

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Bir Reaktif Tekstil Boyasının CaO_2 Temelli Oksidasyon
Süreçleri ile Giderimi**

Abdirahman Khalif ADEM

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran, 2024

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZ ONAYI

**Bir Reaktif Tekstil Boyasının CaO₂ Temelli Oksidasyon
Süreçleri ile Giderimi**

Abdirahman Khalif ADEM

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu Yüksek Lisans Tezi 06/06/2024 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Değerlendirilmiş ve Oy Birliği / Oy Çokluğu ile Kabul Edilmiştir.

Jüri : Doç. Dr. Behzat BALCI (Danışman)
: Prof. Dr. MESUT BAŞIBÜYÜK
: Doç. Dr. Rozelin AYDIN

Bu Tez Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Hazırlanmıştır.
Tez No:

Prof. Dr. Sadık DİNÇER
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

ÖZ	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
ÇİZELGELER DİZİNİ	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	V
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	VI
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	5
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	9
3.1. CaO ₂ Üretimi	9
3.2. CaO ₂ Karakterizasyonu.....	9
3.3. Boya Oksidasyon Deneyleri.....	9
3.4 Analitik İşlemler	10
3.5 İstatistiksel Metotlar.....	10
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	11
4.1 CaO ₂ 'nin Karakterizasyonu	11
4.2. CaO ₂ ile Boya Oksidasyonu.....	12
4.3. UV/CaO ₂ Sistemi ile Boya Oksidasyonu.....	14
4.5. UV/Fe ²⁺ /CaO ₂ ile Boya Oksidasyonu	18
4.6. Sıcaklığın CaO ₂ , UV/CaO ₂ , Fe ²⁺ /CaO ₂ ve UV/Fe ²⁺ /CaO ₂ Prosesleri ile Boyanın Oksidasyonuna Etkisi	20
4.7. Kinetik ve Termodinamik	22
4.8. Farklı Anyonların CaO ₂ , UV/CaO ₂ , Fe ²⁺ /CaO ₂ ve UV/Fe ²⁺ /CaO ₂ ile Boya Oksidasyonuna Etkisi	26
4.8.1. Cl ⁻ Anyonunun Etkisi	26
4.8.2. PO ₄ ³⁻ Anyonun Etkisi	30
4.8.3. SO ₄ ²⁻ Anyonun Etkisi	32
4.9. MLR Analizleri.....	34
4.10. CaO ₂ Tabanlı Oksidasyon Proseslerinin Yeniden Kullanım Potansiyeli.....	37
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	45
5.1 Sonuç	45
5.2. Öneriler	45
KAYNAKLAR	47
ÖZGEÇMİŞ	59

**Bir Reaktif Tekstil Boyasının CaO_2 Temelli
Oksidasyon Süreçleri ile Giderimi**

Abdirahman Khalif ADEM

Danışman: Doç. Dr. Behzat BALCI

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

ÖZ

Tekstil boyası içeren atık suların gelişmiş oksidasyon süreçleri aracılığıyla çevre dostu yöntemlerle arıtılması, ekolojik ve çevresel sağlık için hayati önem taşımaktadır. Kalsiyum peroksit (CaO_2), güçlü oksitleme yetenekleri ile çevre dostu bir oksidan olarak öne çıkmaktadır. CaO_2 'nin atık sulardaki tekstil boyalarını oksitleme potansiyelinin incelenmesi, çevre dostu arıtma yöntemlerinin yaygınlaştırılmasını ilerletebilir. Bu çalışmada, RB222 tekstil boyasının oksidasyonunda sadece CaO_2 , UV/CaO_2 , $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ ve $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ süreçlerinin etkinliğini araştırmaktadır. Bu süreçler için optimal koşullar belirlenmiş ve CaO_2 dozajının en etkili bağımsız değişken olduğu ortaya çıkmıştır. pH 10 değerinde ve 1,0 g CaO_2 dozu kullanılarak, CaO_2 ve UV/CaO_2 süreçleri sırasıyla 100 mg/L RB222 için %79,80 (180 dakika) ve %90,40 (120 dakika) renk giderim verimliliklerine ulaşmıştır. $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ ve $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ süreçleri için optimum pH ve $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ oranı sırasıyla, 2,50 ve 0,40 olarak tespit edilmiştir. Bu koşullar altında, $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ 40 dakikada 0,125 g CaO_2 ile tam renk giderimini başarmış, $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ ise aynı sonucu 10 dakikada 0,0625 g CaO_2 ile elde etmiştir. Cl^- , SO_4^{2-} ve PO_4^{3-} gibi anyonların RB222 oksidasyonu üzerinde olumsuz etkileri olduğu bulunmuştur. Termodinamik analizler, tüm süreçlerde oksidasyon reaksiyonlarının endotermik olduğunu göstermiştir. CaO_2 kullanılarak yapılan çalışmalar, RB222'nin giderilmesi için yüksek potansiyeline işaret etmektedir. Bu bulguların, etkili ve çevre dostu bir yaklaşım sunarak, boyar madde içeren atık su arıtımında önemli faydalar sağlaması beklenmektedir.

Anahtar Kelimeler: Tekstil Boyası, Kimyasal Oksidasyon, Kalsiyum Peroksit.

**Removal of a reactive textile dye by CaO₂-based oxidation
process**

Abdirahman Khalif ADEM

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Behzat BALCI

Environmental Engineering Department

ABSTRACT

The adoption of environmentally friendly practices in removing textile dye-containing wastewater through advanced oxidation processes is crucial for ecological and environmental health. Calcium peroxide (CaO₂) stands out as an environmentally friendly oxidant with potent oxidizing capabilities. Examining CaO₂'s potential in oxidizing textile dyes in wastewater can advance the proliferation of eco-friendly treatment methods. This study investigates the efficacy of Direct-CaO₂, UV/CaO₂, Fe²⁺/CaO₂, and UV/Fe²⁺/CaO₂ processes in oxidizing RB222 textile dye. Optimal conditions for these processes were determined, revealing CaO₂ dosage as the most influential independent variable. At a pH of 10 and with 1.0 g CaO₂ dosage, CaO₂ and UV/CaO₂ processes achieved color removal efficiencies of 79.80% (180 min) and 90.40% (120 min), respectively, for 100 mg/L RB222. The optimum pH and Fe²⁺/CaO₂ ratio for Fe²⁺/CaO₂ and UV/Fe²⁺/CaO₂ processes were determined as 2.50 and 0.40, respectively. Under these conditions, Fe²⁺/CaO₂ achieved complete color removal in 40 minutes with 0.125 g CaO₂, while UV/Fe²⁺/CaO₂ accomplished the same in 10 minutes with 0.0625 g CaO₂. Anions such as Cl⁻, SO₄²⁻, and PO₄³⁻ were found to have adverse effects on RB222 oxidation. Thermodynamic analyses indicated that oxidation reactions were endothermic across all processes. Studies utilizing CaO₂ demonstrated its high potential for RB222 removal. These findings are expected to significantly benefit the treatment of dye-containing wastewater, offering an effective and environmentally friendly approach.

Keywords: Textile Dye, CaO₂, Oxidation

TEŞEKKÜR

Yüce Allah’a, bana bahsettiği sınırsız nimetler için kalbimin derinliklerinden şükranlarımı sunarım. Akademik serüvenimde rehberlik eden ve destekleriyle beni şekillendiren Doç. Dr. Behzat BALCI’ya minnettarlığımı ifade etmekten büyük onur duyarım. Tez çalışmamı aydınlatan tüm değerli hocalarıma, özellikle de Doç. Dr. Fatma Elçin ERKURT ve Prof. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK’e, sürekli destekleri ve nezaketleri için teşekkürlerimi sunuyorum.

Sevgili annem Roda Ahmed, babam Sh Khalifa ve kız kardeşlerime, sürekli duaları ve sarsılmaz desteğiyle hayatımda bir güç kaynağı oldukları için en derin şükranlarımı sunuyorum. Türkiye’de yüksek lisans eğitimimi sürdürebilmem için bana bu değerli fırsatı tanıyan ve bu akademik yolculuğu gerçekleştirmemi sağlayan cömert mali destekleri nedeniyle Türk yükseköğretimine de müteşekkirim



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4 1. Farklı Sıcaklıklar için Yalancı Birinci Dereceden Parametreleri.....	24
Çizelge 4.2. Termodinamik Parametreler	25
Çizelge 4 3. MLR Modellerinin	36
Çizelge 4 4. Önceki Çalışmalar Referansı	43



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 4.1. CaO ₂ 'nin Sem Analizi	11
Şekil 4.2. CaO ₂ 'nin EDX Analizi	12
Şekil 4.3. CaO ₂ 'nin XRD Modeli	12
Şekil 4.4. CaO ₂ ile RB222'nin Oksidasyonunda pH'ın Etkisi	14
Şekil 4.5. CaO ₂ Dozajının RB 222'nin Oksidasyonu Üzerindeki Etkisi	14
Şekil 4.6. CaO ₂ /UV'nin RB222'nin Oksidasyonu Üzerine Performansı	15
Şekil 4.7. Fe ²⁺ /CaO ₂ Sistemi ile RB222'nin Oksidasyonu Üzerine pH'ın Etkisi.....	17
Şekil 4.8. Fe ²⁺ /CaO ₂ Oranının RB222'nin Fe ²⁺ /CaO ₂ Sistemi ile Oksidasyonuna Etkisi.....	18
Şekil 4.9. CaO ₂ Dozajının RB222'nin Fe ²⁺ /CaO ₂ Sistemi ile Oksidasyonu Üzerine Etkisi	18
Şekil 4.10. CaO ₂ Dozajının UV/Fe ²⁺ /CaO ₂ Sistemi ile RB222'nin Oksidasyonu Üzerine Etkisi	20
Şekil 4.11. Sıcaklığın RB222'nin direkt-CaO ₂ (A) ile Oksidasyonu Üzerindeki Etkisi.....	21
Şekil 4.12. Sıcaklığın RB222'nin UV/CaO ₂ (B), ile Oksidasyonu Üzerindeki Etkisi.....	21
Şekil 4.13. Sıcaklığın RB222'nin Fe ²⁺ /CaO ₂ (C) ile Oksidasyonu Üzerindeki Etkisi.....	22
Şekil 4.14. Sıcaklığın RB222'nin UV/Fe ²⁺ /CaO ₂ (D) ile Oksidasyonu Üzerindeki Etkisi	22
Şekil 4.15. CaO ₂ (A), UV/CaO ₂ (B), Fe ²⁺ /CaO ₂ (C) ve UV/Fe ²⁺ /CaO ₂ (D) için van't Hoff grafığı.....	25
Şekil 4.16. Cl ⁻ 'nin Doğrudan-CaO ₂ ile RB222'nin Oksidasyonu Üzerindeki Etkisi	29
Şekil 4.17. Cl ⁻ 'nin RB222'nin UV/CaO ₂ ile Oksidasyonu Üzerindeki Etkisi.....	29
Şekil 4.18. Fe ²⁺ /CaO ₂ ile RB222'nin Oksidasyonu Üzerine Cl ⁻ 'nin Etkisi.....	30
Şekil 4.19. RB222'nin UV/Fe ²⁺ /CaO ₂ ile Oksidasyonu Üzerine Cl ⁻ Etkisi.....	30
Şekil 4.20. PO ₄ ³⁻ 'ün RB222'nin CaO ₂ (A), UV/CaO ₂ (B), Fe ²⁺ /CaO ₂ (C) ve UV/Fe ²⁺ /CaO ₂ (D) ile Oksidasyonu Üzerindeki Etkisi.....	32
Şekil 4. 21. SO ₄ ²⁻ 'nin RB222'nin Doğrudan-CaO ₂ (A), UV/CaO ₂ (B), Fe ²⁺ /CaO ₂ (C) ve UV/Fe ²⁺ /CaO ₂ (D) ile Oksidasyonu Üzerindeki Etkisi	34
Şekil 4.22. CaO ₂ (A), UV/CaO ₂ (B), Fe ²⁺ /CaO ₂ (C) ve UV/Fe ²⁺ /CaO ₂ (D) için Deneyisel-C _t vs MLR Tahmini-C _t	36
Şekil 4.23. CaO ₂ (A), UV/CaO ₂ (B), Fe ²⁺ /CaO ₂ (C) ve UV/Fe ²⁺ /CaO ₂ 'nin (D) yeniden kullanımı	38

SİMGELER VE KISALTMALAR

CaO_2	: Kalsiyum Peroksit
Cl^-	: Klorür
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	: Demir sülfat heptahidrat
H_2O	: Su
H_2O_2	: Hidrojen Peroksit
HOCl	: Hypochlorite radical
HPO_4^{2-}	: Hidrojen fosfat iyonudur
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesleri
K_2HPO_4	: Dipotasyum hidrojen fosfat
MLR	: multipl lineer regresyon
Na_2SO_4	: Sodyum sülfat
NaCl	: Sodyum klorür
PO_4^{3-}	: Fosfat
PRB	: Partiküllerinin geçirgen reaktif bariyer
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SO_4^{2-}	: Sülfat
UV	: Ultraviyole
XRD	: X-ışını Kırınımı Difraktometresi

1. GİRİŞ

Boyar maddelerin kullanımı tekstil, deri, kozmetik ve gıda sektörlerinde önemli ölçüde artış göstermiştir. Bu durum, kirletici maddelerin toksisite, biyolojik olarak parçalanabilme direnci ve çevrede uzun süre kalıcılık gibi özelliklere sahip olması nedeniyle atık su deşarjlarının arıtılmasının önemini arttırmaktadır. Bu kirleticiler, hem su ekosistemlerine hem de insan sağlığına ciddi tehditler oluşturmakta ve bu nedenle boyar maddeler içeren atık sulardaki etkili arıtma yöntemlerinin kullanılması gerekmektedir (Obayomi vd., 2023).

Tekstil atık sularından boyar madde giderimi için fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçlerin veya bunların kombinasyonunun dahil olduğu çeşitli teknikler kullanılmaktadır (Sağlam vd., 2023; Hadadi vd., 2023; Thabet vd., 2023; Amin vd., 2023).

Arıtma teknolojileri umut verici giderim verimleri gösterse de, yüksek işletme maliyetleri, yoğun çamur birikimi, uzun süren işletme süreleri ve nitelikli işgücü talebi gibi kendi dezavantajları da vardır (Raj vd., 2023). Adsorpsiyon süreci boyar madde gideriminde yaygın kullanılan süreçlerden biridir. Adsorban rejenerasyonunun gerekliliği, pahalı adsorbanların kullanımı ve mineralizasyon yerine katı faz üzerinde boyar madde birikimi adsorpsiyon prosesinin başlıca dezavantajlarını oluşturmaktadır. Boya giderimi belirli koşullar altında koagülasyon prosesi ile de sağlanabilmektedir, ancak bu yöntem önemli kimyasal tüketimi ve özel bertaraf prosedürleri gerektiren boya içeren çamur oluşumu gibi önemli zorluklarla karşı karşıyadır. Membran ayırma tekniği boya içeren atık suların arıtılmasında yüksek kaliteli çıkış suyu sağlarken, membran tıkanması, yüksek işletme maliyetleri ve boya mineralizasyonunun çok az olması veya hiç olmaması gibi sorunlarla karşılaşmaktadır (Rosli vd., 2023; Raj vd., 2023; He vd., 2023; Liu vd., 2023a; Solayman vd., 2023). Tekstil boyaları tipik olarak aerobik biyolojik bozunmaya karşı kararlılık gösterir (Nachiyar vd., 2023). Buna karşılık, anaerobik/anoksik bir biyolojik süreçte, azo bağlarının parçalanması, elektronların NADH'den bu bağlara aktarılmasının bir sonucu olarak gerçekleşir (Tian vd., 2023). Bununla birlikte, anaerobik/anoksik süreçte azo bağlarının parçalanması renksiz aromatik aminlerin oluşumuna yol açar. Aromatik aminlerin, azo boyaların orijinal formuna kıyasla daha yüksek sito ve genotoksisite sergileyebileceğini belirtmek çok önemlidir (Lawal vd., 2023; Josephy ve Allen-Vercoe, 2023). Aromatik aminlerin giderimi için aerobik bir süreç gereklidir. Bu giderim süreci biyolojik bozunma ve biyosorpsiyon mekanizmalarını içerebilir, ancak aromatik aminlerle yüklü biyokütlenin birikmesiyle ilgili potansiyel başka bir sorun ortaya çıkmaktadır (Albahnasawi ve ark., 2020)

