüştür.



Şekil 5.29 UV/PMS sisteminde RO122'nin giderimi üzerine başlangıç PMS konsantrasyonunun etkisi

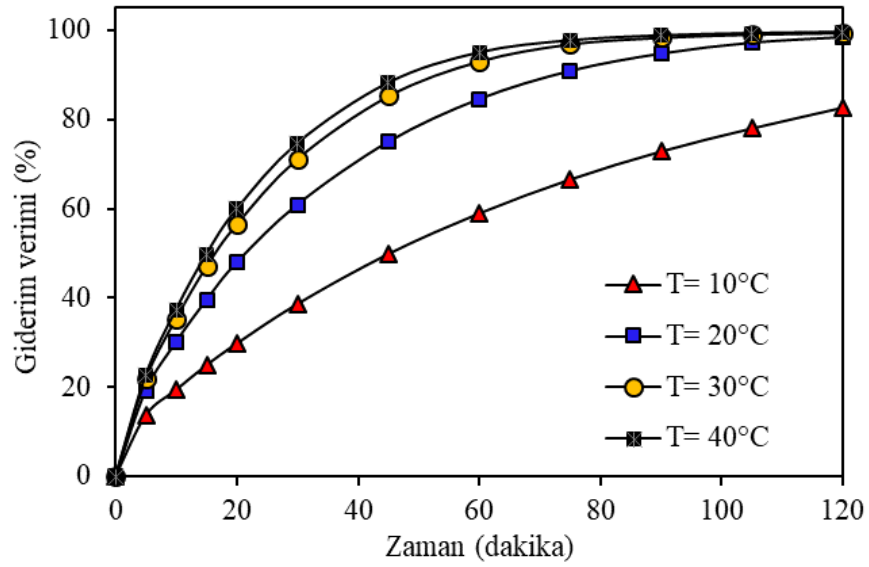
Şekil 5.30'da, UV/PMS sisteminde başlangıç PMS konsantrasyonunun sözde 1.derece kinetik hız sabiti üzerine etkisi gösterilmektedir. Başlangıç HSO_5^- konsantrasyonunun sözde 1.derece kinetik hız sabiti üzerinde en yüksek değeri $k_1=0,0586 \text{ dakika}^{-1}$ ile 200 mg/L'de olmuştur. En düşük k_1 değeri ise $0,0166 \text{ dakika}^{-1}$ ile 50 mg/L'de olmuştur. Kullanılan PMS konsantrasyonlarının artışı ile giderim hızlarının da arttığı görülmüştür. Bu da kullanılan oksidan konsantrasyonlarının inhibisyon noktasının altında olduğunu göstermektedir. Eklenen oksidan türlerinden bağımsız olarak sözde birinci derece hız sabiti değerleri oksidan konsantrasyonunun artışıyla doğrusal bir ilişki sergilemektedir. Benzer sonuçlar farklı organik maddelerin giderildiği çalışmalarda da bildirilmektedir (Gao vd., 2009; Tan vd., 2013).



Şekil 5.30 UV/PMS sisteminde başlangıç PMS konsantrasyonunun sözdde 1.derece kinetik hız sabiti üzerine etkisi

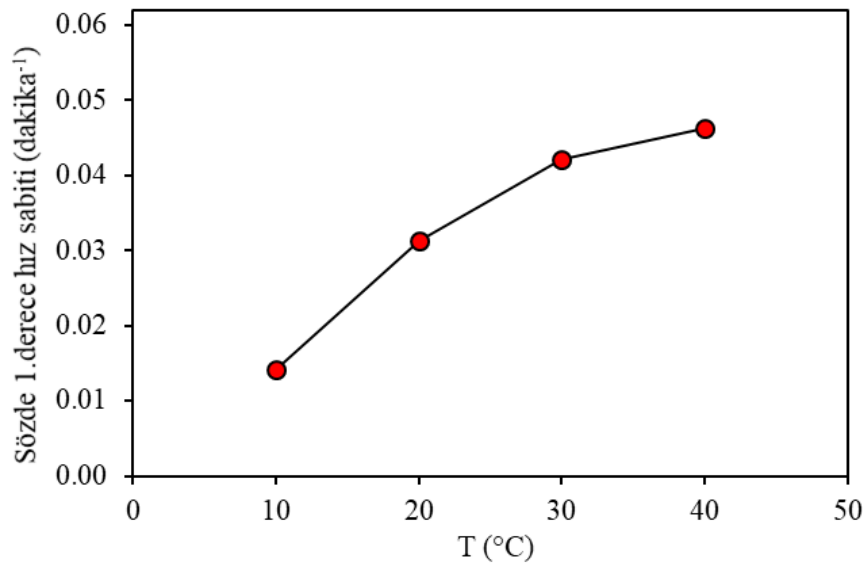
5.3.5 UV/PMS sisteminde RO122'nin giderimi üzerine sıcaklığın etkisi

Şekil 5.31'de, 10-40°C aralığında pH 5'te RO122'nin UV/PMS prosesi ile giderimi üzerine sıcaklığın etkisini gösterilmektedir. Deneylede başlangıç pH değeri 5, başlangıç RO122 konsantrasyonu 100 mg/L ve PMS konsantrasyonu 100 mg/L'dir. Giderim verimine sıcaklığın etkisine 10-20-30-40°C değerlerinde bakılmıştır. Sıcaklığın etkisine bakıldığında giderim veriminin en iyi olduğu sıcaklık değerinin 120 dakika sonunda %99,53 verim ile 40°C'de görülmüştür. En düşük giderim verimi ise 120 dakika sonunda %82,62 ile 10°C'de görülmüştür. Sıcaklık arttıkça giderim veriminde artış olduğu gözlenmiştir.



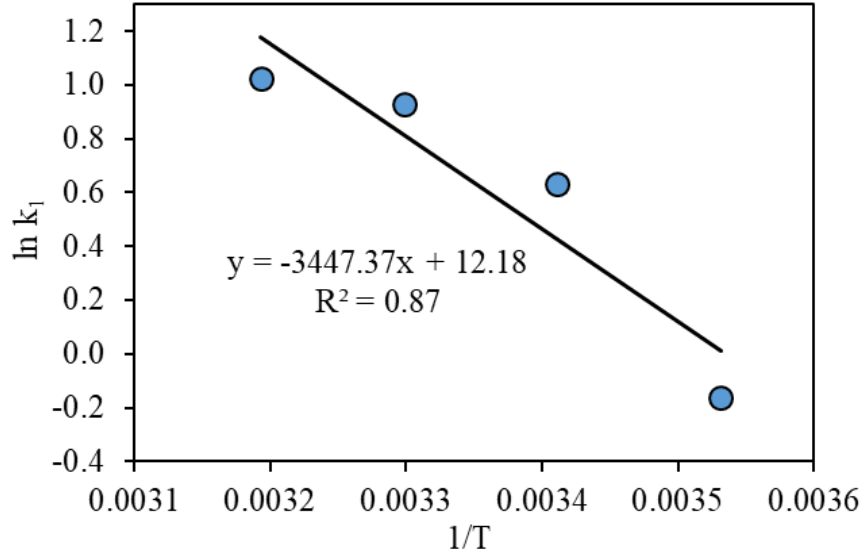
Şekil 5.31 UV/PMS sisteminde RO122'nin giderimi üzerine sıcaklığın etkisi

Şekil 5.32'de, UV/PMS sisteminde sıcaklığın sözde 1.derece kinetik hız sabiti üzerine etkisi gösterilmektedir. Sözde 1.derece kinetik hız sabiti en yüksek k_1 değeri $0,0463 \text{ dakika}^{-1}$ olarak 40°C 'de elde edilmiştir. En sözde 1.derece kinetik hız sabiti değeri ise k_1 değeri $0,0142 \text{ dakika}^{-1}$ ile 10°C olmuştur. Bu sonuçlara göre proses sıcaklığının artırılması, PMS'nin radikallerine ayrışmasını hızlandırmıştır ve bu durum da organik kirleticilerin giderilmesini artırarak giderim süresinin kısalmasını sağladığı görülmüştür.