İOP'lar, boyalar gibi organik maddelerin bozunmasına yardımcı olmada önemli bir rol oynamaktadır. Bu süreçler, hidroksil radikallerin ($\bullet\text{OH}$) organik bileşenleri verimli bir şekilde parçalayarak karbondioksit (CO_2) ve su gibi daha temel mineral bileşiklere dönüştürdüğü oksidasyon ve bozunmayı kapsar (Iqbal ve ark., 2023). H_2O_2 , $\bullet\text{OH}$ üreten güçlü bir oksidan görevi görür. Bu radikal, organik kirleticilerin CO_2 ve H_2O 'ya indirgenmesini kolaylaştıran yüksek

reaktivitesi ve seçici olmayan doğası ile karakterize edilir. Etkinliğine rağmen, H_2O_2 doğası gereği kararsızdır ve hızlı ayrışmaya uğrayarak $\bullet OH$ üretiminde kayda değer bir azalmaya yol açar (Kıranşan, 2023). Bu nedenle, H_2O_2 'nin herhangi bir aktivatör olmadan doğrudan uygulanması sınırlıdır. Fenton prosesi atık su arıtımında geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Bu yöntemde, Fe^{2+} ve H_2O_2 arasındaki reaksiyon, çeşitli kirleticilerin bozunmasında önemli bir rol oynayan $\bullet OH$ oluşumuyla sonuçlanır (Wang ve ark., 2023). Fenton reaksiyonundaki $\bullet OH$ üretim hızı, katalizörün rejenerasyonunu (Fenton benzeri reaksiyon) birkaç kez aşar. Fenton reaksiyonunda demir iyonları (Fe^{2+}) hızla ferrik iyonlara (Fe^{3+}) dönüşür. Fe^{2+} daha sonra H_2O_2 ile reaksiyona girerek $\bullet OH$ oluşturur. $\bullet OH$ daha sonra Fe^{2+} ile reaksiyona girerek Fe^{3+} oluşturabilir veya organik madde ile reaksiyona girebilir. Fenton benzeri reaksiyonda Fe^{3+} , H_2O_2 ile reaksiyona girerek Fe^{2+} veya ek radikaller oluşturur. Ayrıca, $\bullet OH$, hidroperoksil radikalleri ($\bullet O_2H$) gibi diğer radikalleri üretmek için H_2O_2 ile reaksiyona girebilir. $\bullet O_2H$, $\bullet OH$ 'den daha az reaktif olmasına rağmen, organik madde ile reaksiyona girebilir. Fe^{2+}/Fe^{3+} döngüsü bu nedenle Fenton oksidasyonunun sürdürülmesinde çok önemli bir rol oynar (Cüce ve Temel, 2023). Ancak pratik uygulama, geleneksel homojen Fenton prosesinde kısıtlı pH uygulama aralığı, yavaş katalizör rejenerasyonu, demir çamuru oluşumu ve yüksek kimyasal girdisi gibi sınırlamaları ortaya çıkarmaktadır (Deng ve ark., 2023). Çözeltilerin pH'ı, Fenton oksidasyonunu etkileyen önemli bir faktör olarak öne çıkmaktadır. $\bullet OH$ üretimi, reaksiyon ortamının pH kontrolü altındadır ve daha yüksek bir pH, $Fe(III)$ 'ün demir hidroksit olarak çökmesine neden olur. Sonuç olarak, $\bullet OH$ radikalinin verimli üretimi ve ardından kirleticilerin Fenton oksidasyonu yoluyla bozunması asidik pH koşulları altında gerçekleşir (Bello vd., 2019). Ayrıca, deşarjdan önce asidik atık suyun nötrale edilmesi gereklidir. Nötralizasyon işlemi demir çamuru oluşumuna yol açar. Demir çamuru oluşumunu en aza indirmek için Fenton prosesini optimize etmek çok önemlidir. Bunun yapılmaması, yüksek işletme maliyetlerine ve aşırı çamur oluşumu nedeniyle sucul ortamlarda potansiyel demir kontaminasyonu riskine neden olabilir. Fenton prosesinin sınırlamaları, Grafen Oksit (GO), TiO_2 , CuO , Co , ZnO ve MnO_2 gibi katalizörlerin kullanıldığı heterojen Fenton proseslerinin ortaya çıkmasına yol açmıştır. Bu süreçlerle ilişkili avantajlara rağmen, metal maruziyetinden kaynaklanan potansiyel toksik etki riski bulunmaktadır. GO'ya 28 günlük bir süre boyunca belirli konsantrasyonlarda maruz kalmanın *Diopatra neapolitana*'nın rejeneratif kapasitesi üzerinde olumsuz etkileri olduğu bulunmuştur. MnO_2 nano tabakalarının, alt sitotoksik dozlarda bile balık solungaçlarının epitel hücrelerinde ciddi mitokondriyal disfonksiyona neden olduğu gösterilmiştir. Ayrıca, CuO , ZnO ve TiO_2 nanomalzemelerinin bir amfibi türü olan *Xenopus laevis*'te malformasyon insidansını artırdığı ve organizmanın büyümesinde azalmaya yol açtığı bildirilmiştir (Erkurt ve Mert, 2023). Foto-Fenton işlemi, ışığın indüklediği Fe^{3+} 'ün hızlandırılmış indirgenmesiyle daha yumuşak koşullarda çalışmak için UV ışığını entegre eder. UV ışığı, genellikle Fenton işleminde Fe^{2+} 'nin yeniden oluşumunu artırmak için tanıtılır. UV ışıınımlı yoluyla ek $\bullet OH$ üretilebilir, bu da işlemin etkinliğine daha fazla katkıda bulunur. UV ışığının bu

entegrasyonu sadece Fe^{3+} 'ün daha hızlı indirgenmesini kolaylaştırmakla kalmaz, aynı zamanda artan $\bullet OH$ üretimini de teşvik eder, bu da foto-Fenton işlemini daha verimli oksidasyon yöntemi haline getirir (Cüce ve Temel, 2023). Foto-Fenton işlemi, geleneksel Fenton işlemine kıyasla daha düşük demir ve H_2O_2 dozlarıyla önemli kirlilik giderimi başarma potansiyeline sahiptir (Marcinowski ve diğerleri, 2023). Bu, Fenton işleminde demir kullanımıyla ilişkili çamur oluşumunun azaltılmasında dikkate değer bir avantaj sunar. Foto-Fenton işleminde UV kullanımına atfedilen artan maliyetlere rağmen, çamur bertaraf maliyetlerindeki azalma ve potansiyel demir kontaminasyonunun hafifletilmesi, önemli genel faydalar sağlayabilir. İşlem, daha kaynak verimli ve çevre dostu bir atık su arıtma yaklaşımı sunar.

Kalsiyum peroksit (CaO_2), organik kirleticilerin mineralizasyonu için ideal olan 2,01 V redoks potansiyeline sahip yenilikçi bir oksitleyici ajandır. Uzun ömür, taşıma kolaylığı, yüksek stabilite, saflık, basit üretim ve düşük maliyet gibi belirgin avantajları CaO_2 'yi geleneksel oksidanlardan ayırır. CaO_2 , yüksek enerjili kovalent peroksit bağına sahiptir ve esasen H_2O_2 'nin katı bir tezahürüdür. Stokiyometrik denklem (Denklem 1), CaO_2 'nin maksimum 0,47 g H_2O_2 /g CaO_2 salabileceğini gösterir (Hou ve diğerleri, 2023; Chen ve diğerleri, 2023; Liu ve diğerleri, 2023b). Sulu ortamlarda, CaO_2 yavaşça oksijen ve H_2O_2 salar, burada H_2O_2 daha sonra O_2 ve çeşitli oksitleyici radikal türlerini, $\bullet OH$, $\bullet HO_2$ ve $\bullet O_2$ dahil olmak üzere üretir (Denklem 2-3-4-5)(Dong ve diğerleri, 2023; Liu ve diğerleri, 2023b).



H_2O_2 'nin katı formu olarak bilinen CaO_2 daha güvenli bir alternatif sunarken, sıvı H_2O_2 nakliye tehlikeleri arz etmektedir. Özellikle CaO_2 , H_2O_2 'ye kıyasla oksitleyici radikallerin salınımı sırasında daha kararlı bir yapıya sahiptir. Çevre dostu ve termal olarak kararlı bir inorganik peroksit olan CaO_2 , ek inorganik iyonlar üretmeden H_2O_2 'yi geniş bir pH aralığında (6-12) tutarlı bir şekilde salma yeteneğini göstermektedir (Wang ve ark., 2024). Çevre dostu olmasına, kararlı bir yapıya sahip olmasına ve güçlü oksitleyici özellikler sergilemesine rağmen,

CaO₂ boya içeren atık suların arıtılmasına yönelik çalışmalarda nadiren araştırılmıştır. CaO₂ üzerine yapılan araştırmalar öncelikle toprak iyileştirme, yeraltı suyu arıtma ve atık çamur parçalama konularına odaklanmıştır (Gholami vd., 2018; Mosmeri vd., 2017; Lu vd., 2017; Xu vd., 2020; Wang vd., 2022a). Yüksek potansiyeli göz önüne alındığında, literatürdeki bu boşluğu doldurmak ve potansiyel büyük ölçekli uygulamalara zemin hazırlamak için boya oksidasyonuna ilişkin kapsamlı araştırmalar yapmak önemlidir.

Bu çalışmanın amacı, bir tekstil boyası olan Reactive Blue 222'nin (RB222) mineralizasyonunda CaO₂, UV/CaO₂, Fe²⁺/CaO₂ ve UV/Fe²⁺ /CaO₂, etkinliğini araştırmak ve bu proseslerini optimum koşullarını belirlemektir. Elde edilen veriler, CaO₂ kullanılarak boya oksidasyonu ile ilgili bilimsel literatürdeki önemli bir boşluğun doldurulmasına katkıda bulunacaktır. Ayrıca, optimizasyon çalışmalarından elde edilen bulguların, pratik, büyük ölçekli tesislerde boya bileşikleri içeren atık suların çevresel olarak sürdürülebilir ve verimli bir şekilde arıtılması için önemli bilgiler sağlaması beklenmektedir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Azbar ve diğerleri (2004) polyester ve asetat elyaf ile üretilen atıklardan renk ve KOİ gidermek için O_3 , $O_3/O_3/UV$, $O_3/H_2O_2/UV$ ve Fe^{+2}/H_2O_2 gibi çeşitli ileri oksidasyon tekniklerinin yanı sıra $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $FeCl_3$ ve $FeSO_4$ gibi kimyasal arıtma yöntemleri kullanmıştır. Bu yöntemler arasında bir karşılaştırma yapılmış ve ileri oksidasyon işlemlerinin geleneksel kimyasal arıtma tekniklerine kıyasla önemli ölçüde daha verimli olduğu sonucuna varılmıştır. $O_3/H_2O_2/UV$ kombinasyonunun diğer gelişmiş proseslere kıyasla daha uygun maliyetli bir çözüm olduğu vurgulanmış ve bu özel yöntemin asetat elyaftan üretilen boyama atıklarından renk ve KOİ gideriminde daha etkili olduğu gözlemlenmiştir.

Yoon ve arkadaşları (2014) Kore'nin Wonju kentindeki bir domuz çiftliğinden gelen atık sudan renk giderimi için ozon (O_3) ve ozon-hidrojen peroksit (Perokson - O_3/H_2O_2) gibi ileri oksidasyon proseslerinin etkisini araştırmıştır. Sonuçlar, O_3 arıtımının nanofiltrasyondan sonra daha etkili olduğunu göstermiştir. Perokson (O_3/H_2O_2) arıtımı ise ultrafiltrasyondan sonra daha etkilidir. Ayrıca ozon (O_3) ve peroksonun (O_3/H_2O_2) renk giderimi için ters ozmoz proseslerine göre daha düşük yatırım ve işletme maliyetlerine sahip olduğunu vurgulamışlardır.

Kabdaşlı ve diğerleri (2005) hidrojen peroksitin hem ham hem de biyolojik olarak arıtılmış akrilik boya atıksuları için hem asidik hem de alkali pH'larda etkili olmadığını bulmuştur. Fenton (1984), asidik koşullar altında demir (II) tuzları ve hidrojen peroksit arasındaki reaksiyonu tanımlamış ve reaksiyonda üretilen OH radikallerini renk giderimi için uygun bir yöntem olarak tanımlamıştır.

Sun ve arkadaşları (2007) Azo Amido Black 10B boyasının sudaki Fenton oksidasyon sürecinde nasıl bozunduğunu araştırmıştır. Bozunma sürecini pH, hidrojen peroksit gibi farklı reaksiyon parametreleri etkilemiştir. [AB10B] değeri 50 mg/L, pH değeri 3,50, $[H_2O_2]$ değeri 0,50 mM, $[Fe^{2+}]$ değeri 0,025 mM ve T değeri 25 °C deneysel olarak belirlenen en iyi reaksiyon koşulları olmuştur. Bu koşullar altında, boya bozunma verimliliği 60 dakika sonra %99,25 olmuştur. Çalışmada ayrıca Azo Amido Black 10B'nin Fenton oksidasyon sürecindeki ultraviyole spektrum değişimleri incelenmiş ve azo bağının (-N=N-) aromatik halkadan daha kolay kırıldığı gösterilmiştir.

Sun ve ark. (2009) Fenton oksidasyon prosesinde renk giderimi için ekonomik işletme koşulları bulmaya odaklanmıştır. Orange G azo boyası içeren atıksular üzerinde pH, H_2O_2 ve Fe^{+2} dozları, sıcaklık, klorür iyonlarının varlığı ya da yokluğu ve boya konsantrasyonu gibi çeşitli temel işletim parametreleri üzerinde kapsamlı araştırmalar yapılmıştır. Elde edilen verilere dayanarak, çalışma Orange G'nin renk giderme kinetiğini açıklamaktadır. pH 4, 10-2 M H_2O_2 dozu ve 286:1 $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ oranı renk giderme için ideal koşullar olarak belirlenmiştir. Sonuçlar, sıcaklığın renk giderimini arttırdığını ve klorür iyonlarının varlığının renk giderimini azalttığını göstermektedir.

Saatçi ve Hanay (2013), dirençli indigo boyası içeren tekstil atık suyundan renk giderimini araştırmak için elektro-Fenton yöntemi olarak bilinen gelişmiş bir oksidasyon prosesi kullanmıştır. Daha iyi renk giderimi için sisteme farklı pH seviyelerinde, değişen Fe^{+2} konsantrasyonlarında ve farklı H_2O_2 dozlarında elektrik akımı uygulamışlardır. Çalışma, en yüksek renk gideriminin (%100'e ulaşan) pH 4'te elde edildiğini göstermiştir. pH 4'te çözünmüş Fe^{+2} konsantrasyonuna dayalı bir Fe^{+2} : H_2O_2 molar oranı 1:73'tür.

Hanay ve Hasar (2007) Malatya'da bulunan bir tekstil fabrikasının atıklarından renk gideriminde Fenton prosesinin verimliliğini artırmayı amaçlamıştır. Araştırmacılar, reaksiyon süresi, sıcaklık, Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonları ve pH gibi çeşitli parametreler için optimum değerleri belirlemek üzere bir araştırma yürütmüşlerdir. Çalışmanın bulguları, en başarılı renk gideriminin pH seviyesi 2, reaksiyon süresi 4 saat, sıcaklık 10°C , Fe^{+2} konsantrasyonu 60 mg/L, $[\text{Fe}^{+2}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ M oranı 1:100 ve uygulanan en yüksek H_2O_2 konsantrasyonu 8.53 mM olduğunda elde edildiğini göstermiştir.

Dehghani ve diğerleri (2016) metil turuncu ve metilen mavisi giderimini artırmak için poli-alüminyum klorür, granül demir hidroksit, kireç, demir sülfat ve UV/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ ileri oksidasyon yöntemlerinin kombinasyonunu araştırmıştır. Bu kombine proseslerde, UV/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ /flotasyon prosesinde metil portakal için %96-98 ve metilen mavisi için %90-95 giderim verimleri elde edilmiştir. pH 10'da 5 mg/L alüm, 1 g/L TiO_2 , 200 mL H_2O_2 konsantrasyonu ve 100 mL/dak hava akışı kullanılmıştır. Çalışma, sudaki çözünmüş bileşenlerin giderilmesi ve azaltılması için flotasyonun ileri oksidasyon yöntemleriyle birleştirilmesinin etkili olduğunu göstermiştir.

Demir (1995), kireç olarak bilinen kalsiyum oksit, kalsiyum hidroksit, kalsiyum hidroksit ile birlikte demir (III) klorür, kalsiyum hidroksit ile birlikte demir (III) sülfat, genleştirilmiş ve öğütülmüş perlit, modifiye perlit, pH ayarı, Fenton reaktifleri ve hidrojen peroksit ve ultraviyole ışık kaynaklarını renk giderme için bir arada kullanmıştır. Ultraviyole ışığın renk giderimindeki etkinliği etkisiz bulunurken, Fenton reaktanları ve kireç kombinasyonunun başarılı olduğu kanıtlanmıştır.

Lu ve arkadaşları (2017) atık su arıtımı, yüzey suyu restorasyonu, yeraltı suyu ve toprak iyileştirme gibi su ve toprak arıtımındaki son gelişmelere odaklanmıştır. Çalışma, CaO_2 'nin stabilitesinin hem aerobik biyolojik bozunma hem de hem su hem de toprakta bulunan kirleticilerin kimyasal bozunması için H_2O_2 ve O_2 sağladığını göstermiştir. CaO_2 boyalar, pestisitler, ağır metaller, petrol hidrokarbonları, klorlu hidrokarbonlar ve diğer kirleticilerle mücadelede çok etkilidir. Buna ek olarak, CaO_2 'nin diğer maddelerle kapsüllenmesi süreci de ele alınmıştır. Çalışmada ayrıca CaO_2 nanopartiküllerinin hazırlanması ve üretiminde yeni yöntemler de gösterilmiştir.

Gholami ve diğerleri (2018) sentezlenmiş CaO_2 nanopartiküllerinin geçirgen reaktif bariyer (PRB) aracılığıyla naftalin biyoremediasyonunu nasıl gerçekleştirebileceğini

araştırmıştır. Naftalin biyoremediasyonu için ideal konsantrasyon olan 20 mg/L için 400 mg/L CaO_2 nanopartiküllerinin uygulanması, çevresel koşulların nanopartiküllerin stabilitesini, başlangıç pH'ını ve CaO_2 'nin stabilitesini ve oksijen salım potansiyelini etkilediğini göstermiştir. Nanopartiküllerin stabilitesi, başlangıç pH'ının 3'ten 12'ye, çözünmüş oksijenin 4'ten 13,6 mg/L'ye ve sıcaklığın yaklaşık yetmiş gün boyunca 4'ten 30 °C'ye çıkarılmasıyla önemli ölçüde iyileştirilmiştir. Ayrıca, sıcaklığı artırarak CaO_2 'nin stabilitesini 120 günden 30 güne düşürmüşlerdir. Sürekli akış deneyleri, naftalinle kirlenmiş yeraltı suyunun CaO_2 nanopartikülleri ve mikroorganizmaların varlığında elli gün içinde biyolojik olarak tamamen iyileştirildiğini göstermiştir. Kirleticinin (%19,7) doğal olarak iyileştirilmesi 350 günlük bir giderim süresi sağlamıştır.

Li ve arkadaşları (2022) bu düzenekte bir demir katalizörü kullanarak Fenton benzeri bir sistemde CaO_2 'nin metilen mavisine bozunmasına dikkatlerini çevirmişlerdir. Araştırmacılar, pH seviyesi, CaO_2 dozu ve sıcaklık dahil olmak üzere birçok faktörün etkilerini kapsamlı bir şekilde incelemişlerdir. Araştırmalarından elde ettikleri bulgular, belirli koşullar altında (pH 3, 3 g CaO_2 , Fe^{2+} katalizör, 60 dakika, 65°C) CaO_2 'nin etkili bir şekilde önemli bir bozunmaya uğradığını ve %97,07'lik kayda değer bir parçalanma yüzdesine ulaştığını göstermektedir.

Balici B. ve diğerleri (2022), tekstil üretim kimyasallarını yardımcı maddeler olarak içeren simüle edilmiş tekstil atık suyunda CaO_2 kullanarak Basic Blue 41-BB41'in bozunmasını araştırmıştır. Çalışmanın bulguları, aktive edilmemiş CaO_2 'nin güçlü bir oksidan olduğunu ve BB41'in bozunması için doğrudan kullanılabileceğini göstermiştir. CaO_2 'nin herhangi bir aktivatör olmadan kullanılması çevre için iyi olabilir. BB41'in renginin giderilmesi için ideal pH 7'dir. 0,4 g CaO_2 ile 60 dakikada %99,6 bozunma verimliliği elde edilmiştir. Tekstil atıksuyu-STW'deki CaO_2 ve BB41 diğer organik bazlı maddeleri oksitlemiştir. KOİ giderimi için %80'den fazla CaO_2 'ye ihtiyaç duyulduğu tespit edilmiştir.

Bu çalışmanın amacı, bir tekstil boyası olan Reactive Blue 222'nin (RB222) mineralizasyonunda, CaO_2 , UV/ CaO_2 , $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ ve UV/ $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$, ileri oksidasyon proseslerinin etkinliğini araştırmak ve bu prosesleri optimize etmektir. Elde edilen veriler, CaO_2 kullanılarak boya oksidasyonu ile ilgili bilimsel literatürdeki önemli bir boşluğun doldurulmasına katkıda bulunacaktır. Ayrıca, optimizasyon çalışmalarından elde edilen bulguların, gerçek ölçekli tesislerde boya bileşikleri içeren atık suların çevresel olarak sürdürülebilir ve verimli bir şekilde arıtılması için önemli bilgiler sağlaması beklenmektedir.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. CaO₂ Üretimi

CaO₂ partiküllerinin sentezi, 8-gram kalsiyum klorürün (Merck, %99,5, CaCl₂-2H₂O) 40 mL deiyonize suda çözülmesinin ardından yüzey şartlandırıcı olarak görev yapmak üzere 120 mL polietilen glikol (Merck, PEG200) eklenmesiyle başlamıştır. Ardından, 25 mL %35'lik H₂O₂ (Merck) çözeltiye kontrollü bir şekilde 1 mL/dak hızında eklenirken karışım 20°C'de 30 dakika karıştırılmıştır ve çökeleği elde etmek için 60 mL 1N KOH (Merck) eklenmiş ve çözeltinin toplam hacmi deiyonize su ile 200 mL'ye ayarlanmıştır. Karışım 20°C'de 2 saat boyunca sürekli karıştırılmış ve sarımsı bir çözelti oluşturulmuştur.

Çökeltme adımını takiben, katı fazı sıvıdan ayırmak için karışım santrifüjlenmiştir. Elde edilen katı faz, kalan KOH'u uzaklaştırmak için damıtılmış su ile çoklu yıkamaya tabi tutulmuştur. Yıkanan katı faz daha sonra kalan nemi uzaklaştırmak ve nihai CaO₂ partiküllerini elde etmek için 24 saat boyunca 70°C'de kurutulmuştur.

3.2. CaO₂ Karakterizasyonu

Sentezlenen CaO₂'nin yüzey morfolojisi, FEI Quanta 650 Alan Emisyon SEM ile gerçekleştirilen 5000 ve 10000x büyütme Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Element analizi, aynı SEM cihazı kullanılarak Enerji Dağılımlı X-ışını (EDX) analizi ile gerçekleştirilmiştir. X-ışını Kırınımı (XRD) analizi, PANalytical Empyrean XRD cihazı kullanılarak 10-90° 2θ tarama aralığında CaO₂'nin kristal yapısını tanımlamak için kullanılmıştır. Fourier Transmission Infrared Spectroscopy (FTIR), CaO₂ ile ilişkili fonksiyonel grupları araştırmak için kullanılmış, Jasco FT/IR-6700 cihazı ile gerçekleştirilmiş ve FTIR spektrumu 4000 ila 400 cm⁻¹ aralığında kaydedilmiştir.

3.3. Boya Oksidasyon Deneyleri

Oksidasyon çalışmaları, 100 mg/L RB222 boya konsantrasyonu içeren 100 mL'lik bir çözelti hacmi içinde çok konumlu bir manyetik karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler sıcaklık kontrollü bir inkübatörde gerçekleştirilmiştir. Renk giderme çalışmaları CaO₂, UV/CaO₂, Fe²⁺/CaO₂ ve UV/Fe²⁺/CaO₂ süreçleri olmak üzere dört aşamadan oluşmuştur. Direkt CaO₂ proseslerinde, çeşitli pH değerlerinin (4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ve 11) renk giderimi üzerindeki etkisi ilk olarak sabit bir CaO₂ dozunda (1,0 g) incelenmiştir. Belirlenen optimum pH değerinde değişen CaO₂ dozlarının (0,125, 0,25, 0,50, 0,75 ve 1,0 g) RB222 giderimi üzerindeki etkisi 20 °C'de araştırılmıştır. Deneysel çalışmanın ikinci aşamasında CaO₂/UV prosesinin renk giderimi üzerindeki etkinliği araştırılmıştır. UV aktivasyonu 20 °C'de farklı CaO₂ dozları (0,125, 0,25, 0,50, 0,75 ve 1,0 g) ve ilk aşamada belirlenen optimum pH değeri ile denenmiştir. UV kaynağı olarak 254 nm UV-C 18 watt'lık bir lamba kullanılmış ve UV içeren deneyler yalnızca UV-C

ışığıyla aydınlatılan karanlık bir ortamda gerçekleştirilmiştir. Üçüncü aşamada $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ prosesinin renk giderimi üzerindeki etkinliği araştırılmıştır. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (>%99, Merck) Fe^{2+} kaynağı olarak kullanılmıştır. Başlangıçta, 0,25 g CaO_2 ve sabit $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ oranı ile değişken pH değerlerinin (1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5 ve 4,0) RB222 giderimi üzerindeki etkisi 20 °C'de incelenmiştir. Fe^{2+} miktarının doğru belirlenmesi, Fenton benzeri proseslerde oluşan demir çamurunun kontrolü için çok önemlidir. Belirlenen optimum pH değerinde sabit CaO_2 dozu (0,25 g) ile farklı $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ oranlarının (0,10, 0,15, 0,20, 0,25, 0,30, 0,35 ve 0,40) renk giderimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu aşamanın son bölümünde, optimum pH ve $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ oranı ile değişen CaO_2 dozlarının (0,015, 0,0312, 0,0625 0,125 ve, 0,25 g) etkisi incelenmiştir. Deneyin son aşamasında, UV/ $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ prosesinin RB222 giderimi üzerindeki performansı incelenmiştir. Üçüncü aşamada belirlenen optimum pH ve optimum $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ oranı, 20 °C'de farklı CaO_2 dozajları (0,0025, 0,005, 0,01, 0,02, 0,03 ve 0,04 g) ile kullanılmıştır. Yüksek katalitik aktivite nedeniyle $\text{CaO}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ prosesinde daha düşük CaO_2 dozajları kullanılmıştır.

Sıcaklığın (5, 10, 20, 30 ve 40 °C) RB222'nin CaO_2 , UV/ CaO_2 , $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ ve UV/ $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ prosesleri ile oksidasyonu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu deneylerde, optimum pH değerinde CaO_2 ve UV/ CaO_2 proseslerinde 0,25 g CaO_2 dozu kullanılmıştır. $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ ve UV/ $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ prosesleri için, optimum $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ oranı ve pH değerine bağlı olarak sırasıyla 0,015 g ve 0,0025 g CaO_2 dozajları kullanılmıştır. Sıcaklığın etkisinin araştırıldığı oksidasyon çalışmalarına başlamadan önce, boya çözeltileri istenen sıcaklığa ayarlanmış inkübatöre yerleştirilmiş ve sıcaklıklarının inkübatör ile dengelenmesine izin verilmiştir. Ardından gerekli oksidanlar ve kimyasallar eklenmiştir. Çalışmada ayrıca 200 ila 1200 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarda klorür (Cl^-), fosfat (PO_4^{4-}) ve sülfat (SO_4^{2-}) anyonlarının boya oksidasyonu üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu deneyler, ilgili tüm süreçler için optimum koşullar altında gerçekleştirilmiştir. CaO_2 bazlı oksidasyon prosesleri kullanılarak RB222'nin oksidasyonunda bağımsız parametrelerin göreceli önemini belirlemek için çoklu doğrusal regresyon yöntemi (MLR) kullanılarak modeller oluşturulmuştur.

3.4 Analitik İşlemler

Çözeltideki RB222 konsantrasyonları, Perkin Elmer Lambda 615 UV/VIS spektrofotometre kullanılarak 35 nm dalga boyunda hazırlanan bir kalibrasyon eğrisi kullanılarak belirlenmiştir.

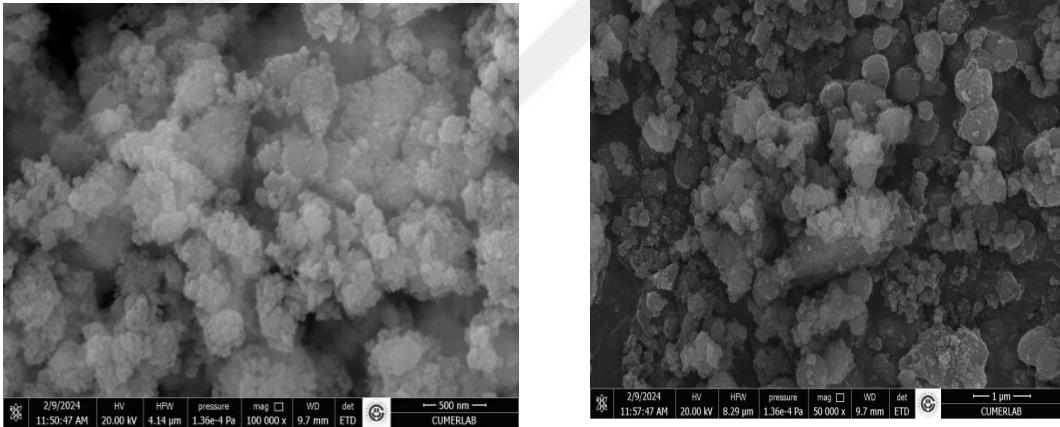
3.5 İstatistiksel Metotlar

İstatistiksel analizler SPSS Statistics 20.0 kullanılarak %95 güven aralığında ($p \leq 0.05$) gerçekleştirilmiştir. Her deney üç kez tekrarlanmış ve sonraki hesaplamalar için ortalama değer kullanılmıştır.

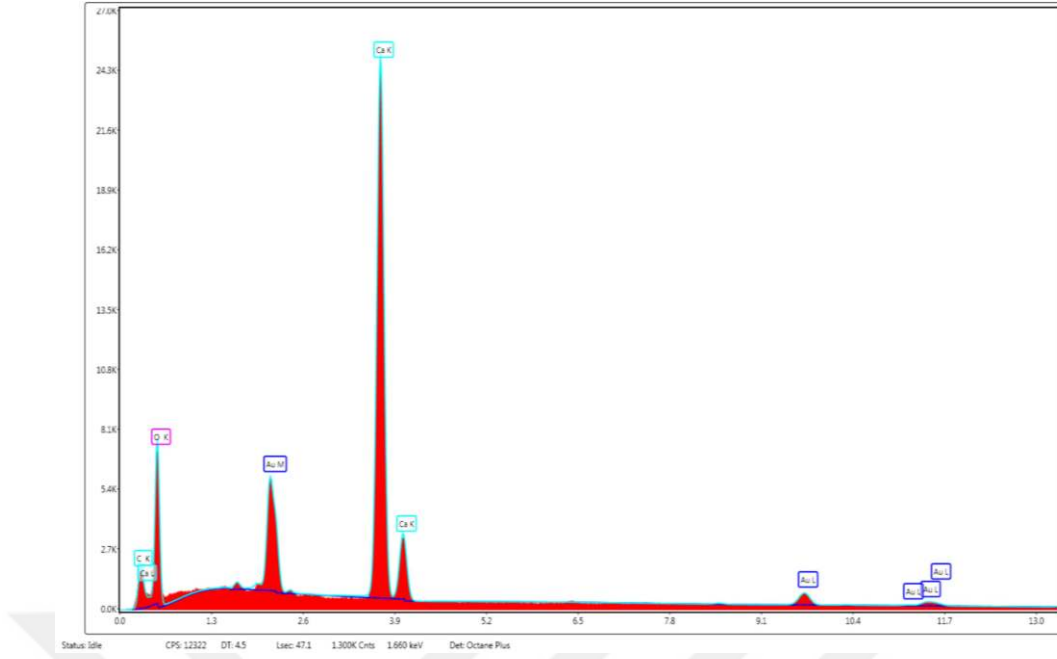
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1 CaO₂'nin Karakterizasyonu

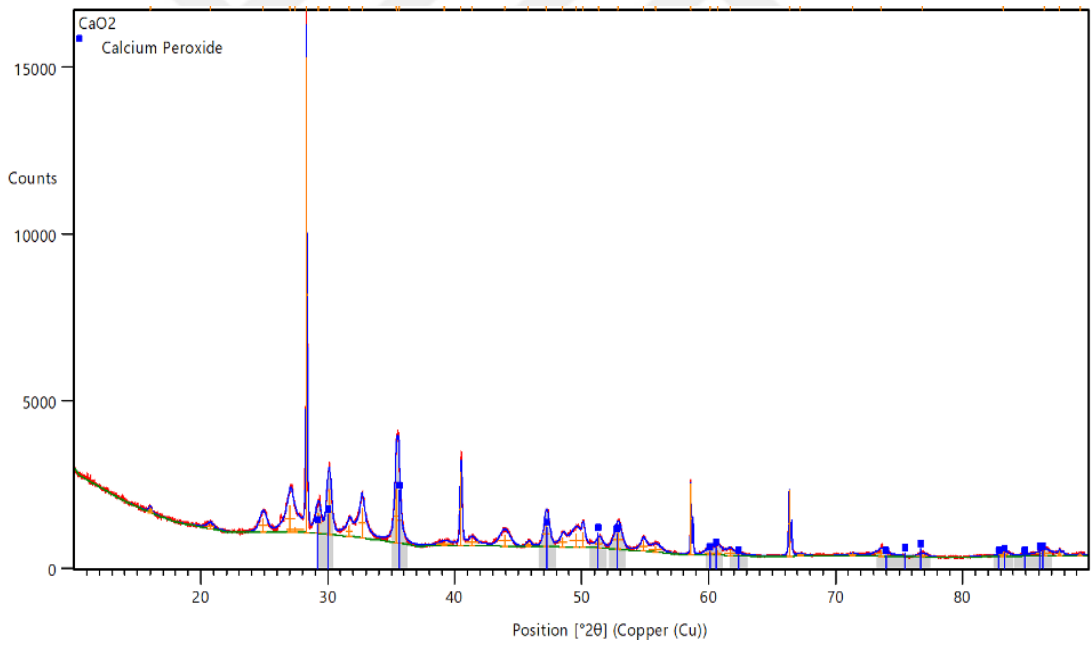
SEM analizi, CaO₂ partiküllerinin genel olarak düzensiz şekiller ve çeşitli agregat yapıları sergilediğini ortaya koymuştur (Şekil 4.1). CaO₂ partiküllerinin aglomerasyonu, CaO₂'nin yüksek yüzey enerjisine bağlanmaktadır (Zhang vd., 2022). Sentezlenen CaO₂'nin oksijen ve kalsiyum ağırlık yüzdeleri EDX analizi ile sırasıyla %40,20 ve %38,80 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.2). Karbon ağırlık yüzdesi %3,70 olarak bulunmuştur ki bu da PEG200 yüzey stabilizatörüne karşılık gelmektedir. Au elementine ait piklerin varlığı, EDX analizinden önce kaplama malzemesi olarak Au kullanılmasından kaynaklanmaktadır. CaO₂ nanopartiküllerinin kristal yapısı XRD analizi ile analiz edilmiştir. Keskin pikler ($2\theta = 27,04, 28,30, 30,08, 35,39, 40,47, 58,60, 66,34^\circ$), XRD verileri (Referans kodu: 98-061-9462) ile kanıtlanan CaO₂'nin tetragonal kristal yapısına güçlü bir şekilde karşılık gelmektedir (Şekil 4.3). CaO₂'nin tetragonal kristal yapısı daha önce birçok çalışmada rapor edilmiştir (Hou et al. 2023; Li et al. 2023; Erkurt ve Mert 2023). XRD analizi sonuçları, bu çalışmada kullanılan prosedürle CaO₂'nin başarılı bir şekilde üretildiğini doğrulamıştır.