Şekil 5.32 UV/PMS sisteminde sıcaklığın sözde 1.derece kinetik hız sabiti üzerine etkisi

Farklı sıcaklıklarda reaksiyon hız sabiti değerlerinin reaksiyon ortamının sıcaklığı ile pozitif ilişkili olduğu açıktır. Farklı sıcaklıklarda bulunan hız sabitleri kullanılarak RO122'nin giderimi için aktivasyon enerjisi (E_a), Arrhenius denklemi ile hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.33'te verilmiştir. Şekil 5.33 incelendiğinde, daha yüksek sıcaklıklar daha fazla sayıda radikal üretir ve çözeltide daha hızlı RO122 giderimi sağlanır. Bu sonuçlar, PMS (HSO_5^-)'nin termal olarak aktive edilebileceğini de göstermektedir. Arrhenius denkleminde göre aktivasyon enerjisi (E_a) 28,66 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, UV/PMS prosesinde daha yüksek sıcaklıkların RO122'nin giderimi için faydalı olduğunu göstermektedir.



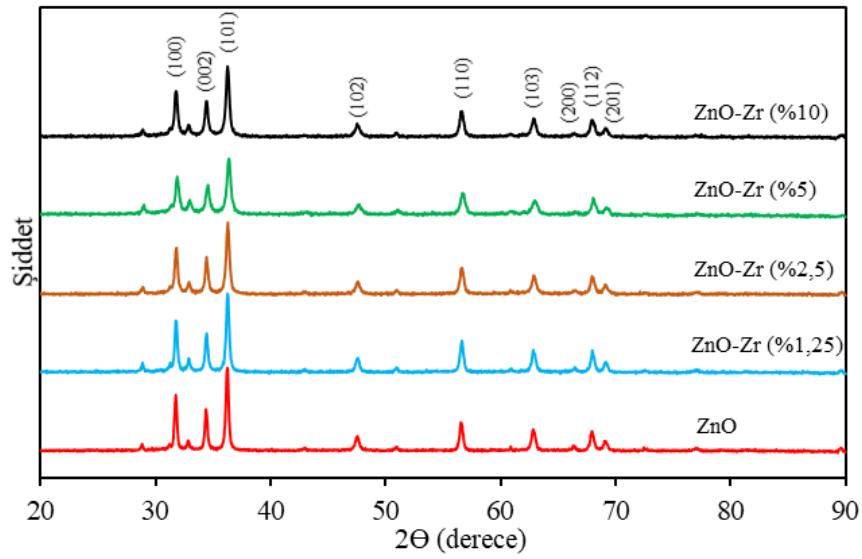
Şekil 5.33 UV/PMS prosesi için Arrhenius grafiği

5.4 Sol-Jel Yöntemi ile Üretilen Fotokatalizörlerin Karakterizasyonu ve Giderim Çalışmaları

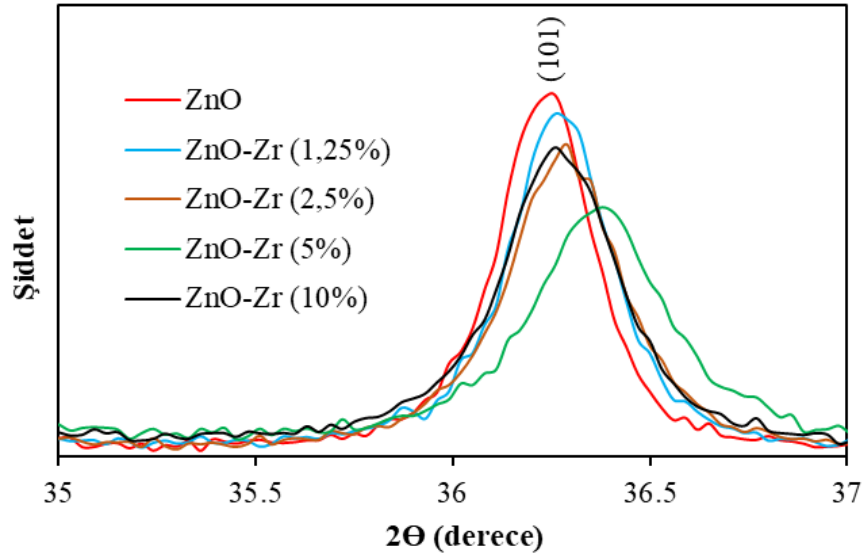
5.4.1 XRD Analizleri

XRD analizi, fotokatalizörlerin faz yapısını ve saflığını belirlemek için kullanılmıştır. Sentezlenmiş ZnO ve Zr(IV) katkılı ZnO nanokompozitlerin XRD desenleri Şekil 5.34'de gösterilmektedir. Hazırlanan tüm numuneler ZnO'nun tipik Wurtzite hegzagonal fazı ile ilişkilidir. ZnO'nun XRD deseni, $2\theta = 31,76; 34,36; 36,24; 47,54; 56,54; 62,84; 66,34; 67,93; 69,01; 72,44$ ve $77,00$ 'de iyi tanımlanmış karakteristik tepe noktalarını gösterir ve sırasıyla (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112),

(201), (004) ve (202)'ye karşılık gelir. Üretilen ZnO'nun maksimum kırınım yoğunluğu 36.24'de gözlemlendi. Şekil 5.34'de görüldüğü üzere üretilen ZnO numunesinin tepe noktaları Zr katkılı ZnO numuneleri ile aynıdır ve üretilen ZnO numunelerinin kristal yapıları katkı maddesinin (Zr) varlığında ZnO'nun kristal yapısında çok büyük değişimler veya bozulmalar olmamıştır. Bununla birlikte, Şekil 5.35'te görüldüğü üzere Zr katkısının varlığı, kırınım tepelerinin yoğunluğunu değiştirdi ve 2θ açısında bir kayma gözlemlendi. XRD desenleri incelendiğinde 28,82; 32,84; 42,98; 50,96 ve 60,89'de bazı safsızlık fazlarının tepe noktaları gözlemlenmedi.