Şekil 4.1. CaO₂'nin Sem Analizi



Şekil 4.2. CaO_2 'nin EDX Analizi



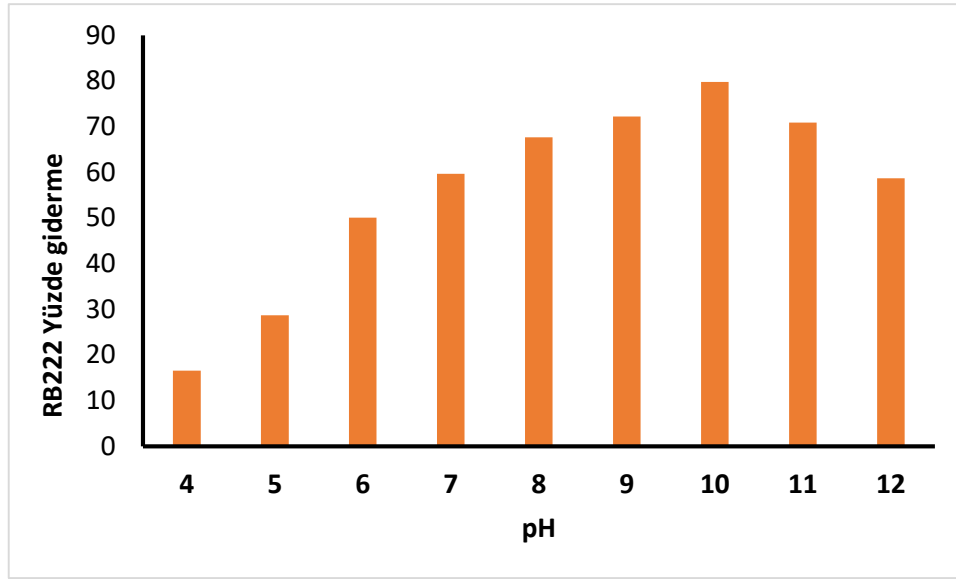
Şekil 4.3. CaO_2 'nin XRD Modeli

4.2. CaO_2 ile Boya Oksidasyonu

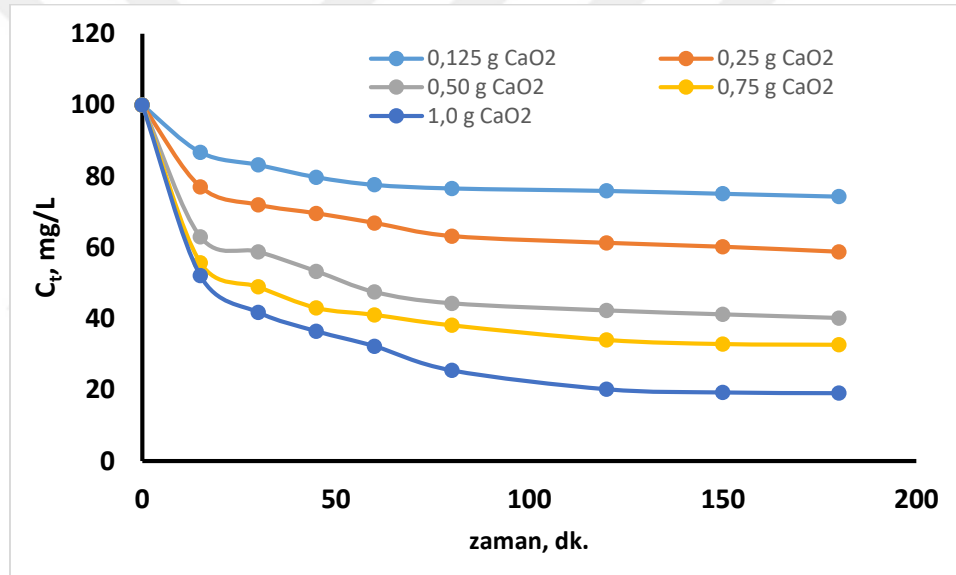
Çalışmanın bu aşamasında herhangi bir aktivator olmaksızın CaO_2 tek başına kullanılarak RB222 giderim verimleri araştırılmıştır. Prosesin verimliliğini etkileyen önemli bir husus, kirleticilerin oksidasyonu sırasında optimum pH değerinin belirlenmesidir. Bu çalışmada, değişen pH değerlerinin (4 ila 12 arasında değişen) RB222'nin CaO_2 aracılı oksidasyonu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Deneysel prosedürler, 20°C 'de sabit bir CaO_2 dozajı (1,0 g) ve başlangıç RB222

konsantrasyonunu (100 mg/L) ayarlanmıştır. RB222 oksidasyonunda dengeye 120 dakika içinde ulaşıldığı gözlemlenmiştir. Sonuçlar, RB222 giderim veriminin artan pH ile arttığını ve pH 10'da zirve yaptığını ortaya koymuştur (Şekil 4.4). CaO_2 bir aktivatör olmadan bağımsız olarak kullanıldığında, asidik çevre koşulları boya oksidasyonunu olumsuz etkilemiştir. En önemli renk giderme verimi pH 10'da gerçekleşmiştir. Giderim verimleri sırasıyla pH 4 için %16,6 ve pH 10 için %79,8 olarak ölçülmüştür. pH 10'un üzerinde, boya oksidasyon verimliliğinde gözle görülür bir düşüş kaydedilmiştir. Asidik pH değerlerinde azalan giderim verimleri CaO_2 'nin artan çözünürlüğüyle ilişkilendirilebilir. Buna karşılık, güçlü alkali koşullar altında giderim verimliliğindeki azalma, CaO_2 'nin oksitleyici radikallerden ziyade oksijen üretme eğiliminin artmasıyla açıklanmıştır (Erkurt ve Mert, 2023; Yue vd., 2018; Shuguang vd., 2017). Sonuç olarak, RB222'nin CaO_2 ile oksidasyonu için optimum pH değeri 10 olarak belirlenmiştir.

Optimum oksidan dozajının belirlenmesi, ideal koşullar altında gerçek ölçekli uygulamaların operasyonel verimliliğini sağlamak için çok önemli bir parametre olarak durmaktadır. CaO_2 dozajının (0,125, 0,25, 0,50, 0,75 ve 1,0 g) 20 °C ve pH 10'da 100 mg/L RB222 ile gerçekleştirilen oksidasyon prosesi üzerindeki etkisinin incelenmesi, uygulanan CaO_2 dozajları ile boya oksidasyon verimleri arasında pozitif bir korelasyon olduğunu ortaya koymuştur. Özellikle, 0,125 g CaO_2 için 120 dakika içinde %24,1'lik bir giderim verimliliği hesaplanırken, 1,0 g CaO_2 için %79,8'lik önemli ölçüde daha yüksek bir verimlilik gözlenmiştir (Şekil 4.5.), H_2O_2 saldığı ve H_2O_2 aracılığıyla seçici olmayan $\bullet\text{OH}$ radikalleri ürettiği bilinen CaO_2 , muhtemelen yüksek doz CaO_2 uygulamalarında artan $\bullet\text{OH}$ radikalleri konsantrasyonu nedeniyle artan boya oksidasyon verimliliğine katkıda bulunmaktadır (Wang ve ark., 2023; Ming ve ark., 2019). CaO_2 uygulamaları bağlamında, 100 dakikayı aşan uzun reaksiyon sürelerinin ve nispeten daha yüksek CaO_2 dozlarının yeterli boya giderme verimliliği elde etmek için zorunlu olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu durum gerçek ölçekli uygulamalarda daha büyük oksidasyon tankları gerektirse de, daha düşük boya konsantrasyonlarını etkili bir şekilde arıtmak için daha kısa reaksiyon süreleri ve daha düşük CaO_2 dozları potansiyeli mevcuttur. Artan reaksiyon süreleri ve daha yüksek CaO_2 dozlarının maliyet açısından algılanan dezavantajlarına rağmen, CaO_2 'nin tekil kullanımı atık çamur oluşumunu ortadan kaldırmasıyla öne çıkmaktadır. Bu özellik, CaO_2 uygulamasını yalnızca çamur bertaraf yöntemlerine olan ihtiyacı ortadan kaldırmakla kalmayıp aynı zamanda daha çevre dostu bir alternatif sunarak önemli ekonomik faydalar sağlayan umut verici bir süreç olarak konumlandırmaktadır.



Şekil 4.4. CaO₂ ile RB222'nin Oksidasyonunda pH'ın Etkisi

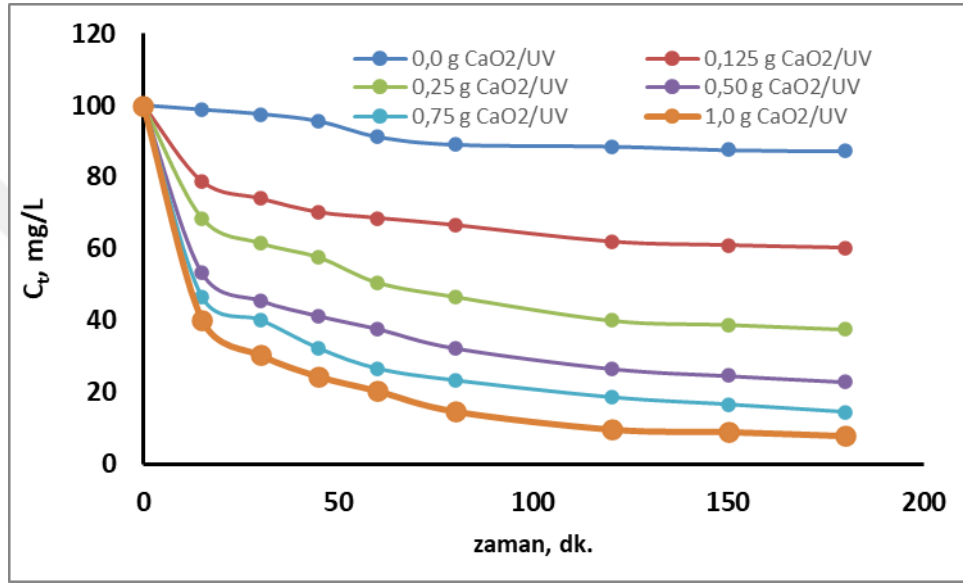


Şekil 4.5. CaO₂ Dozajının RB 222'nin Oksidasyonu Üzerindeki Etkisi

4.3. UV/CaO₂ Sistemi ile Boya Oksidasyonu

UV/ CaO₂ ile RB222 oksidasyon prosesi üzerindeki etkisi pH 10'da farklı CaO₂ dozajları (0,125, 0,25, 0,50, 0,75 ve 1,0 g) kullanılarak araştırılmıştır. Deneyler, UV ışımalarının uygulanmasına bağlı olarak CaO₂ ile boya oksidasyonunun verimliliğinde belirli bir artış olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca, artan CaO₂ dozajları ile oksidasyon verimliliğinde artan bir eğilim gözlenmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi, UV yokluğunda, 120 dakika sonunda 0,125 ve 1,0 g CaO₂ için giderim verimleri sırasıyla %24,1 ve %79,8 iken, UV desteği ile 0,125 g ve 1,0 CaO₂, 120 dakika sonar giderim verimleri sırasıyla %38 ve %90,4 olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.6). Daha yüksek CaO₂ dozajlarında artan giderim verimleri, artan H₂O₂ üretimi ile açıklanabilir. 254 nm dalga boyundaki UV radyasyonu, CaO₂ tarafından salınan H₂O₂'deki -

O-O- kimyasal bağı kırarak $\bullet\text{OH}$ oluşumunun destekleyebildiğinden giderim verimlerinde artış olduğu düşünülmektedir (Ashrafivala vd., 2022). CaO_2 'nin UV ile aktive edilmesi, tek başına CaO_2 kullanımına kıyasla daha üstün boya giderme verimliliği ile sonuçlanmıştır. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 'nin köklü uygulamalarına rağmen, H_2O_2 'nin kendine özgü kararsızlığı bu proses üzerinde sınırlamalar oluşturmaktadır (Zeng vd., 2019). Buna karşılık, UV/ CaO_2 prosesi, çevre dostu olması ve çamur oluşumunu önlemesi nedeniyle uygulanabilir bir alternatif olarak ortaya çıkmaktadır. Optimum boya giderme verimliliğine ulaşmak için nispeten yüksek CaO_2 dozlarının gerekli olabileceği ve bu gerekliliğin gerçek ölçekli tesislerde su içeriğine bağlı olarak değişebileceği dikkate değerdir.



Şekil 4.6. CaO_2/UV 'nin RB222'nin Oksidasyonu Üzerine Performansı

4.4. $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ ile Boya Oksidasyonu

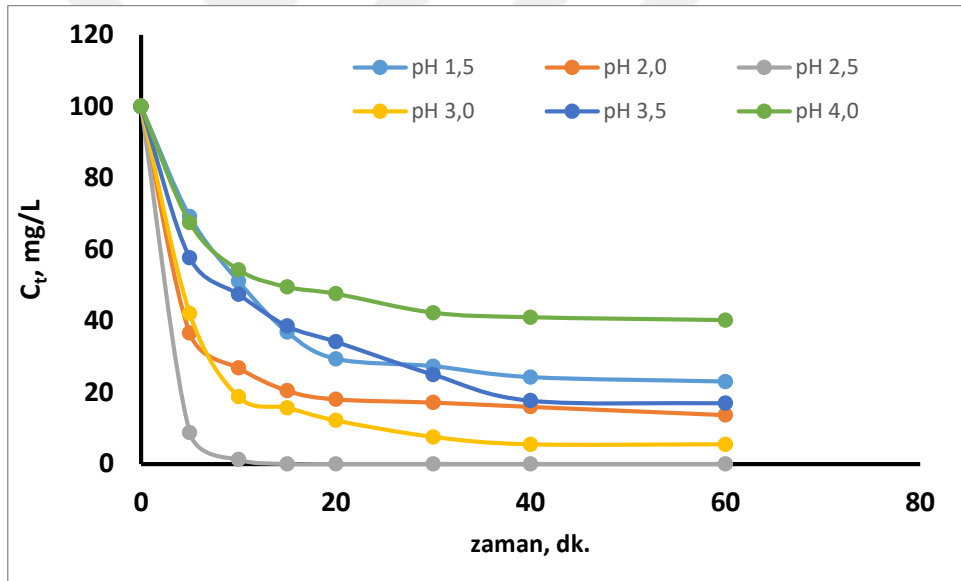
Bu çalışmada, RB222'nin oksidasyonunda $\text{CaO}_2/\text{Fe}^{2+}$ sürecinin etkinliği araştırılmıştır. $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ sisteminde, $\bullet\text{OH}$, CaO_2 tarafından serbest bırakılan H_2O_2 ile Fe^{2+} arasındaki reaksiyon yoluyla doğrudan üretilebilir. $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ sistemindeki olası reaksiyonlar Eşitlik 1, 6-8'de verilmiştir (Xue ve diğerleri, 2018). H_2O_2 ve Fe^{2+} arasındaki etkileşim pH tarafından önemli ölçüde etkilenir. Oksidasyon süreci asidik koşullar altında etkilidir. Asidik pH aralığındaki küçük değişiklikler bile oksidasyon verimliliği üzerinde belirgin bir etkiye sahiptir (Nour ve diğerleri, 2023; Sharma ve diğerleri, 2023). $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ kullanarak boyar madde oksidasyonu üzerindeki pH etkisini (1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5 ve 4,0) incelemek için, 0,25 g CaO_2 ve 0,4 $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ oranı ile deneyler yapılmıştır. Deneysel bulgular, $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ sürecinin asidik pH aralığındaki hafif değişikliklere duyarlılığını ortaya koymuştur. Maksimum boyarmadde oksidasyonu pH 2,5'te elde edilmiştir. Özellikle, pH değerleri 1,5, 2,0, 3,0, 3,5 ve 4,0 için, ilk 10 dakika içinde RB222 giderim verimlilikleri sırasıyla %30,2, %63,4, %81,2, %52, ve %32,48 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, 10 dakikalık reaksiyon süresinin sonunda, boyarmadde giderim verimliliği pH 2,5'te %98,75'e

ulaşmış ve toplam reaksiyon süresi 15 dakika sonra tam oksidasyon sağlanmıştır. (Şekil 4.7), pH 2,5'in altındaki düşük boyarmadde oksidasyon verimlilikleri, H_2O_2 ile diğer demir türlerinden daha yavaş reaksiyona giren $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, $[Fe(H_2O)_5OH]^{2+}$ gibi demir komplekslerinin oluşumuna atfedilmiştir. Ayrıca, yüksek konsantrasyonda H^+ varlığı, H_2O_2 'nin çözünmesi yoluyla oksanyum iyonu ($H_3O_2^+$) oluşumuna yol açmıştır (Eşitlik 9). $H_3O_2^+$ iyonları H_2O_2 'yi stabilize eder ve ferrik iyonlarla olan reaktivitesini azaltır (Çalık ve Çiftçi, 2022; Babuponnusami ve diğerleri, 2014; Bouasla ve diğerleri, 2010; Jiang ve diğerleri, 2010). pH 2,5'in üzerindeki oksidasyon verimliliğindeki düşüş, muhtemelen demir çökeltisi yoluyla $Fe(OH)_3$ oluşumu nedeniyle $\bullet OH$ radikallerinin azaltılmış üretimine atfedilebilir (Bouasla ve diğerleri, 2010).

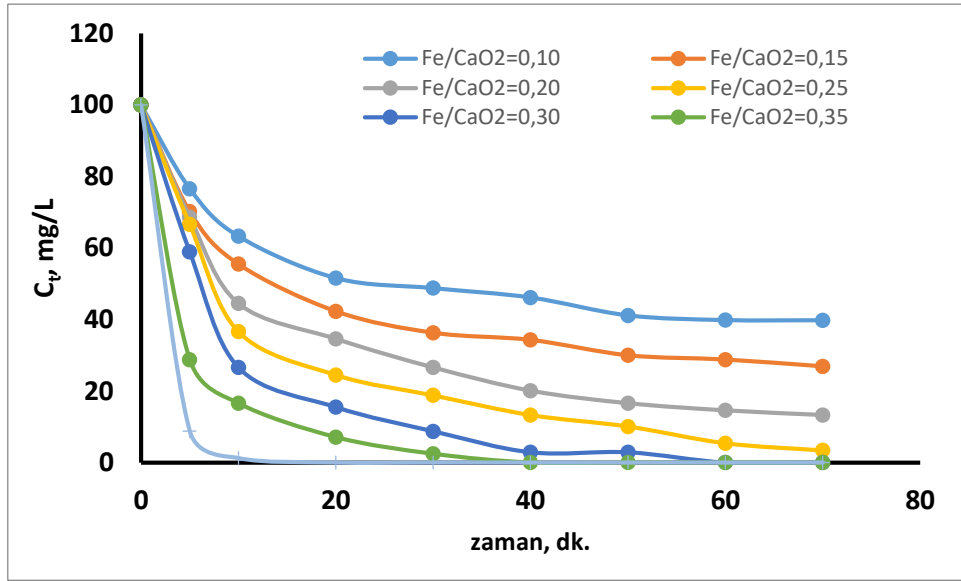
Daha önce belirtildiği gibi, CaO_2 , H_2O_2 'nin katı formu olarak tanınır. Demir/ H_2O_2 oranı, Fenton ve Fenton benzeri süreçlerde $\bullet OH$ verimliliğini etkileyen önemli bir parametre olarak öne çıkar. Fe^{2+} konsantrasyonunun artırılması, belirli bir konsantrasyona kadar reaksiyon hızlarını artırır, bu noktadan sonra daha fazla hız artışı marjinal görünür. Ayrıca, Fe^{2+} konsantrasyonundaki önemli bir artış, sonraki giderim adımları veya deşarj için potansiyel zorluklar oluşturabilecek yüksek seviyelerde toplam çözünmüş katı maddelere katkıda bulunabilir (Babuponnusami ve Muthukumar, 2014). Sabit bir CaO_2 dozu (0,25 g) ile pH 2,5'te farklı Fe^{2+}/CaO_2 oranlarının (0,10, 0,15, 0,20, 0,25, 0,30, 0,35 ve 0,40) boyarmadde oksidasyonu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Boyarmadde oksidasyonunun Fe^{2+}/CaO_2 oranı tarafından düzenlendiği ve oran arttıkça boyarmadde oksidasyon verimliliğinin arttığı belirtilmiştir. Çalışmada, Fe^{2+}/CaO_2 oranı 0,10-0,25 olan durumlarda boyarmadde giderimi tamamlanmamıştır. $Fe^{2+}/CaO_2 = 0,10$ 'da 70 dakikada %60,2 renk giderimi gözlemlenirken, 0,25 için renk giderim verimliliği %96,60'a çıkmıştır. Fe^{2+}/CaO_2 oranları 0,30 ve 0,35 için sırasıyla tam renk giderimi için yaklaşık 60 ve 40 dakika gerekmektedir. Tersine, 0,40 Fe^{2+}/CaO_2 oranı, 5 dakikada %91,2 renk giderimi sağlamış ve reaksiyon süresinin 20 dakikasında tam giderim gerçekleşmiştir. (Şekil 4.8), Fe^{2+}/CaO_2 oranları 0,30 ve 0,35'teki renk giderimi için uzun reaksiyon süreleri, daha büyük hacimli oksidasyon tankları ve uzatılmış arıtma süreleri gerektirecektir. 0,40 Fe^{2+}/CaO_2 oranı için potansiyel olarak biraz daha yüksek demir çamuru oluşumu olmasına rağmen, kısa reaksiyon süresi önemli işletme ve tasarım avantajları sunar. Ayrıca, daha düşük kirletici konsantrasyonlarında, 0,40 Fe^{2+}/CaO_2 oranının uygulanması, daha düşük Fe^{2+} ve CaO_2 dozları gerektirebilir. Bu avantajları göz önünde bulundurarak, optimal Fe^{2+}/CaO_2 oranı 0,40 olarak belirlenmiştir.

CaO_2 dozajının (0,015, 0,0312, 0,0625, 0,125 ve 0,25 g) 0,4 Fe^{2+}/CaO_2 oranı ile RB222 giderimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Deneyler, Fe^{2+}/CaO_2 sistemindeki CaO_2 artışının boya oksidasyon verimliliğini artırdığını göstermiştir. 0,015 g CaO_2 dozajının Fe^{2+}/CaO_2 sisteminde boya giderimi için yetersiz olduğu ve 70 dakika içinde maksimum boya giderim veriminin %63,8 olduğu görülmüştür. CaO_2 dozajı 0,0625 g'a yükseltildiğinde, RB222 giderim verimi 60 dakika içinde %95,52'ye yükselmiştir. Sırasıyla 40 ve 20 dakika içinde 0,125 ve 0,25 g CaO_2 dozajları

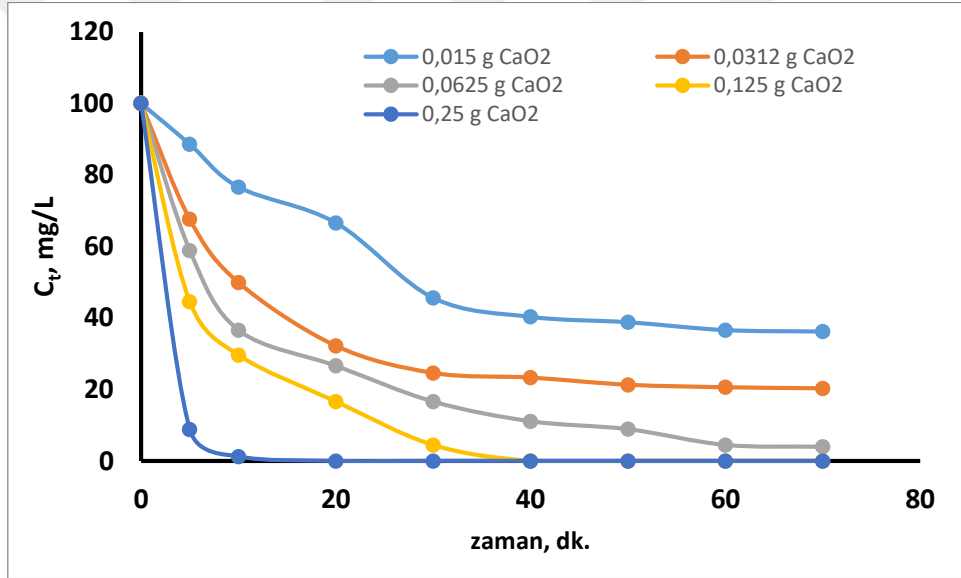
için tam boya giderimi gözlenmiştir, (Şekil 4.9), Artan CaO_2 dozları ile salınan H_2O_2 ve $\bullet\text{OH}$ miktarları arttıkça daha yüksek boya oksidasyon verimleri elde edilmektedir (Wang vd., 2023).



Şekil 4.7. $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ Sistemi ile RB222'nin Oksidasyonu Üzerine pH'ın Etkisi



Şekil 4.8. $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ Oranının RB222'nin $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ Sistemi ile Oksidasyonuna Etkisi



Şekil 4.9. CaO_2 Dozajının RB222'nin $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ Sistemi ile Oksidasyonu Üzerine Etkisi

4.5. UV/ $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ ile Boya Oksidasyonu

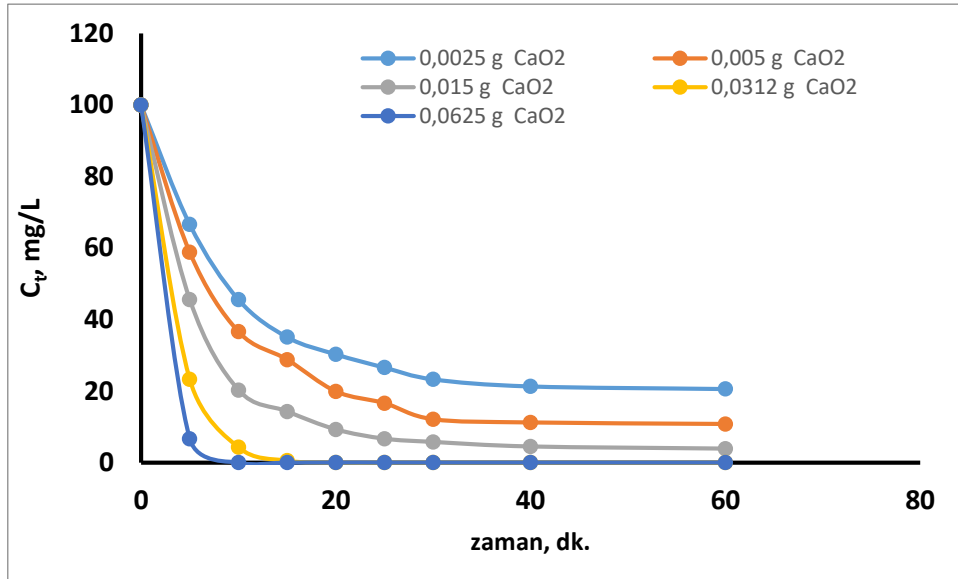
Hidrojen peroksit ve UV radyasyonunun Fe^{2+} ile kombinasyonunu içeren UV destekli H_2O_2 bazlı oksidasyon prosesi, geleneksel Fenton yöntemine kıyasla daha fazla sayıda hidroksil radikali üretir. Fenton prosesinde, Fe^{2+} iyonu Fe^{3+} iyonu oluşturmak üzere oksidasyona uğrar. Fenton reaksiyonunda Fe^{3+} iyonları sistemde birikir ve tüm Fe^{2+} iyonları tüketildiğinde reaksiyon durur. Bununla birlikte, foto-Fenton prosesinde, Fe^{3+} 'ün foto-indirgenmesi yoluyla fotokimyasal rejenerasyon gerçekleşir. UV/ $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ sisteminde, yeni rejenere edilen Fe^{2+} daha sonra CaO_2 tarafından salınan H_2O_2 ile reaksiyona girerek hidroksil radikalleri oluşturur (Babuponnusami ve Muthukumar, 2014). Yeni $\cdot\text{OH}$ radikallerinin oluşumu ile Fe^{2+} 'nin olası rejenerasyonu, Denklem 10-11'de gösterildiği gibi bir fotoredüksiyon işlemi yoluyla gerçekleşir (Papić vd., 2009).



UV/Fe²⁺/CaO₂ proseslerinde, bahsedilen reaksiyonların yanı sıra, hidroksil radikallerinin oluşumu da aşağıdaki reaksiyonlar vasıtasıyla gerçekleşir:



Bu çalışmada, UV/Fe²⁺/CaO₂ deneyleri farklı CaO₂ dozları (0,0025 g, 0,005 g, 0,150 g, 0,312 g ve 0,0625 g) kullanılarak ve pH 2,5'te sabit bir Fe²⁺/CaO₂ oranı (0,40) korunarak gerçekleştirilmiştir. Fe²⁺/CaO₂ prosesine kıyasla daha düşük CaO₂ dozlarının tercih edilmesi, UV/Fe²⁺/CaO₂ deneylerinde gözlemlenen hızlı boya oksidasyonuna dayanmaktadır. Deneyler, boya oksidasyon verimliliğinin daha yüksek CaO₂ dozları ile arttığını ortaya koymuştur. 0,0625 g, 0,0312 g ve 0,0150 g CaO₂ dozlarında, RB222'nin tam oksidasyonu sırasıyla 10, 20 ve 60 dakika içinde sağlanmıştır. Buna karşılık, 0,0025 g ve 0,0050 g CaO₂ dozlarında 60 dakika içinde sırasıyla %89,22 ve %79,4 RB222 giderimi hesaplanmıştır. (Şekil 4.10), Fe²⁺/CaO₂ sisteminde, 40 dakikada %100 renk giderimi elde etmek için minimum 0,125 g CaO₂ gereklidir. Ancak bu süreç UV ile desteklendiğinde, 20 dakikada %100 renk giderimi için 0,0312 g CaO₂ yeterli olmaktadır. Bu çalışmada, UV ışınlamasının oksidasyon sürecini önemli ölçüde iyileştirdiği gözlemlenmiştir. UV/Fe²⁺/CaO₂ prosesinde düşük CaO₂ ve Fe²⁺ konsantrasyonlarında etkili boya oksidasyonunun, UV ışınlamasıyla Fe³⁺ iyonlarının Fe²⁺ iyonlarına dönüşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Fe²⁺ iyonlarının rejenerasyonu, CaO₂ tarafından kısa sürede salınan H₂O₂'den seçici olmayan •OH oluşumunu daha da artırır (Papić vd., 2009). UV kullanımı enerji tüketimini artırsa da, düşük miktarlarda CaO₂ ve Fe²⁺ kimyasal tüketimini azaltarak işletme maliyetlerini düşürebilir. Ayrıca, düşük Fe²⁺ dozajı demir çamuru oluşumunu önemli ölçüde azaltarak çamur işleme maliyetlerini düşürür ve metal kontaminasyonu riskini azaltır.

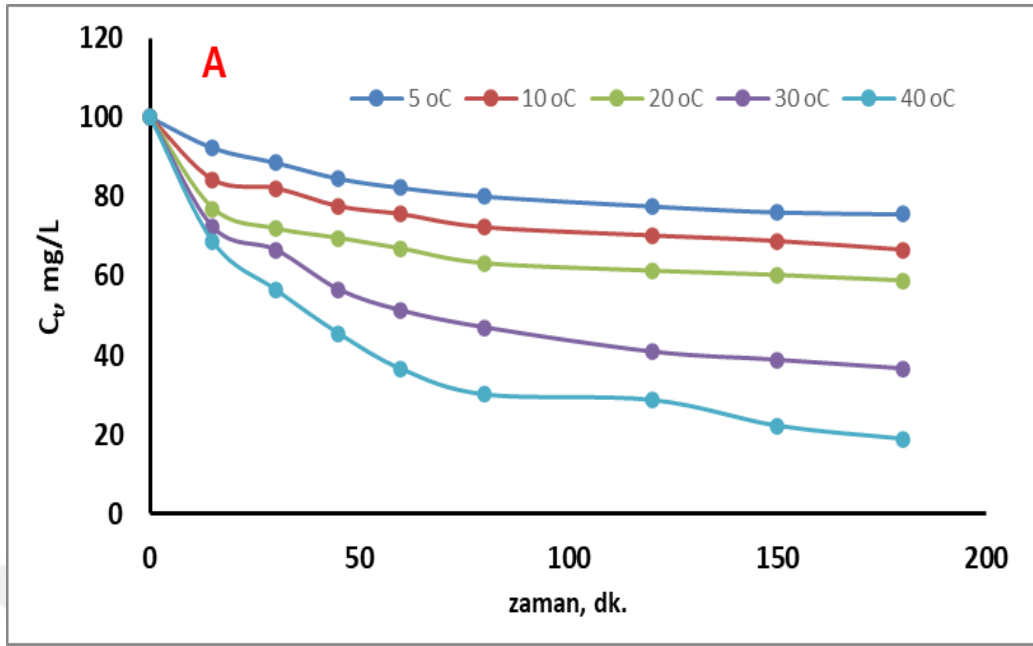


Şekil 4.10. CaO₂ Dozajının UV/Fe²⁺/CaO₂ Sistemi ile RB222'nin Oksidasyonu Üzerine Etkisi

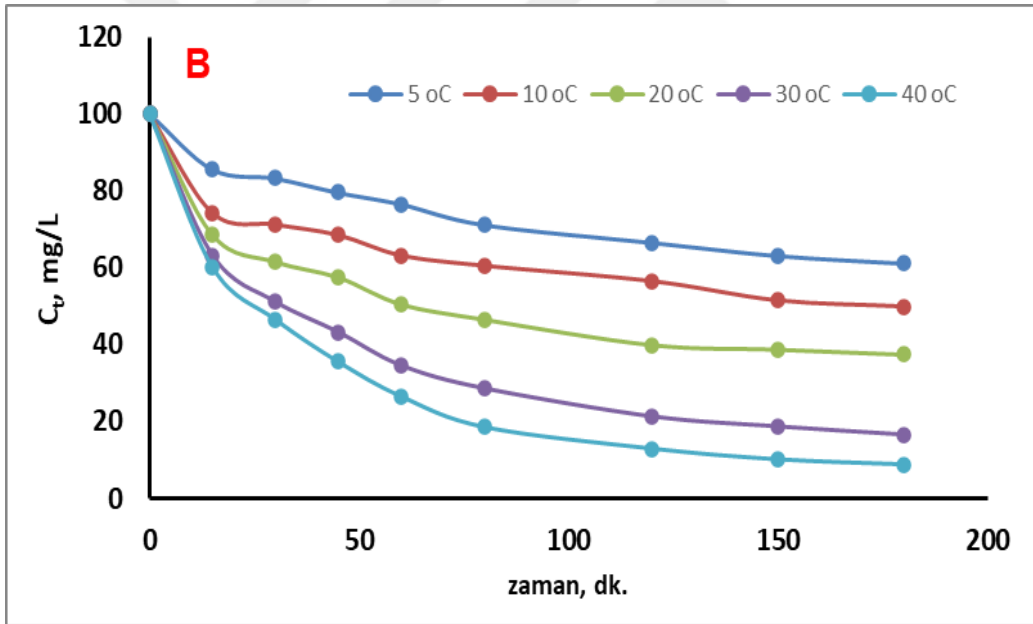
4.6. Sıcaklığın CaO₂, UV/CaO₂, Fe²⁺/CaO₂ ve UV/Fe²⁺/CaO₂ Prosesleri ile Boyanın Oksidasyonuna Etkisi