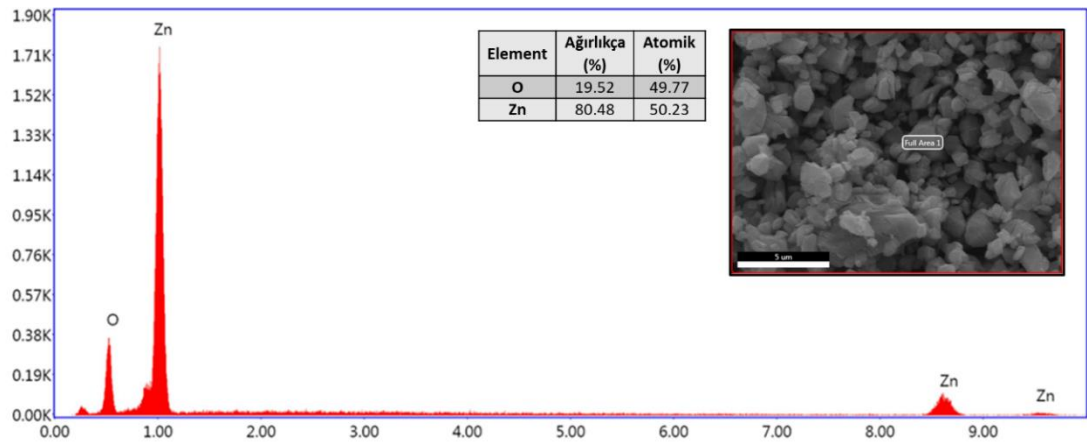
Şekil 5.34 Üretilen ZnO ve Zr katkılı ZnO'nun XRD desenleri



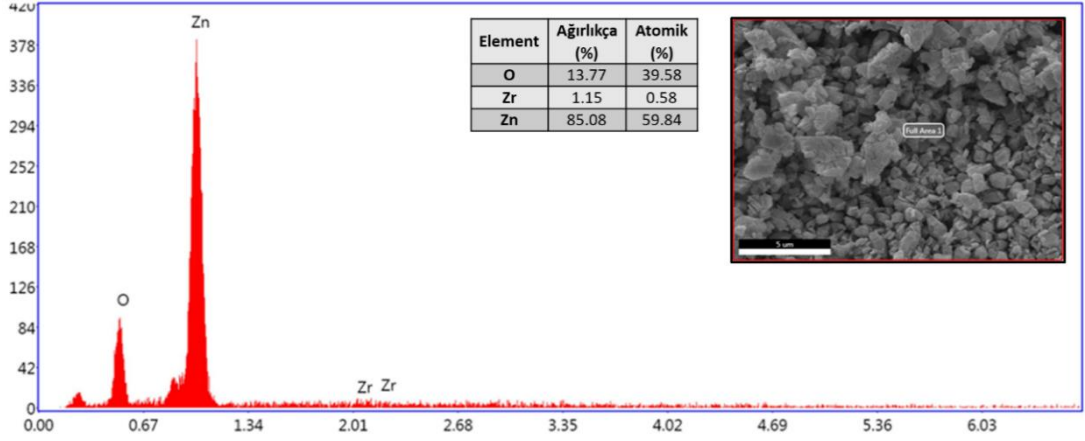
Şekil 5.35 ZnO (111) ana düzlemindeki Zr içeriği ile ilişkili kaymayı gösteren büyütülmüş XRD deseni

5.4.2 SEM-EDAX Analizleri

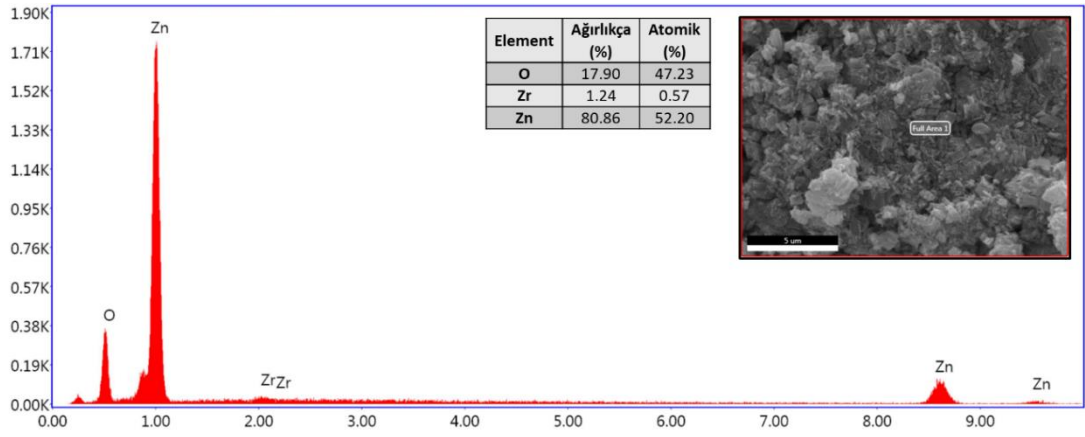
Şekil 5.36 - Şekil 5.40, ZnO ve farklı yüzdelerde Zr katkı konsantrasyonuna sahip ZnO fotokatalizörlerinin EDAX analizini göstermektedir. Üretilen ZnO fotokatalizör üzerinde yapılan SEM-EDAX analizi sonucu ağırlıkça %19,52 oksijen ve %80,48 Zn bulunmuştur (Şekil 5.36). Zr katkılı ZnO fotokatalizörlerinin EDAX spektrumları (Şekil 5.37-Şekil 5.40) ise zirkonyum, çinko ve oksijenin varlığını doğrular.



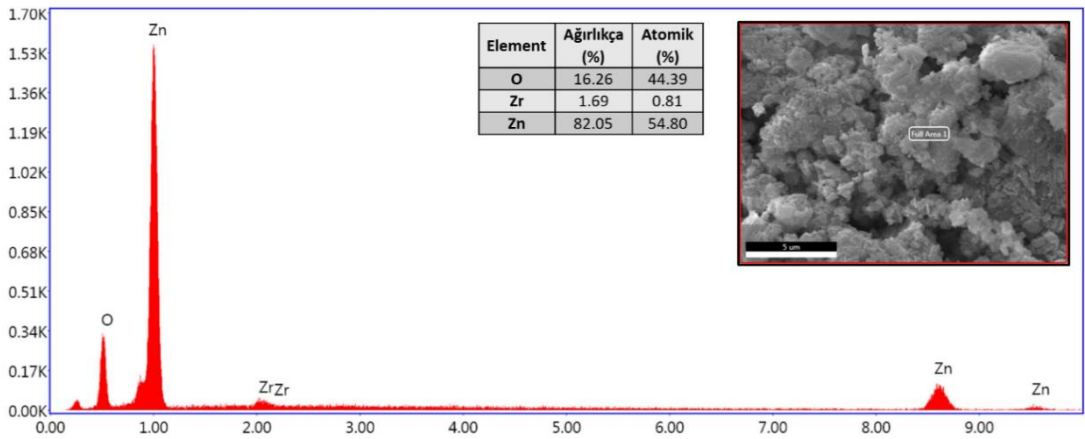
Şekil 5.36 Üretilen ZnO için EDAX nokta analiz spektrumu