Sıcaklık oksidasyon süreçlerinin verimliliğini önemli ölçüde etkileyebilen ve değiştirebilen kritik bir öneme sahiptir. CaO₂ ve UV/CaO₂ proseslerinde 0,25 g CaO₂ dozu kullanılarak optimum pH değerine ulaşılmıştır. Benzer şekilde, Fe²⁺/CaO₂ oranı ve pH koşulları dikkate alındığında, Fe²⁺/CaO₂ ve UV/Fe²⁺/CaO₂ prosesleri için sırasıyla 0,015 g ve 0,0025 g CaO₂ dozları uygulanmıştır. Deneyin bu aşamasında daha düşük CaO₂ dozlarının seçilmesinin ana nedeni, ön deneylerde daha yüksek CaO₂ dozları ve sıcaklıklarında gözlenen hızlı renk giderme olmuştur. Çözelti sıcaklığı, CaO₂ bazlı oksidasyon sistemlerinde boyanın oksidasyonunu önemli ölçüde etkileyen belirleyici bir faktör olarak ortaya çıkmıştır. Deneysel sonuçlar, sıcaklıktaki artışın tüm proseslerde boya oksidasyonunu olumlu yönde etkilediğini vurgulamaktadır. CaO₂ prosesinde, 5°C'de 180 dakika sonra %25 olan renk giderme verimi, sıcaklık 40°C'ye çıktığında %81'e yükselmiştir (Şekil 4.11). Ayrıca, aynı sıcaklık değerlerinde, UV/CaO₂ işlemi için verimlilikler sırasıyla %38,80 ve %91,10 olarak kaydedilmiştir. Bu sıcaklığa bağlı eğilim Fe²⁺/CaO₂ işleminde de gözlenmiş, renk giderme verimi 5°C'de 70 dakikada %43,40'tan 30°C'de %98,44'e yükselmiştir. (Şekil 4.12 ve 4.13),

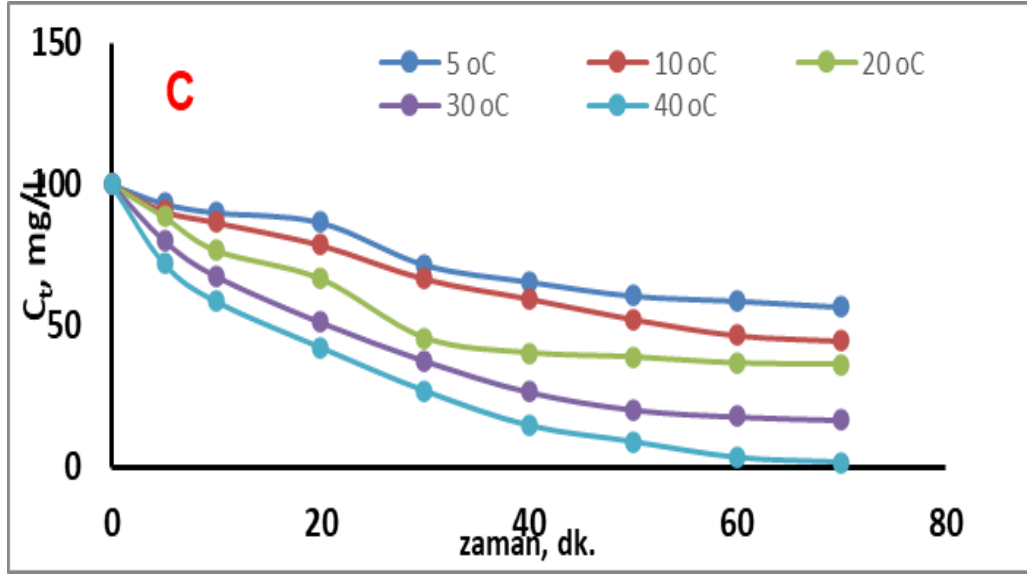
UV ışınlı Fe²⁺/CaO₂ prosesinde, 30 dakika sonra giderim verimleri 10 °C ve 30 °C'de sırasıyla %51,4 ve %99,8 olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.14). Yüksek sıcaklıklarda gözlenen daha yüksek boya giderme verimleri, artan sıcaklıkla H₂O₂'nin daha fazla ayrışmasına bağlanabilir, bu da daha fazla oksitleyici radikalin salınmasına neden olur. Fe²⁺ içeren proseslerde, yüksek sıcaklıkların H₂O₂ ve Fe²⁺ iyonları arasındaki reaksiyonu hızlandırdığı böylece •OH oluşum oranını artırdığı bulunmuştur (Giwa vd., 2020). Ayrıca, yüksek sıcaklıklar reaktanlara daha fazla enerji sağlayarak aktivasyon enerjisi bariyerlerini aşmalarına yardımcı olur (Hashemian, 2013).



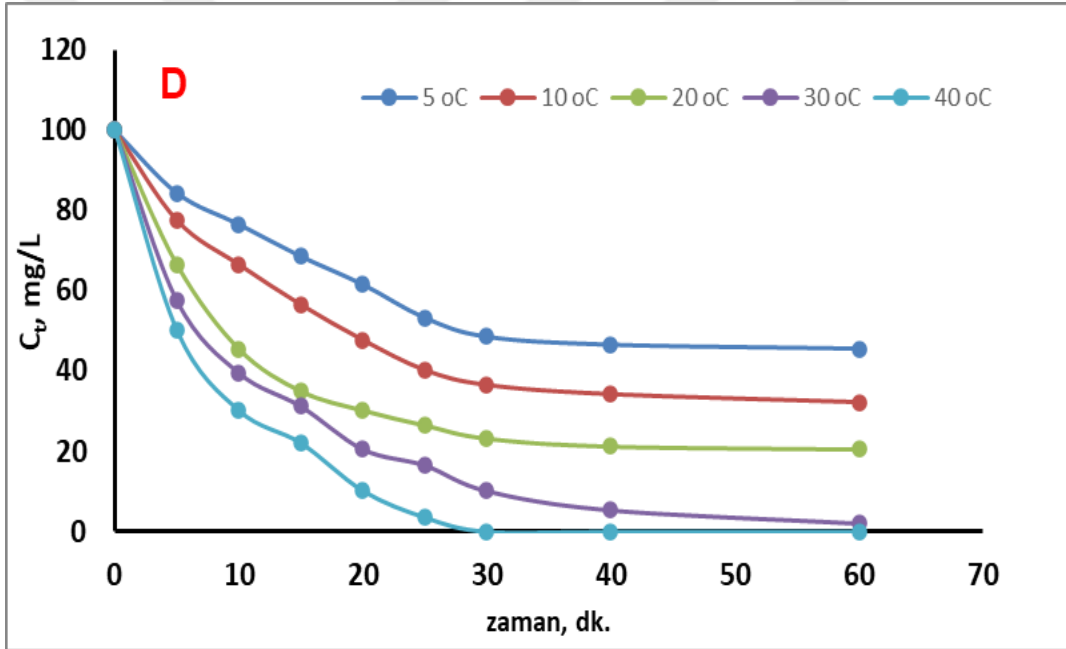
Şekil 4.11. Sıcaklığın RB222'nin direkt-CaO₂ (A) ile Oksidasyonu Üzerindeki Etkisi



Şekil 4.12. Sıcaklığın RB222'nin UV/CaO₂ (B), ile Oksidasyonu Üzerindeki Etkisi



Şekil 4.13. Sıcaklığın RB222'nin Fe²⁺/CaO₂ (C) ile Oksidasyonu Üzerindeki Etkisi



Şekil 4.14. Sıcaklığın RB222'nin UV/Fe²⁺/CaO₂ (D) ile Oksidasyonu Üzerindeki Etkisi

4.7. Kinetik ve Termodinamik

Farklı sıcaklıklarda CaO₂, UV/CaO₂, Fe²⁺/CaO₂ ve UV/Fe²⁺/CaO₂ prosesleri kullanılarak 100 mg/L RB222'nin oksidasyonunda yalancı birinci derece kinetik (Eş14) yönleri araştırılmıştır.

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_o}\right) = k_{obs} t \quad (14)$$

Burada C_t ; belirli bir zamanda RB222 konsantrasyonu (mg/L), C_0 ; başlangıç RB222 konsantrasyonu (mg/L), k_{obs} (dk^{-1}); yalancı birinci dereceden modelin hız sabiti ve t ise zamandır (dak.). k_{obs} , t 'ye karşı $\ln(C_t/C_0)$ grafiğinden hesaplanabilir (Kulaksız ve ark., 2022).

Yalancı birinci dereceden kinetik modelin analizinden elde edilen R^2 katsayıları, incelenen tüm süreçler için 0,900 ile 0,992 arasında değişmiştir (Çizelge 4.2). Yüksek R^2 değerleri, verilerin yalancı birinci dereceden kinetik modellere uygunluğunu teyit etmektedir. Özellikle, farklı sıcaklıklarda en düşük R^2 değerleri (0,900 ile 0,924 arasında değişen) CaO_2 prosesinde gözlenmiştir. Buna karşılık, Fe^{2+}/CaO_2 oksidasyon deneylerinden alınan veriler, en yüksek R^2 değerlerini (0,958 ile 0,992 arasında değişen) sergileyerek iyi uyum göstermiştir. Çok sayıda çalışma, H_2O_2 kullanılarak tekstil boyasının bozunma kinetiğinin yalancı birinci dereceden model ile doğru bir şekilde tanımlanabileceği konusunda hemfikirdir (Kavian vd., 2024; Jorge vd., 2023; Xu vd., 2022; Kulaksız vd., 2022). Artan sıcaklıklarla birlikte k_{obs} değerindeki artışla ilgili tutarlı bir gözlem yapılmıştır. Bu olgu, sıcaklık arttıkça moleküler çarpışmaların sıklığının artmasıyla açıklanabilir (Afridi vd., 2023). Daha önce vurgulandığı gibi, UV/ Fe^{2+}/CaO_2 prosesi sürekli olarak en yüksek renk oksidasyon oranlarını sergilemiştir. Beklentileri doğrular şekilde, UV/ Fe^{2+}/CaO_2 prosesine odaklanan araştırma, çeşitli sıcaklıklarda en yüksek k_{obs} değerlerini ortaya çıkarmıştır. Özellikle, bu proses için hesaplanan değerler 5 °C'de 0,0185 dk^{-1} ve 40 °C'de 0,127 dk^{-1} olup, artan sıcaklıkla birlikte önemli bir artışa işaret etmektedir. Buna karşılık, herhangi bir aktivatör içermeyen CaO_2 deneyi en düşük k_{obs} değerlerini göstermiştir. Doğrudan- CaO_2 prosesi için k_{obs} değeri 5 °C'de 0,002 dk^{-1} olarak belirlenirken, sıcaklık arttıkça bu değer 40 °C'de 0,083 dk^{-1} 'e yükselmiştir (Çizelge 4.1).

Cizelge 4.1. Farklı Sıcaklıklar için Yalancı Birinci Dereceden Parametreleri

Süreç	Parametreler	Sıcaklık, °C				
		5	10	20	30	40
CaO ₂	k _{obs}	0.002	0.0031	0.0051	0.023	0.083
	R ²	0.900	0.910	0.902	0.923	0.924
UV/CaO ₂	k _{obs}	0.0031	0.004	0.0068	0.0111	0.0171
	R ²	0.938	0.903	0.904	0.946	0.973
Fe ²⁺ /CaO ₂	k _{obs}	0.0102	0.0127	0.0204	0.0314	0.0469
	R ²	0.986	0.991	0.958	0.991	0.992
UV/Fe ²⁺ /CaO ₂	k _{obs}	0.0185	0.025	0.0314	0.0613	0.127
	R ²	0.957	0.946	0.907	0.990	0.966

Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), standart entropi (ΔS°) ve standart entalpi (ΔH°), CaO₂, UV/CaO₂, Fe²⁺/CaO₂ ve UV/Fe²⁺/CaO₂ prosesleri ile RB222 oksidasyonunun termodinamik doğasını anlamak için değerlendirilmiştir. Standart serbest enerji (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) dahil termodinamik parametreler aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad ()$$

K_c değeri Eşitlik 9'dan hesaplanabilir

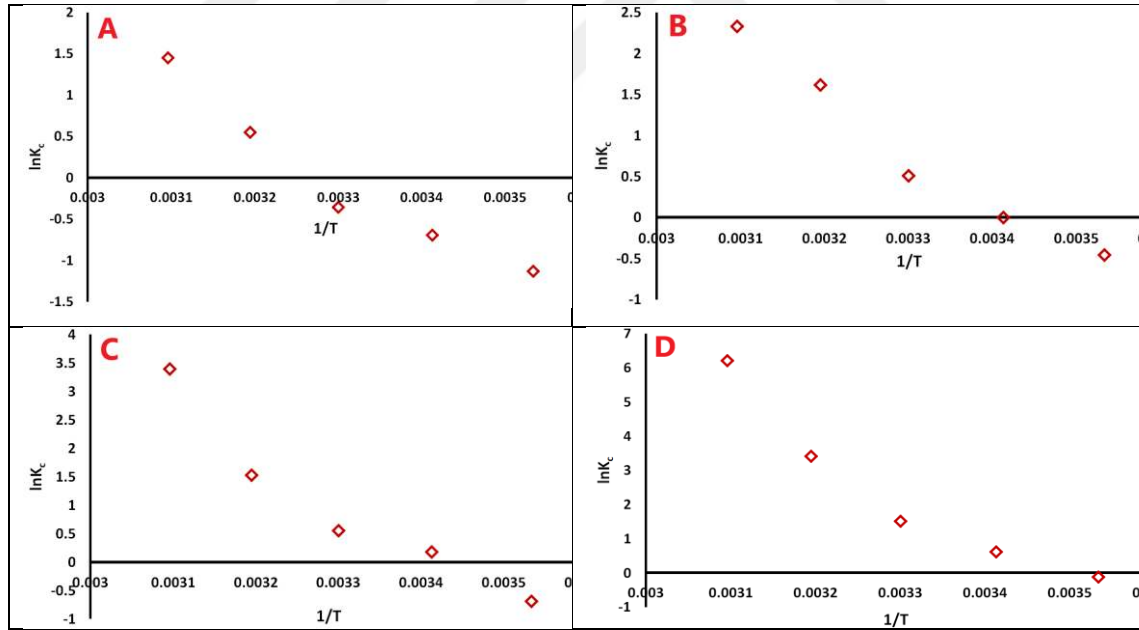
$$K_c = \frac{C_D}{C_t} \quad ()$$

C_D denge zamanında oksitlenen RB222 konsantrasyonu miktarı (mg/L), C_T denge anında sıvı fazda kalan RB222 konsantrasyonu (mg/L), R ideal gaz sabiti (0,0083 kJ mol⁻¹ K⁻¹), T mutlak sıcaklıktır (K). Termodinamik parametreleri hesaplamak için van't Hoff denklemi kullanılmıştır (Şekil 4.8). ΔH° ve entropi ΔS° , lnK_c'ye karşı 1/T grafiğinin eğiminden ve kesişiminden elde edilebilir (Eşitlik 17) (Hashemian, 2013)

$$\ln K_c = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad ()$$

Çizelge 4.2. Termodinamik Parametreler

Süreç	Parametreler	Sıcaklık, °C				
		5	10	20	30	40
CaO ₂	ΔG° , kJ mol ⁻¹	2.65	1.67	0.89	-1.42	-3.88
	ΔH° , kJ mol ⁻¹	48.15				
	ΔS° , kJ mol ⁻¹ K ⁻¹	0.158				
UV/CaO ₂	ΔG° , kJ mol ⁻¹	1.07	-0.0009	-1.28	-4.20	-6.24
	ΔH° , kJ mol ⁻¹	54.18				
	ΔS° , kJ mol ⁻¹ K ⁻¹	0.185				
Fe ²⁺ /CaO ₂	ΔG° , kJ mol ⁻¹	1.62	-0.43	-1.38	-3.97	-9.09
	ΔH° , kJ mol ⁻¹	71.50				
	ΔS° , kJ mol ⁻¹ K ⁻¹	0.244				
UV/Fe ²⁺ /CaO ₂	ΔG° , kJ mol ⁻¹	0.28	-1.50	-3.81	-8.85	-16.65
	ΔH° , kJ mol ⁻¹	115.58				
	ΔS° , kJ mol ⁻¹ K ⁻¹	0.403				



Şekil 4.15. CaO₂ (A), UV/CaO₂ (B), Fe²⁺/CaO₂ (C) ve UV/Fe²⁺/CaO₂ (D) için van't Hoff grafiği

Gibbs serbest enerjisi, oksidasyon süreçlerinin spontaneliğini değerlendirmek için bir gösterge görevi görür. CaO₂ prosesinin termodinamik analizi yapıldığında, ΔG° değerinin 30°C (-1,42 kJ mol⁻¹) ve 40°C'de (-3,88 kJ mol⁻¹) negatiflik gösterdiği gözlemlenmiştir (Çizelge 4.2). Bu negatif değer, özellikle nispeten yüksek sıcaklıklarda, Doğrudan-CaO₂ bağlamında reaksiyonun spontaneliğine işaret etmektedir. Ayrıca, UV/CaO₂, Fe²⁺/CaO₂ ve UV/Fe²⁺/CaO₂

prosesleri için ΔG° değerlerinin 10°C ve üzeri sıcaklıklarda negatif olduğu bulunmuştur, bu da bu sıcaklık aralığında bu prosesler için oksidasyon reaksiyonunun spontane olduğunu göstermektedir. Özellikle, artan sıcaklıkla birlikte ΔG° 'deki artış, daha yüksek sıcaklıklarda artan bir spontanelik derecesine işaret etmektedir. Pozitif ΔS° değerleri, CaO_2 bazlı oksidasyon yoluyla RB222 moleküllerinin çözeltilerden uzaklaştırılması sırasında katı-sıvı arayüzeyinde artan bir rastgelelik derecesi anlamına gelir (Hamed vd., 2018). Sürecin katalitik etkisindeki artışla birlikte $\bullet\text{OH}$ radikallerinin salınmasının entropideki artışa katkıda bulunduğu varsayılmaktadır (Ensing vd., 2003). Çalışılan prosesler arasında en düşük oksidasyon verimliliğini sergileyen doğrudan CaO_2 prosesinin en düşük ΔS° değerine ($0,158 \text{ kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) sahip olduğu bulunmuştur. Buna karşılık, en yüksek oksidasyon verimliliği ile karakterize edilen $\text{UV/Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ prosesi en yüksek ΔS° değerini ($0,403 \text{ kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) göstermiştir. UV/CaO_2 , $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ ve $\text{UV/Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ için pozitif ΔH° değerleri belirlenmiştir, bu da CaO_2 bazlı oksidasyon sistemleri aracılığıyla boya gideriminin endotermik doğasını göstermektedir (Zhu vd., 2022; Shuchi vd., 2022), H_2O_2 temelli oksidasyon proseslerinde reaksiyon sürecinin endotermik doğası literatürde sıklıkla rapor edilmiştir (Dat vd., 2023; Raheb ve Manlla, 2021; Sun vd., 2021; Giwa vd., 2020). Ayrıca, prosesler için pozitif ΔH° değerleri, prosesin katalitik etkisine paralel olarak artan entalpi değerleri ile değişkenlik göstermektedir. Katalitik etkisi olmayan CaO_2 en düşük entalpi değerini ($48,15 \text{ kJ mol}^{-1}$) sergilerken, en yüksek oksidasyon ve katalitik etki ile karakterize edilen $\text{UV/Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ prosesi en yüksek entalpi değerini ($115,58 \text{ kJ mol}^{-1}$) göstermiştir. Pozitif entalpi değerlerindeki artış, endotermik reaksiyonu tamamlamak için daha fazla enerji kazanıldığı anlamına gelir (Tony ve Mansour, 2019).