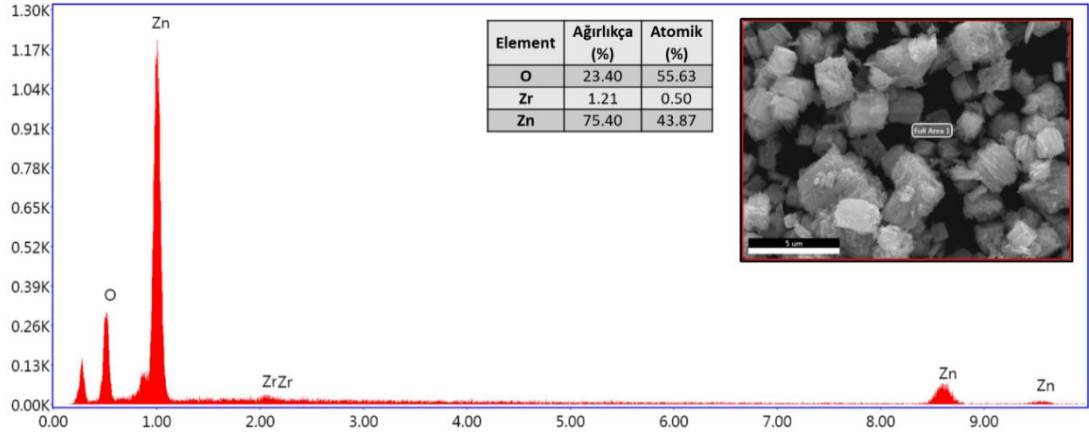
Şekil 5.37 %1,25 Zr katkılı ZnO için EDX nokta analiz spektrumu



Şekil 5.38 %2,5 Zr katkılı ZnO için EDX nokta analiz spektrumu



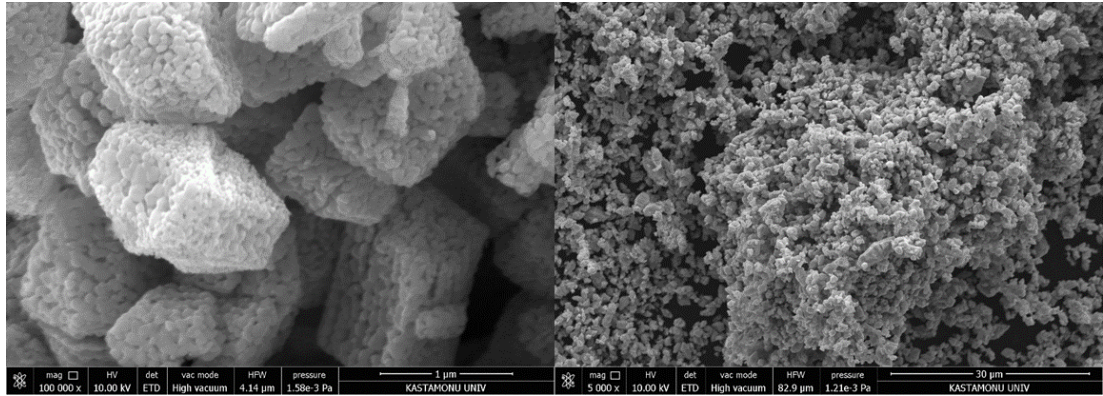
Şekil 5.39 %5 Zr katkılı ZnO için EDX nokta analiz spektrumu



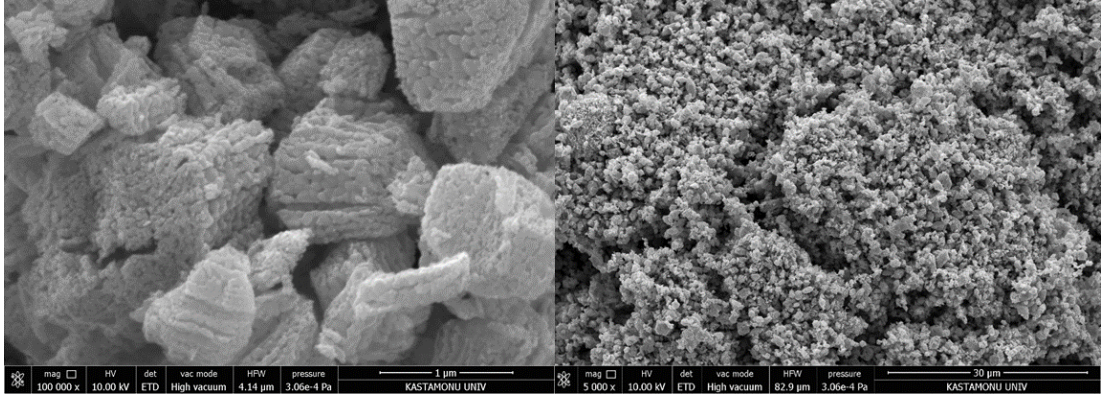
Şekil 5.40 %10 Zr katkı ZnO için EDX nokta analiz spektrumu

5.4.3 SEM analiz çalışmaları

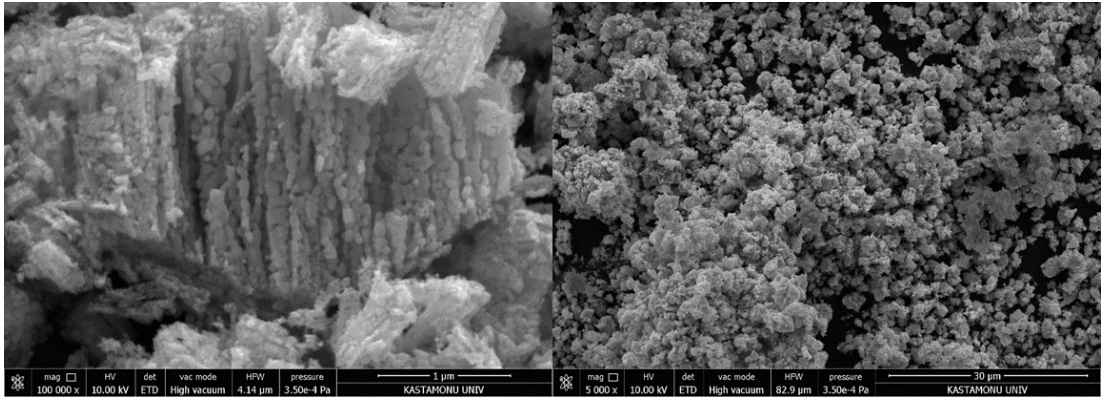
Sentezlenmiş ZnO ve Zr katkı ZnO fotokatalizörlerinin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 5.41-Şekil 5.45'te verilmiştir. Üretilen katkısız ZnO'nun morfolojisi hegzagonal wurtzite olduğu Şekil 5.41'de görülmektedir. Zr katkı oranı arttıkça ZnO'nun morfolojisi daha büyük boyutlu olarak değiştiği görülmektedir.



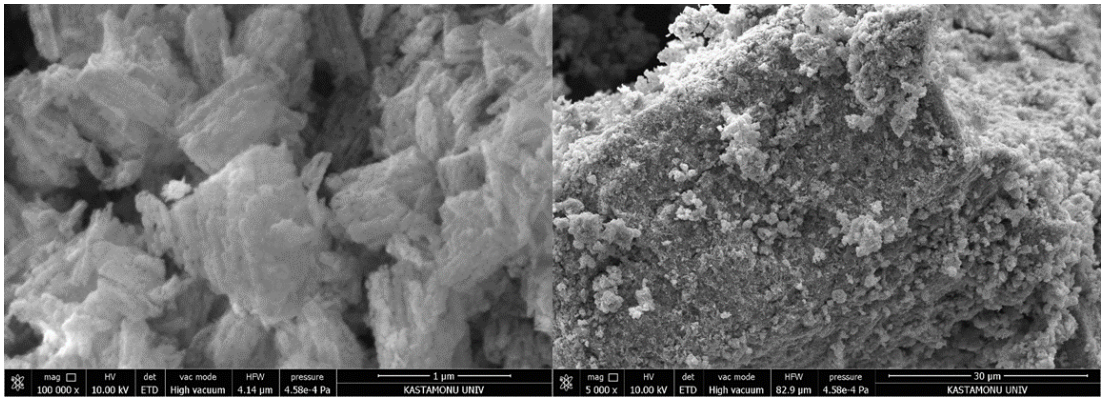
Şekil 5.41 Sentezlenen ZnO'ya ait SEM görüntüsü



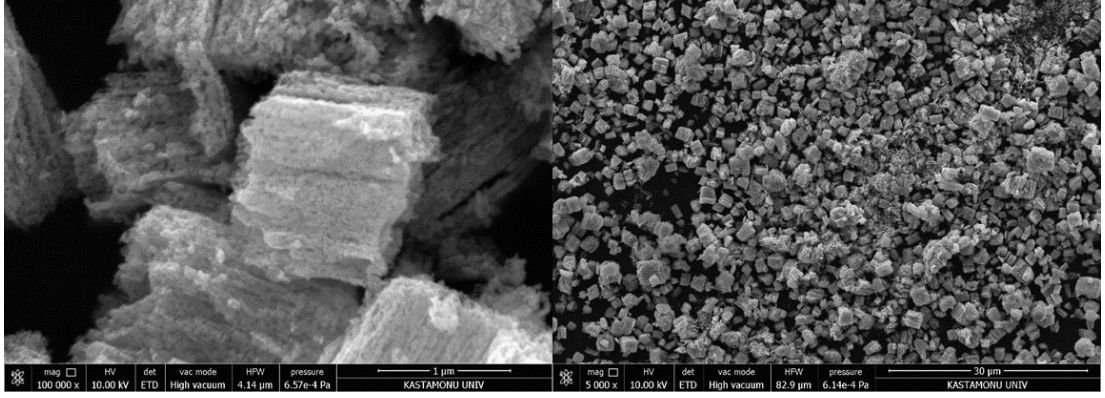
Şekil 5.42 %1,25 Zr katkılı ZnO'ya ait SEM görüntüsü



Şekil 5.43 %2,5 Zr katkılı ZnO'ya ait SEM görüntüsü



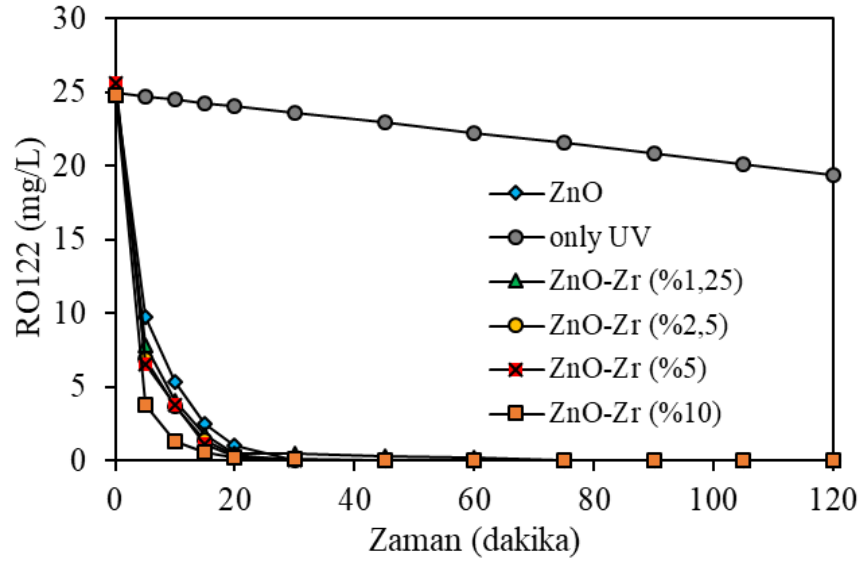
Şekil 5.44 %5 Zr katkılı ZnO'ya ait SEM görüntüsü



Şekil 5.45 %10 Zr katkılı ZnO'ya ait SEM görüntüsü

5.4.4 UV/Katalizör Kullanılarak Yapılan RO122 Giderim Deneyleri

Sol-jel yöntemi ile üretilen ZnO, %10 Zr katkılı ZnO, %5 Zr katkılı ZnO, %2,5 Zr katkılı ZnO ve %1,25 Zr katkılı ZnO katalizörlerinin, UV ile etkileşime girerek RO122 kirletici maddesinin giderimi üzerindeki etkileri denenmiştir. Deneyler; 25 mg/L RO122 konsantrasyonu, 120 dakika deney süresi, 1 gr/L katalizör konsantrasyonu, UV-C ışık kaynağı, 20°C sıcaklık, 600 rpm karıştırma hızı ve pH 5 deneysel şartları altında yapılmıştır. Deney sonuçları Şekil 5.46'da verilmiştir. Sonuçlara göre tüm katalizörlerde (ZnO, %10 Zr katkılı ZnO, %5 Zr katkılı ZnO, %2,5 Zr katkılı ZnO ve %1,25 Zr katkılı ZnO) RO122 boyar maddesinin giderim verimi 120 dakika sonunda %100 ulaşarak tam giderim sağlanmıştır. En yüksek giderim hızı %10 Zr katkılı ZnO'da elde edilmiştir ve 30 dakika sonunda boyar maddenin tamamı giderilmiştir.



Şekil 5.46 UV/Katalizör kullanılarak yapılan RO122 giderim deneyleri

6. SONUÇLAR

Bu çalışmada azo boyar maddelerden olan Reactive Orange 122'nin ileri oksidasyon prosesleri ile giderimi incelenmiştir. İleri oksidasyon proseslerinden homojen fotokatalitik (UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻, UV/HSO₅⁻) ve heterojen fotokatalitik (UV/katalizör) giderim yöntemleri uygulanmıştır. Heterojen fotokatalitik giderimin araştırıldığı kısımda sol-jel yöntemiyle üretilen ZnO, %10 Zr katkılı ZnO, %5 Zr katkılı ZnO, %2,5 Zr katkılı ZnO ve %1,25 Zr katkılı ZnO kullanıldı ve RO122 gideriminde kullanılabilirliği test edilmiştir.

RO122'nin UV/oksidan (H₂O₂, S₂O₈²⁻ ve HSO₅⁻) prosesleri ile gideriminde her üç prosesinde kullanılabilceği belirlenmiştir. RO122 gideriminin test edildiği tüm koşullar altında sözde birinci derece kinetiğe uymuştur. Giderim hızları karşılaştırıldığında ise deneysel parametrelerin (başlangıç pH değeri, sıcaklık, başlangıç RO122 konsantrasyonu, oksidan konsantrasyonu) tümünde UV/H₂O₂ prosesinin en yüksek giderim hızına sahip olduğu belirlenmiştir.