4.8. Farklı Anyonların CaO_2 , UV/CaO_2 , $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ ve $\text{UV/Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ ile Boya Oksidasyonuna Etkisi

Tekstil atık suları, üretim süreçleri nedeniyle genellikle yüksek konsantrasyonlarda çeşitli anyon türleri içerir. İleri oksidasyon proseslerinde, bu anyonların varlığı hedef kirleticilerin giderimini önemli derecelerde etkileyebilir (Rauf vd., 2022). Bu parametrelerin İleri Oksidasyon Prosesleri üzerindeki etkisinin tam olarak anlaşılması, tam ölçekli tesislerin tasarımı ve işleyişi için büyük değer taşımaktadır. Bu çalışmada, incelenen her bir proses için 200 ila 1200 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarda Cl^- , PO_4^{3-} ve SO_4^{2-} anyonlarının RB222 oksidasyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir.

4.8.1. Cl^- Anyonunun Etkisi

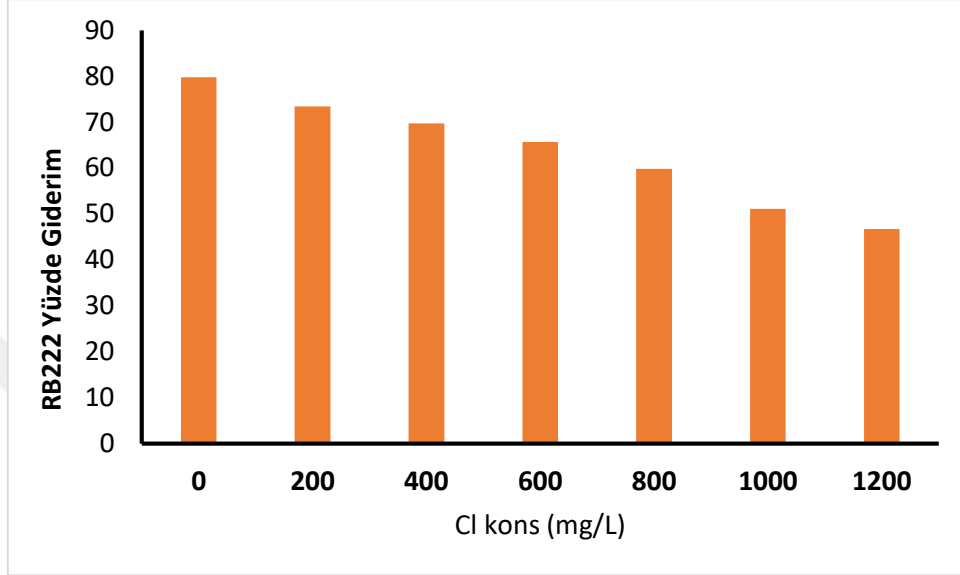
Suda iyonize olduğunda selülozik liflerin yüzeyinde bulunan negatif yüklere karşı koymak için boya banyosuna genellikle NaCl eklenir. Bu iyonizasyon, boya moleküllerinin liflere girişini engelleyen bir yük bariyeri oluşturur. Bu negatif yüklerin tuz ile nötralize edilmesiyle, bariyerlerin hafifletilerek boyaların elyaf yapısına daha kolay difüzyonu sağlanır. Ancak NaCl 'nin

aşırı kullanımı, yüksek konsantrasyonlarda klorür (Cl^-) içeren atık su oluşumuna yol açmaktadır (Raham vd., 2015). RB222'nin CaO_2 bazlı oksidasyon prosesleri ile oksidasyonu üzerindeki etkisini araştırmak için Cl^- anyon kaynağı olarak NaCl kullanılmıştır. Deneyler, test edilen tüm prosesler için artan Cl^- anyon konsantrasyonları ile boya oksidasyon verimliliğinde bir düşüş olduğunu ortaya göstermiştir. CaO_2 prosesinde (1,0 g CaO_2 , pH=10, T= 20 °C), RB222 oksidasyon verimi Cl^- iyonları olmadan yapılan deneylerde 120 dakika sonra %79,8 olarak ölçülmüştür. Bununla birlikte, Cl^- varlığında, giderim verimleri önemli ölçüde düşerek 1200 mg/L Cl^- konsantrasyonunda %46,7'ye gerilemiştir. (Şekil 4.16). Öte yandan, UV/ CaO_2 prosesinde (1,0 g CaO_2 , pH=10, T= 20 °C), Cl^- içermeyen deneylerde boya giderim verimi %90,4 olarak tespit edilmişken, 1200 mg/L Cl^- varlığında bu verim önemli ölçüde azalarak %57,7'ye düşmüştür (Şekil 4.17). Her iki proses için de Cl^- 'nin etkisi düşük konsantrasyonlarda önemli bir etki oluşturmamıştır. Normalde Cl^- , $\bullet\text{OH}$ tüketerek kirleticilerin bozunmasını azaltabilmektedir. Hipoklorit radikalinin ($\bullet\text{HOCl}$) oluşumu $\bullet\text{OH}$ radikali ile Cl^- iyonu arasındaki reaksiyondan kaynaklanır (Eşitlik 4,19). Sulu çözeltinin pH seviyesine bağlı olarak, $\bullet\text{HOCl}$ daha fazla hidrojen atomu ile reaksiyona girerek klor radikali ($\bullet\text{Cl}$) üretebilir (Denklem 19) ($\text{pK} = 7.2$). Çözeltinin pH değeri 7.2'yi aştığında, $\bullet\text{HOCl}$ oluşumunda baskın hale gelir. CaO_2 ve UV/ CaO_2 deneyleri sırasında, çözeltinin pH değeri her Cl^- konsantrasyonu için sürekli olarak 7,2'nin üzerinde kalmıştır. Bu, Cl^- varlığında boyanın oksidasyonunda, $\bullet\text{HOCl}$ 'nin öne çıktığını göstermektedir. $\bullet\text{HOCl}$ radikalinin hidroksil radikale kıyasla daha düşük oksidasyon potansiyeline sahip olması, boyanın oksidasyon verimliliğini olumsuz etkilemesine neden olduğu düşünülmektedir. Cl^- ile radikal $\bullet\text{OH}$ arasındaki etkileşimler, $\bullet\text{Cl}$ ve $\bullet\text{Cl}_2^-$ üretebilen bir dizi reaksiyonu başlatır (Denklemler 19-24). Oluşan bu $\bullet\text{Cl}$ ve $\bullet\text{Cl}_2^-$, $\bullet\text{OH}$ 'dan daha düşük redoks potansiyeline sahiptir, bu da kirleticilere karşı oksidasyon kapasitesinin azalmasına yol açar. Ayrıca, $\bullet\text{Cl}$ ve $\bullet\text{Cl}_2^-$, düşük aktiviteli hidroperoksi radikalleri ($\bullet\text{HO}_2$) üretmek için H_2O_2 ile reaksiyona girebilir (Denklemler 25-26), böylece $\bullet\text{OH}$ veriminin sınırlanmasına neden olur. Ayrıca UV/ CaO_2 süreçlerinde Cl^- , h^+ yakalama yeteneğine sahiptir (Denklem 27), böylece foto-Fenton benzeri süreçlerde kirleticilerin parçalanmasını engeller (Cheng ve diğerleri, 2023; Ekurt ve Mert, 2023).

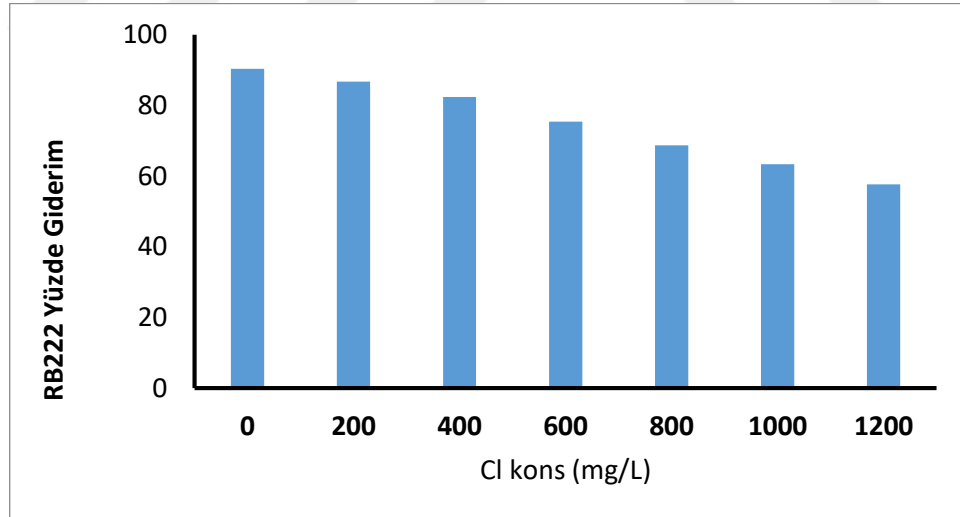
$\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ sürecinde (0,25 g CaO_2 , pH=2,5, $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2=0,4$, T=20 °C), Cl^- anyonunun RB222 oksidasyon verimliliği üzerinde olumsuz bir etkisi olduğu gösterilmiştir. Cl^- anyonu olmadığında renk 20 dakika içinde tamamen giderilirken, Cl^- konsantrasyonunun artmasıyla giderim verimliliği azalmış ve 1200 mg/L Cl^- varlığında %63,4'e düşmüştür. (Şekil 4.18). UV/ $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ sürecinde de benzer sonuçlar elde edilmiştir (0,0625 g CaO_2 , pH=2,5, $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2=0,4$, T=20 °C). Cl^- anyonu olmadığında renk 10 dakika içinde tamamen giderilirken, Cl^- anyonunun oksidasyon süreci üzerinde bir inhibisyon etkisi olmuş ve 1200 mg/L Cl^- anyonu varlığında RB222 oksidasyon verimliliği %71,4'e düşmüştür. (Şekil 4.19). $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ sürecinde Cl^- varlığının oksidasyon verimliliği üzerindeki olumsuz etkilerini açıklamak için, yukarıda bahsedilen reaksiyonların yanı sıra, $\bullet\text{Cl}$ ve $\bullet\text{Cl}_2^-$ ile Fe^{2+} arasında hızlı bir etkileşim meydana

gelebilir, bu da Fe^{2+} 'nın Fe^{3+} 'e oksidasyonuna yol açar (Denklem 28-29). Bu oksidasyon, Fe^{2+} 'nın katalitik etkisini azaltabilir ve sonuç olarak oksidasyon verimliliğini düşürebilir (Bouasla ve diğerleri, 2012). Ayrıca, UV/ Fe^{2+} / CaO_2 sürecinde UV ışıınımlı yoluyla Fe^{3+} iyonlarının Fe^{2+} 'ya geri indirilmesi potansiyel bir döngüsü meydana gelebilir (Denklem 13). Bunun yanı sıra, demir iyonlarının sulu çözeltisindeki klorür varlığı, daha az reaktif $[Fe(Cl)^{2+}]$ komplekslerinin oluşumuna neden olur (Denklem 30). UV ışıınımlı altında, $[Fe(Cl)^{2+}]$ Fe^{2+} 'ya ve $\bullet Cl$ 'ye dönüşebilir (Denklem 31) (Devi ve diğerleri, 2013).

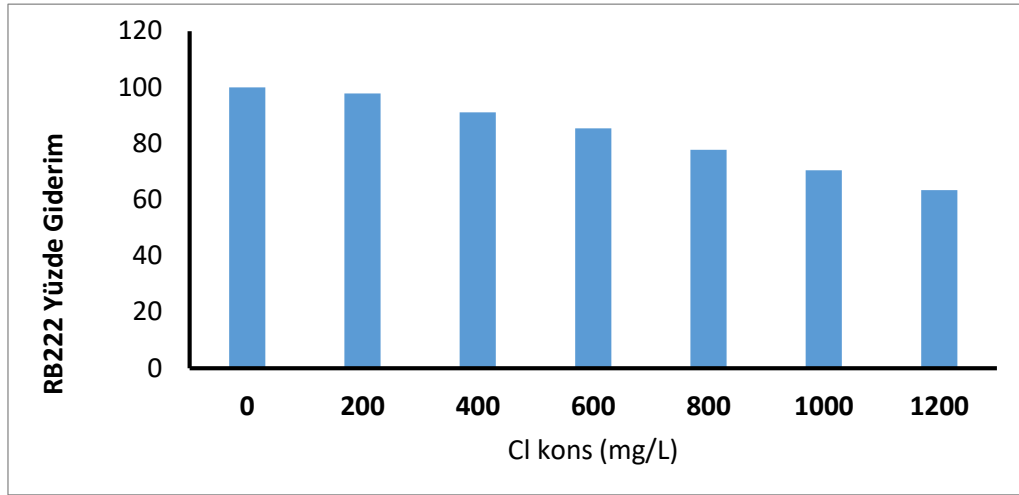




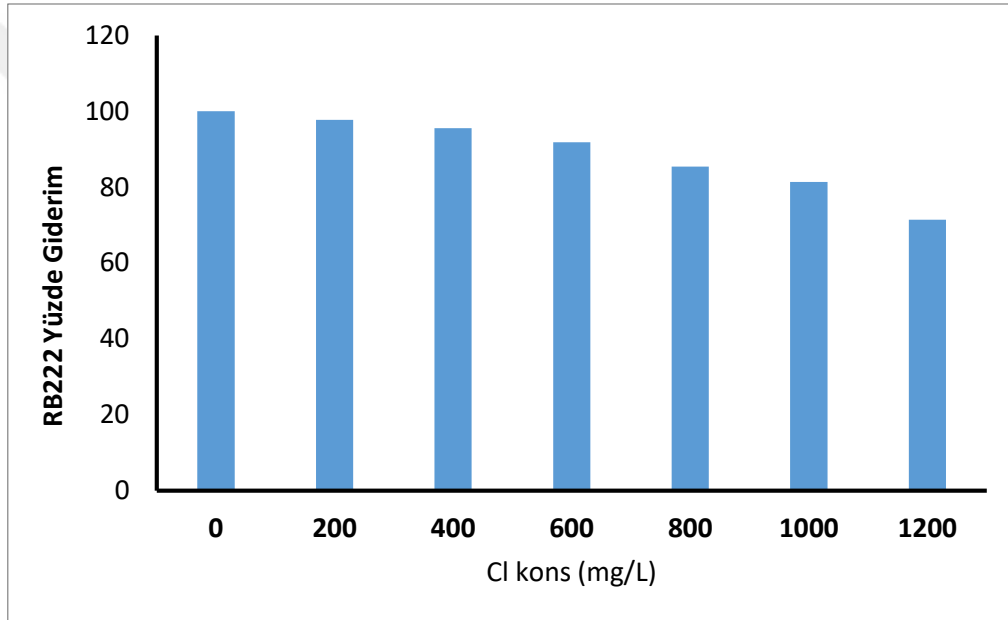
Şekil 4.16. Cl'nin Doğrudan-CaO₂ ile RB222'nin Oksidasyonu Üzerindeki Etkisi



Şekil 4.17. Cl'nin RB222'nin UV/CaO₂ ile Oksidasyonu Üzerindeki Etkisi



Şekil 4.18. $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ ile RB222'nin Oksidasyonu Üzerine Cl^- 'nin Etkisi



Şekil 4.19. RB222'nin $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ ile Oksidasyonu Üzerine Cl^- Etkisi