- Çözelti pH'nın etkisinin incelendiği deneylerde, en yüksek hız sabiti değerleri UV/H₂O₂ prosesi için pH 5 değerinde (0,1897 dakika⁻¹), UV/S₂O₈²⁻ prosesi için pH 7 değerinde (0,0819 dakika⁻¹) ve UV/HSO₅⁻ prosesi için pH 5 değerinde (0,0724 dakika⁻¹) elde edilmiştir. UV/HSO₅⁻ prosesi ile RO122 gideriminde başlangıç pH değerinin değişiminin önemsiz olduğu belirlenmiştir.
- Başlangıç RO122 konsantrasyonu 50 mg/L için giderim verimleri karşılaştırıldığında UV/H₂O₂ > UV/S₂O₈²⁻ > UV/HSO₅⁻ şeklinde sıralanır. Başlangıç RO122 konsantrasyonu 50 mg/L'den büyük olan değerlerde ise sıralama UV/H₂O₂ > UV/HSO₅⁻ > UV/S₂O₈²⁻ şeklinde değişti. Benzer şekilde reaksiyon hız sabiti değerleri de başlangıç boya konsantrasyonunun artışı ile azaldı ve en yüksek reaksiyon hız sabiti değeri (0,1897 min⁻¹) UV/H₂O₂ prosesinde elde edildi. En düşük reaksiyon hız sabiti değeri ise (0,0031 min⁻¹) UV/S₂O₈²⁻ prosesinde elde edildi. Her üç proses içinde, ilave edilen sabit miktarda oksidan konsantrasyonu nedeniyle başlangıç boya konsantrasyonun

artışına bağlı olarak giderim verimleri ve reaksiyon hız sabiti değerlerinin azaldığı söylenebilir.

- Herhangi bir spesifik oksidan konsantrasyonunda UV/H₂O₂ prosesi, UV/S₂O₈²⁻ and UV/HSO₅⁻ den daha yüksek RO122 giderimi sağladı. UV/H₂O₂ prosesinde yaklaşık %95 RO122 giderimi sağlamak için 50 mg/L H₂O₂ konsantrasyonunda 90 dakika reaksiyon süresine ihtiyaç duyulurken 100, 150 ve 200 mg/L H₂O₂ konsantrasyonunda sırasıyla 60 dakika, 45 dakika ve 30 dakika reaksiyon süresi gereklidir.
- Her üç proste de sıcaklık arttıkça giderim hızlarında artış gözlemlendi. Ancak UV/H₂O₂ prosesinde sıcaklığın 30°C'den 40°C'ye artışı giderim hızında kayda değer bir değişim göstermedi.

RO122'nin heterojen fotokatalitik giderimi amacıyla sol-jel yöntemiyle üretilen ZnO ve Zr katkılı ZnO fotokatalizörlerinin etkisi araştırılmıştır. Hazırlanan tüm numuneler ZnO'nun tipik Wurtzite hegzagonal fazı ile ilişkilidir. Fotokatalitik RO122 gideriminde %10 Zr katkılı ZnO en yüksek giderim hızına sahip fotokatalizör olarak belirlenmiştir. 25 mg/L RO122 konsantrasyonu, 1 gr/L katalizör (%10 Zr katkılı ZnO) konsantrasyonu, 20°C sıcaklık, 600 rpm karıştırma hızı ve başlangıç pH değeri 5'te yapılan deneyden elde edilen verilerden 30 dakika sonunda %100 RO122 giderimi sağlandığı görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Ahmed, S., Raul, M.G., Martens, W.N., Brown, R., & Hashib, M. A. (2010). Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. *Desalination*, 261(1-2), 3-18. doi: 10.1016/j.desal.2010.04.062.
- Aksoy, T. (2011). Farklı Kaliks[N]Aren Bağlı Manyetik Nanopartiküllerin Hazırlanması ve Toksik Bazı Aromatik Amin ve Azo Boyaların Uzaklaştırılmasında Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Aktan, B. (2011). Tekstil Atıksuyunda TiO₂ Nano Partiküllerinin Oluşumu, Taşınımı ve Kimyasal Arıtımı. Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli.
- Aktürk Çakır, S. (2018). Tekstil Boyar Maddelerinin İleri Oksidasyon Yöntemleri (UV, UV/H₂O₂, UV/Ozon,UV/H₂O₂-Ozon) ile Muamele Edilmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Albayrak, S. (2017). Biyomalzeme Uygulamaları İçin Az91 Magnezyum Alaşımının Sol-Jel Yöntemiyle Hidroksiapatit Kaplanması. Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Alwindawi, A. G. J. (2019). Fotokataliz Ve Sonofotokataliz Prosesleriyle Sulardan Boyar Madde Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Anonim, 2017. Malzeme Bilimi Ve Mühendisliğimalzeme Üretim Laboratuvarı II Sol Jel Deneyi. Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi.
- Ao, X., & Liu, W. (2016). Degradation Of Sulfamethoxazole By Medium Pressure Uv And Oxidants: Peroxymonosulfate, Persulfate, And Hydrogen Peroxide. *Chemical Engineering Journal*, Cilt 313, 629-637.
- Aşkan, V. C. (2019). Tantalyum Katkılı Hafniyum Oksit İnce Filmlerin Sol Jel Metoduyla Üretilmesi Ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, *Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gebze.
- Ayyıldız, H. (2015). Tekstil Atık Suyunun Çöktürmeyle Arıtımında Yapay Sinir Ağı Kullanılarak Arıtımının Modellenmesi Ve pH Denetimi. Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Beltrán, F. J., González, M., & González, J. F. (1997). Industrial Wastewater Advanced Oxidation. Part 1. Uv Radiation In The Presence And Absence Of Hydrogen Peroxide. *Water Research*, 31(10), 2405–2414.
- Birgül, A. (2006). Tekstil Endüstrisi Atıksu Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, *Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*,

Bursa.

- Birinci, O. O. (2015). Fotokatalitik Hidrojen Üretiminde Alaşım Nanokristallerin Aktivitesinin Araştırılması. *Construction And Building Materials*, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Biroğul, N. (2012). Bir Tekstil Atık Suyunun Koagülasyon – Flokülasyon – Membran Filtrasyon Süreçleri İle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir.
- Büyükpınar, Ç. (2011). Yüzeyi Farklı Karboksilik Asitlerle Modifiye Edilerek Yeni TiO₂ Fotokatalizörlerin Hazırlanması Ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Cai, A., Deng, J., Zhu, T., Ye, C., Li, J., Zhou, S., Li, Q., & Li, X. (2021). Enhanced oxidation of carbamazepine by UV-LED/persulfate and UV-LED/H₂O₂ processes in the presence of trace copper ions. *Chemical Engineering Journal*, 404, 127119.
- Chen, L., Cai, T., Cheng, C., Xiong, Z., & Ding, D. (2018). Degradation Of Acetamiprid In UV/H₂O₂ And UV/Persulfate Systems: A Comparative Study. *Chemical Engineering Journal*, 351, 1137–1146.
- Chen, D., Cheng, Y., Zhou, N., Chen, P., Wang, Y., Li, K., Huo, S., Cheng, P., Peng, P., Zhang, R., Wang, L., Liu, H., Liu, Y., & Ruan, R. (2020). Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants Using TiO₂-Based Photocatalysts: A Review. *Journal of Cleaner Production*, 268, 121725, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121725.
- Chong, M. N., Jin B., Chow, C. W. K., & Saint C. (2010). Recent Developments In Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review. *Water Research*, 44(10), 2997-3027, doi: 10.1016/j.watres.2010.02.039.
- Christy, E. J. S., Amalraj, A., Rajeswari. A. & Pius., A. (2021). Enhanced Photocatalytic Performance of Zr(IV) Doped ZnO Nanocomposite for The Degradation Efficiency of Different Azo Dyes. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 3, 31-41, doi: 10.1016/j.eneco.2020.10.005.
- Çakıroğlu, E. (2011). Titanyum Dioksit Esaslı (TiO₂) Fotokatalizör Kullanılarak Toksik Madde İçerikli Atık Suların Detoksifikasyonu. Yüksek Lisans Tezi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir.
- Çirlengiç, M. (2014). Fotokatalitik Yöntemlerle Atık Floresan Lambalardan Cıva Geri Kazanımı. Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta.
- Çokay, E., & Şengül, F. (2006). Toksik kirleticilerin ileri oksidasyon prosesleri ile arıtımı. *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen Ve Mühendislik Dergisi*, 8(2), 1-9.
- Demir, B. (2019). Tekstil Atıksularındaki Boyar Maddelerin Fotokatalitik Oksidasyon ile Giderimi için ZnO Bazlı Katalizörlerin Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi,

- Deng, J., Shao, Y., Gao, N., Xia, S., Tan, C., Zhou, S., & Hu, X. (2013). Degradation of The Antiepileptic Drug Carbamazepine Upon Different UV-Based Advanced Oxidation Processes In Water. *Chemical Engineering Journal*, 222, 150–158, doi: 10.1016/j.cej.2013.02.045.
- Devi, P., Das, U., & Dalai, A. K. (2016). In-Situ Chemical Oxidation: Principle and Applications of Peroxide And Persulfate Treatments in Wastewater Systems. *In Science of the Total Environment*, 571, 643–657, doi:10.1016/j.scitotenv.2016.07.032.
- Ding, D., Liu, C., Ji, Y., Yang, Q., Chen, L., Jiang, C., & Cai, T. (2016). Mechanism Insight of Degradation of Norfloxacin by Magnetite Nanoparticles Activated Persulfate: Identification of Radicals And Degradation Pathway. *Chemical Engineering Journal*, 308, 330-339, doi:10.1016/j.cej.2016.09.077.
- Długosz, O., Szostak, K., & Banach, M. (2020). Photocatalytic Properties of Zirconium Oxide–Zinc Oxide Nanoparticles Synthesised Using Microwave Irradiation. *Applied Nanoscience*. 10, 941-954, doi:10.1007/s13204-019-01158-3.
- Dörtkol, M. (2014). Doğal Ve Modifiye Kil ile Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, *Nevşehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Nevşehir.
- Erat, N. (2018). Sulu Ortamdan Astrazon Yellow 5gl Boyar Maddesinin Fenton ve UV/H₂O₂ Prosesleri ile Gideriminin Taguchi Metodu Kullanılarak Optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum.
- Erdoğan, S. İ. (2010). Tekstil Atık Suyundaki Boyarmaddelerin Lignin ile Adsorpsiyonu Yüksek. Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli.
- Ferreira, S. A. D., Donadia, J. F., Gonçaves, G. R., Teixeira, A. L., Freitas, M. B. J. G., & Fernandes, A. A. R. (2019). Photocatalytic Performance of Granite Waste in The Decolorization and Degradation of Reactive Orange 122. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(3), 103144, doi: 10.1016/j.jece.2019.103144.
- Fu, X., Clark, L. A., Zeltner, W. A., & Anderson, M. A. (1996). Effects of Reaction Temperature and Water Vapor Content on The Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Ethylene. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 97(3), 181–186, doi: 10.1016/1010-6030(95)04269-5.
- Gao, N. yun, Deng, Y., & Zhao, D. (2009). Ametryn Degradation in the Ultraviolet (UV) Irradiation/Hydrogen Peroxide (H₂O₂) Treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2–3), 640–645, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.08.038.
- He, X., Mezyk, S. P., Michael, I., Fatta-Kassinos, D., & Dionysiou, D. D. (2014).

- Degradation Kinetics and Mechanism of β -Lactam Antibiotics by The Activation of H_2O_2 and $Na_2S_2O_8$ Under UV-254 Nm Irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 279, 375–383, doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.07.008.
- Hu, X., Wang, X., Ban, Y., & Ren, B. (2011). A Comparative Study of UV-Fenton, UV- H_2O_2 and Fenton Reaction Treatment of Landfill Leachate. *Environmental Technology*, 32(9), 945–951, doi: 10.1080/09593330.2010.521953.
- Ito, S., Yui, Y., & Mizuguchi, J. (2010). Electrical Properties of Semiconductive A- Fe_2O_3 and Its Use As The Catalyst for Decomposition of Volatile Organic Compounds. *Materials Transactions*, 51(6), 1163–1167, doi:10.2320/matertrans.M2010064.
- Karakoç, S. (2010). Kolon Tip Fotoreaktörde Tekstil Atıksuyunun Demir İyonu Yüklü Minerallerle Heterojen Fotokatalitik Oksidasyonu. Yüksek Lisans Tezi, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gebze.
- Kesen, F. (2020). Sol-Jel Yöntemi ile Grafen ve Bor Nitrür Nanotabaka ile Katkılanmış TiO_2 Nanokompozitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, *Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Mersin.
- Kızıldaş, H. (2014). Metal İyonları İlaveli Nanotüp TiO_2 Fotokatalizörlerinin Kesikli Reaktörde Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum.
- Kitiş, M., Yiğit Ö. N., Köseoğlu, H., & Bekaroğlu, Ş. Ş. (2009). Su ve Atıksu Arıtımında İleri Arıtma Teknolojileri-Arıtılmış Atıksuların Geri Kullanımı. T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı Çevre Görevlisi Eğitimi Ders Notları, *Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği*, Isparta.
- Leblebiciler, Y., Yüzer, H., & Emrulloğlu, Ö. F. (2000). Sol-Jel Metodu ile Miktonaltı Derecede Alimüna Üretimi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 2(1), 1-12.
- Lee, M.-Y., Wang, W.-L., Du, Y., Wu, Q.-Y., Huang, N., Xu, Z.-B., & Hu, H.-Y. (2020). Comparison of Uv/ H_2O_2 and Uv/Ps Processes for The Treatment of Reverse Osmosis Concentrate from Municipal Wastewater Reclamation. *Chemical Engineering Journal*, 388, 124260. doi:10.1016/j.cej.2020.124260.
- Liang, C., Wang, Z. S., & Bruell, C. J. (2007). Influence of pH on Persulfate Oxidation of TCE at Ambient Temperatures. *Chemosphere*, 66(1), 106–113, doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.05.026.
- Mahmiani, Y. (2016). Ftalosiyani ile Kaplanmış Titanyumdioksidin Fotokatalitik Uygulamaları. Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Metinyurt, D. (2011). Salisilik Asit ile Yüzey Modifikasyonu Yapılmış TiO_2 Fotokatalitik Degradasyonu. *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

- Modanlı, S. (2020). ZnO, Co Katkılı ZnO ve ZnO/Co Katkılı ZnO Nanokompozit İnce Filmlerde Fotokatalitik Etki. Yüksek Lisans Tezi, *Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Şanlıurfa.
- Orbay, B. (2017). Sol-Jel Yöntemiyle Üretilmiş Alüminanın Fiziksel ve Mekanik Özelliklerinin Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Orman, F. (2019). Boyar Madde Gideriminde Biyosorbent Olarak Doğal Malzemelerin Kullanılabilirliği. Doktor Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Önür, E. (2014). Portakal Suyu Asitliğinin Azaltılmasında İyon Değiştirici Reçine Kullanımının Bazı Kalite Parametreleri Üzerine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana.
- Özgür, S. (2013). Reaktif Azo Boyarmaddenin TiO₂ Nanopartikülleri ile Fotokatalitik Degradasyon Kinetiğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Özkök, B. E. (2019). Tekstil Atık Suyunun Arıtılmasında Ozon ve Klor Gazlarının Kullanımının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Özler, F. B. (2007). Titanyum ve Alaşımlarının Sol-Jel Daldırma Yöntemleriyle Yüzey Modifikasyonu. Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Palai, P., Muduli, S., Priyadarshini, B., & Sahoo, T. R. (2020). A Facile Green Synthesis of ZnO Nanoparticles and Its Adsorptive Removal of Congo Red Dye From Aqueous Solution. *Materials Today: Proceedings*. doi: 10.1016/j.matpr.2020.07.387.
- Peker, M. (2020). Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun Peroksimonosülfat Oksidasyon Prosesi ile Arıtımı. Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun.
- Qamar, M., Gondal, M. A., Hayat, K., Yamani, Z. H., & Al-Hooshani, K. (2009). Laser-Induced Removal of A Dye C.I. Acid Red 87 Using N-Type WO₃ Semiconductor Catalyst. *Journal Of Hazardous Materials*, 170(2–3), 584–589, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.099.
- Rehman, F., Sayed, M., Khan, J. A., Shah, N. S., Khan, H. M., & Dionysiou, D. D. (2018). Oxidative Removal of Brilliant Green by UV/S₂O₈²⁻, UV/HSO₅⁵⁻ and UV/H₂O₂ Processes in Aqueous Media: A Comparative Study. *Journal of Hazardous Materials*, 357, 506–514, doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.06.012.
- Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, M. V., Arabindoo, B., Palanichamy, M., & Murugesan, V. (2003). Solar Photocatalytic Degradation of Azo Dye: Comparison of Photocatalytic Efficiency of ZnO And TiO₂. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 77(1), 65–82, doi: 10.1016/S0927-0248(02)00255-6.

- Sanz, J., Lombr a, J. I., & de Luis, A. (2013). Temperature-Assisted UV/H₂O₂ Oxidation of Concentrated Linear Alkylbenzene Sulphonate (LAS) Solutions. *Chemical Engineering Journal*, 215–216, 533–541, doi:10.1016/j.cej.2012.09.133.
- Saygı, B. (2010). TiO₂ Fotokatalizörünün Fotokatalitik Aktivitesi  zerine Ultrases Enerjisinin Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum.
- Sayılkan, F. (2007). Nano-TiO₂ Fotokatalizör Sentezi ve Fotokatalitik Aktivitesinin Belirlenmesi. Doktora Tezi, * n n   niversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Malatya.
- Selçuk, Z. (2011). Modifiye Fotokatalizörlerin Sentezi, Tanımlanması ve Fotokatalitik Hidrojen  retimi. Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Song, S., Xu, L., He, Z., Ying, H., Chen, J., Xiao, X., & Yan, B. (2008). Photocatalytic Degradation of C.I. Direct Red 23 In Aqueous Solutions Under UV Irradiation Using SrTiO₃/CeO₂ Composite As The Catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 152(3), 1301–1308, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.08.004.
- Sözütek, A. (2013). Sulu Ortamda Bulunan Azo Boyar Maddelerin, Ozonlama, UV-H₂O₂, Fenton İleri Oksidasyon Yöntemleri ile Uzaklaştırılması ve Kinetik Parametrelerinin Belirlenmesi. Doktora Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana.
- Tan, C., Gao, N., Deng, Y., Zhang, Y., Sui, M., Deng, J., & Zhou, S. (2013). Degradation of Antipyrine by UV, UV/H₂O₂ and UV/PS. *Journal of Hazardous Materials*, 260, 1008–1016, doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.06.060.
- Toygun, ř., Köneçođlu, G., & Kalpaklı, Y. (2013). General Principles of Sol-Gel. *Review Paper / Derleme Makalesi*, Sigma 31, 456-476.
- Tursun, Y. (2016). Kentsel Atıksu Arıtan Arıtma Tesisinin Modellenmesi ve Genel Atıksu Karakteristiđinin Endüstriyel Etkilerinin Belirlenmesi. Doktora Tezi, *Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gebze.
- Türhan, İ. (2008). Vanadyum Oksit ve Katkılı Vanadyum Oksit İnce Filmlerinin Hazırlanması Ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Uçar, M.  . (2008). Sentetik Tekstil Atık Suyundaki Boyarmaddelerin Uzaklaştırılmasında  eřitli Fungus Türlerinin Karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir.
- Uysal, M. (2017). Tekstil Atıksuyunda Kimyasal Renk Giderim Yöntemleri. Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta.
- Wahba, M. A., Yakout, S. M., Mohamed, W. A. A., & Galal, H. R. (2020). Remarkable Photocatalytic Activity of Zr Doped ZnO And ZrO₂/ZnO Nanocomposites:

- Structural, Morphological and Photoluminescence Properties. *Materials Chemistry and Physics*, 256, 123754, doi:10.1016/j.matchemphys.2020.123754.
- Wang, F., Wang, W., Yuan, S., Wang, W., & Hu, Z. H. (2017). Comparison of UV/H₂O₂ and UV/PS Processes for The Degradation of Thiamphenicol in Aqueous Solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 348, 79–88, doi: 10.1016/j.jphotochem.2017.08.023.
- Yakameran, E. (2019). Ardışık Kesikli Reaktörlerde Biyotayıyıcı İlavésinin Tekstil Atık Suyundan Pentaklorofenol (Pcp) ve Di(2 Ethilhekzil) Fitalat (DEHP) Giderim Verimi Üzerine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, *Bursa Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Bursa.
- Yalili Kiliç, M., & Kestioglu, K. (2008). Endüstriyel Atıksuların Arıtımında İlerioksidasyon Proseslerininuygulanabilirliğinin Araştırılması. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 13(1), 67-80.
- Ye, C., Ma, X., Deng, J. Li., Li, Q., Dietrich, A., M.. (2022). Degradation of Saccharin by UV/H₂O₂ and UV/PS Processes: A Comparative Study. *Chemosphere*, 288(1), 132337, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.132337.
- Yelten, A. (2010). Sol-Jel Yöntemi ile Üretilmiş Alümina-Bovine Hidroksiapatit (BHA) Kompozitlerinin Özellikleri ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Yılmaz, F. (2019). Reaktif Boyar Maddelerin Tekli ve İkili Karışımlarının Fotokatalitik Degradasyon Yöntemi ile Sulu Çözeltilerden Gideriminin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ.
- Yılmaz, O. (2013). Aktif Karbon Üzerine TiO₂ Yüklenecek Aktif Materyal (TiO₂/Ac) Üretimi, Kimyasal ve Fotokatalitik Oksidasyonla Tekstil Atıksuyunun Dekolorizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, *Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Muğla.
- Yu, C., Yang, K., Wu, Q., Yu, J., Fan, Q., & Xu, Y. (2012). Effect of Zr–Al Co-Doping on Structure and Photocatalytic Performance of ZnO Photocatalyst. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 40(3), doi: 11-2310.tq.20120217.1413.013.
- Zhao, C., Pelaez, M., Duan, X., Deng, H., O’Shea, K., Fatta-Kassinos, D., & Dionysiou, D. D. (2013). Role of pH on Photolytic and Photocatalytic Degradation of Antibiotic Oxytetracycline in Aqueous Solution Under Visible/Solar Light: Kinetics and Mechanism Studies. *Applied Catalysis B: Environmental*, 134–135, 83–92, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.01.003.