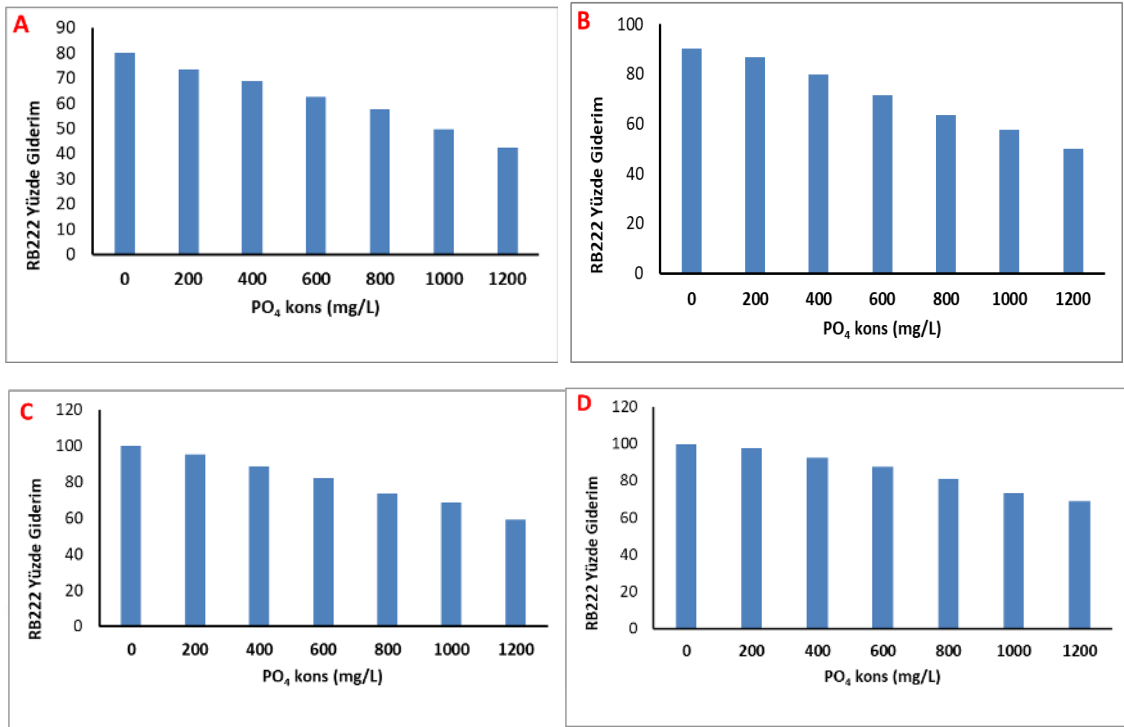
4.8.2. PO_4^{3-} Anyonun Etkisi

PO_4^{3-} içeren bileşikler, yüzey aktif maddeler, boya banyolarında tamponlar, ovma maddeleri ve su şartlandırıcılar gibi çeşitli uygulamalarda yer bulmaktadır. Sonuç olarak, tekstil atık suları genellikle yüksek seviyelerde fosfat anyonları içerir (Erkurt ve Mert, 2023). Bu çalışmada, PO_4^{3-} 'ün CaO_2 bazlı proseslerle RB222'nin oksidasyonu üzerindeki etkisini incelemek için K_2HPO_4 kullanılmıştır. Deneyler, test edilen tüm proseslerde artan PO_4^{3-} anyon konsantrasyonları ile boya oksidasyon verimliliğinde bir düşüş olduğunu göstermiştir. CaO_2 prosesinde (1,0 g CaO_2 , pH=10, T= 20°C), RB222 oksidasyon verimliliği, PO_4^{3-} iyonlarının olmadığı deneylerde 120 dakika sonra %79,8 olarak ölçülmüştür. Bununla birlikte, PO_4^{3-} varlığında, giderim verimleri önemli ölçüde düşerek 1200 mg/L PO_4^{3-} konsantrasyonunda %42,4'e gerilemiştir. UV/CaO_2 prosesinde (1,0 g CaO_2 , pH=10, T= 20°C), RB222 giderim verimi PO_4^{3-}

içermeyen deneylerde %90,4'e ulaşmıştır. Ancak, PO_4^{3-} iyonları 1200 mg/L konsantrasyonda bulunduğunda bu verim önemli ölçüde azalarak %49,9'a düşmüştür. Fosfat iyonları hidroksil radikalleri ile reaksiyona girme kabiliyetine sahiptir ve oluşan radikaller çözeltideki mevcut fosfat iyonu formuna bağlı olarak değişir. Fosfatın pH 11'in altındaki birincil formu hidrojen fosfat iyonudur (HPO_4^{2-}). CaO_2 ve UV/ CaO_2 deneylerinin pH değeri 10'dur. Bu nedenle, bu işlemler için ana fosfat formu HPO_4^{2-} 'dir. Hidroksil radikalleri, $\bullet OH$ radikallerine kıyasla daha düşük oksidasyon kapasitesi sergileyen fosfat radikallerini ($-PO_4^{2-}$, $-HPO_4^-$, $-H_2PO_4^{2-}$) oluşturmak için farklı fosfat iyonlarıyla etkileşime girebilir (Eş.32-34). HPO_4^- radikallerinin oluşumu, CaO_2 ve UV/ CaO_2 proseslerinde fosfat iyonlarının varlığında boya oksidasyon veriminin düşmesine katkıda bulunan önemli bir faktör olabilir (Erkurt ve Mert, 2023; Wang ve Wang, 2021).

Fe^{2+}/CaO_2 prosesinde (0,25 g CaO_2 , pH=2,5, Fe^{2+}/CaO_2 =0,4, T= 20 °C) PO_4^{3-} anyonlarının varlığının RB222 oksidasyon verimini olumsuz etkilediği, PO_4^{3-} anyonlarının yokluğunda ise oksidasyon sürecinin etkin bir şekilde ilerlediği gösterilmiştir. PO_4^{3-} anyonu kullanılmayan deneylerde, 20 dakika içinde rengin tamamen giderilmesi sağlanmıştır. Ancak, PO_4^{3-} konsantrasyonu arttıkça giderim verimi düşmüş ve 1200 mg/L PO_4^{3-} varlığında %59,4'e ulaşmıştır. UV/ Fe^{2+}/CaO_2 prosesinde de benzer eğilimler gözlenmiştir (0,0625 g CaO_2 , pH=2,5, Fe^{2+}/CaO_2 =0,4, T= 20 °C). PO_4^{3-} anyonlarının yokluğunda, rengin tamamen giderilmesi 10 dakika içinde gerçekleşmiştir. (Şekil 4.20), Ancak, PO_4^{3-} anyonlarının varlığı oksidasyon sürecini engellemiş ve boya oksidasyon verimliliğinin 1200 mg/L PO_4^{3-} anyonları mevcutken %68,7'ye düşmesine neden olmuştur. pH-fosfat dağılım diyagramı, pH 3'te fosfatın ağırlıklı olarak $H_2PO_4^-$ formunda bulunduğunu ve Eşitlik (35-36)'da gösterildiği gibi kompleks bileşikler oluşturmak için demir ve ferrik iyonlarıyla kolayca reaksiyona girdiğini göstermektedir (Ratanatamskul vd., 2010). Bu kompleksler, fosfat radikallerinin oluşumu ile birlikte reaksiyonu engelleyerek Fe^{2+}/CaO_2 ve UV/ Fe^{2+}/CaO_2 sistemlerinde oksidasyon hızının azalmasına yol açar.





Şekil 4.20. PO₄³⁻'ün RB222'nin CaO₂ (A), UV/CaO₂ (B), Fe²⁺/CaO₂ (C) ve UV/Fe²⁺/CaO₂ (D) ile Oksidasyonu Üzerindeki Etkisi

4.8.3. SO₄²⁻ Anyonun Etkisi

Tekstil atık sularında sülfat anyonlarının (SO₄²⁻) varlığı, yıkama ve boyama işlemleri sırasında sülfat kimyasallarının kullanılmasından kaynaklanmaktadır (Erkurt ve Mert., 2022). Sodyum sülfat (Na₂SO₄), RB222 oksidasyon denemelerinde SO₄²⁻ kaynağı olarak kullanılmıştır. Bu deneyler, tüm CaO₂ bazlı oksidasyon süreçlerinde SO₄²⁻ iyonlarının konsantrasyonu arttıkça RB222 oksidasyon verimliliğinde bir düşüş olduğunu ortaya koymuştur. Direkt-CaO₂ prosesinde (1,0 g CaO₂, pH=10, T= 20°C), SO₄²⁻ iyonları olmadan yapılan deneylerde RB222 oksidasyon verimliliği 120 dakika sonra %79,8 olmuştur. Bununla birlikte, SO₄²⁻ varlığında, giderim verimleri 1200 mg/L konsantrasyonda %48,7'ye düşmüştür. Benzer şekilde, UV/CaO₂ prosesinde (1,0 g CaO₂, pH=10, T= 20°C), RB222 giderim verimi SO₄²⁻ içermeyen deneylerde %90,4 iken, 1200 mg/L konsantrasyonda SO₄²⁻ iyonları mevcut olduğunda %40,6'ya düşmüştür.

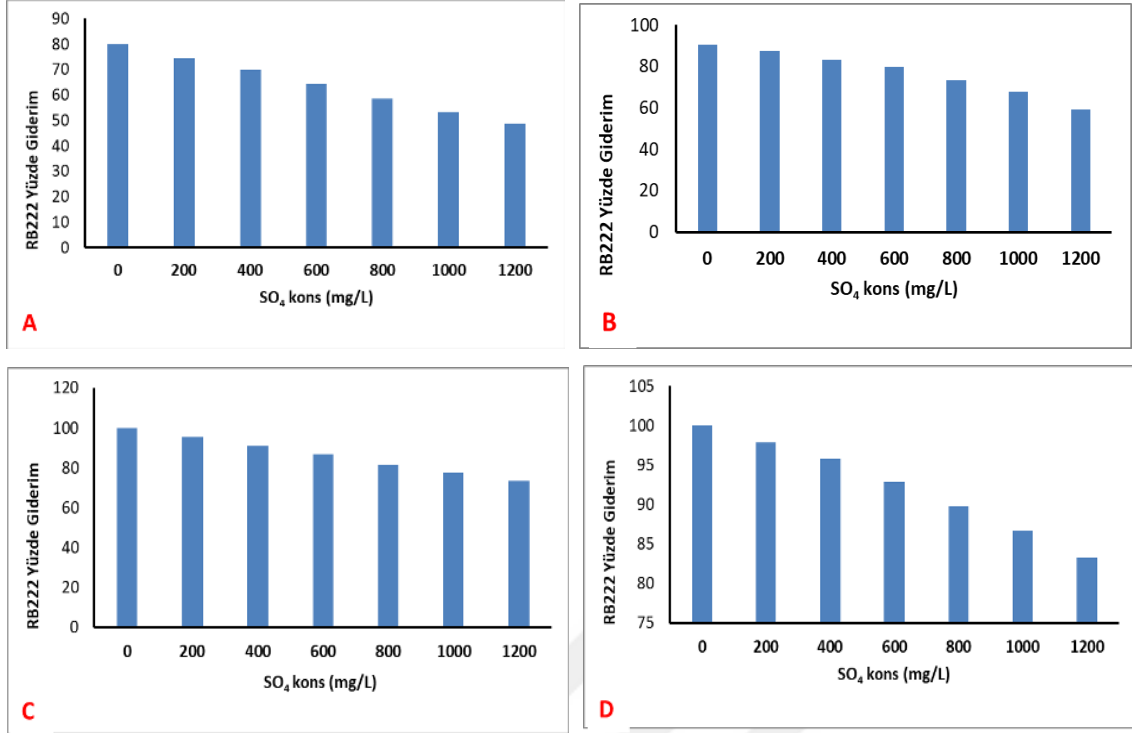
Sülfatın CaO₂ ve UV/CaO₂ sistemlerinde boya oksidasyonu üzerindeki inhibitör etkisi sülfat radikali oluşumuna bağlanmaktadır (Eq40). Sülfat radikallerinin (-SO₄⁻) oksidasyon-redüksiyon potansiyeli •OH radikallerininkine karşılaştırılabilir veya daha yüksektir (2,5 ~ 3,1 V). Bununla birlikte, •OH radikalleri -SO₄⁻'e kıyasla belirli organik bileşiklere karşı daha yüksek reaktivite sergiler. Bu eşitsizlik organik bileşiklerin oksidasyonu üzerinde engelleyici bir etkiye neden olabilir. Ayrıca SO₄²⁻, Nernst Denklemine (Eq39) göre -SO₄⁻ radikalinin oksidasyon-redüksiyon potansiyelini azaltabilir. Sülfat radikallerinin yüksek bir oksidasyon-redüksiyon potansiyeline sahip olmasına rağmen, SO₄²⁻ varlığında boya oksidasyonundaki azalma, hidroksil radikallerinin boya için reaktivitesinin -SO₄⁻'ten daha yüksek olabileceğini göstermektedir (Erkurt

ve Mert, 2023) Ayrıca, SO_4^- varlığında, H_2O_2 'nin bir kısmı SO_4^- tarafından tüketilir (Eşitlik 37-38), böylece oksidasyon süreci geciktirilir. $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ prosesinde (0,25 g CaO_2 , pH=2,5, $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2 = 0,4$, T= 20 °C), SO_4^{2-} anyonlarının varlığının boya oksidasyon verimliliğini olumsuz etkilediği gözlemlenmiştir. SO_4^{2-} anyonlarının bulunmadığı deneylerde, 20 dakika içinde tam renk giderimi sağlanmıştır. Ancak, SO_4^{2-} konsantrasyonu arttıkça giderim verimi düşmüş ve 1200 mg/L SO_4^{2-} varlığında %73,4'e ulaşmıştır. Benzer eğilimler, SO_4^{2-} anyonlarının yokluğunda 10 dakika içinde tam renk gideriminin gerçekleştiği UV/ $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ prosesinde (0,0625 g CaO_2 , pH=2,5, $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2 = 0,4$, T= 20 °C) de kaydedilmiştir. (Şekil 4.21), Bununla birlikte, SO_4^{2-} anyonlarının varlığı oksidasyon sürecini inhibe etmiş ve 1200 mg/L SO_4^{2-} mevcutken boya oksidasyon verimliliğinin %83,4'e düşmesine neden olmuştur. Yukarıda açıklanan inhibisyon reaksiyonlarına ek olarak, $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ ve UV/ $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ proseslerinde oksidasyon verimliliğindeki azalma Fe^{2+} 'deki azalmaya bağlanabilir. Bu azalma aktif Fe^{2+} iyonu ile SO_4^{2-} anyonu arasında gerçekleşir ve oksidasyonu katalize eden FeSO_4 oluşumuna yol açar (Eş.39) (Kumar, 2011)



$$E(\bullet\text{SO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = E^\ominus(\bullet\text{SO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) + RT/zF \ln(\bullet\text{SO}_4^-)/\ln(\text{SO}_4^{2-}) \quad (40)$$

Burada, $E^\ominus(-\text{SO}_4^-/\text{SO}_4^{2-})$ standart yarı reaksiyon indirgeme potansiyeli, $E(-\text{SO}_4^-/\text{SO}_4^{2-})$ yarı reaksiyon indirgeme potansiyeli, R evrensel gaz sabiti (8,3145 J K⁻¹ mol⁻¹), T mutlak sıcaklığı (293,15 K), z yarı reaksiyonda transfer edilen elektron sayısı; ve F Faraday sabitidir (9,63845x10⁴ C mol⁻¹).



Şekil 4. 21. SO₄²⁻'nin RB222'nin Doğrudan-CaO₂ (A), UV/CaO₂ (B), Fe²⁺/CaO₂ (C) ve UV/Fe²⁺/CaO₂ (D) ile Oksidasyonu Üzerindeki Etkisi

4.9. MLR Analizleri

Birçok algoritma arasında, multipl lineer regresyon (MLR), çoklu değişkenler arasındaki ilişkiyi belirlemek için en basit ancak doğru yöntem olarak öne çıkmaktadır. Bu, nicel yapı-özellik ilişkilerinin kapsamlı bir şekilde anlaşılmasına yardımcı olur (Zang ve ark., 2023). RB222'nin CaO₂, UV/CaO₂, Fe²⁺/CaO₂ ve UV/Fe²⁺/CaO₂ süreçleriyle oksidasyonunda bağımlı değişken olarak kullanılan C_t değeri üzerinde bağımsız değişkenlerin etki derecesini değerlendirmek için MLR yöntemi kullanılarak denklemler geliştirilmiştir. Direkt-CaO₂ prosesi için bağımsız değişkenler pH, CaO₂ dozajı, sıcaklık ve Cl⁻, PO₄³⁻ ve SO₄²⁻ anyonlarının konsantrasyonlarını içermektedir. Özellikle, pH değeri UV/CaO₂ prosesi için bağımsız bir değişken olarak hariç tutulmuştur çünkü Direkt-CaO₂ prosesi ile aynı kalmaktadır. Fe²⁺/CaO₂ prosesi için bağımsız değişkenler pH, CaO₂ dozajı, Fe²⁺/CaO₂ oranı, sıcaklık ve Cl⁻, PO₄³⁻ ve SO₄²⁻ anyonlarının konsantrasyonlarından oluşmaktadır. UV/Fe²⁺/CaO₂ prosesinde, Fe²⁺/CaO₂ prosesinden elde edilen pH ve Fe²⁺/CaO₂ oranı için optimum değerler kullanılır ve bu nedenle bağımsız değişkenler olarak dahil edilmezler. Direkt-CaO₂ (Eş.41), UV/CaO₂ (Eş.42), Fe²⁺/CaO₂ (Eş.43) ve UV/Fe²⁺/CaO₂ (Eş.44) süreçleri için geliştirilen MLR denklemleri aşağıda verilmiştir.

$$C_t = 173.82 - 7.44 \text{ pH} - 46.18 \text{ CaO}_2 \text{ Dose} - 0.021 \text{ Cl}^- + 0.024 \text{ PO}_4^{3-} + 0.020 \text{ SO}_4^{2-} - 1.42 \text{ Temp} \quad (42)$$

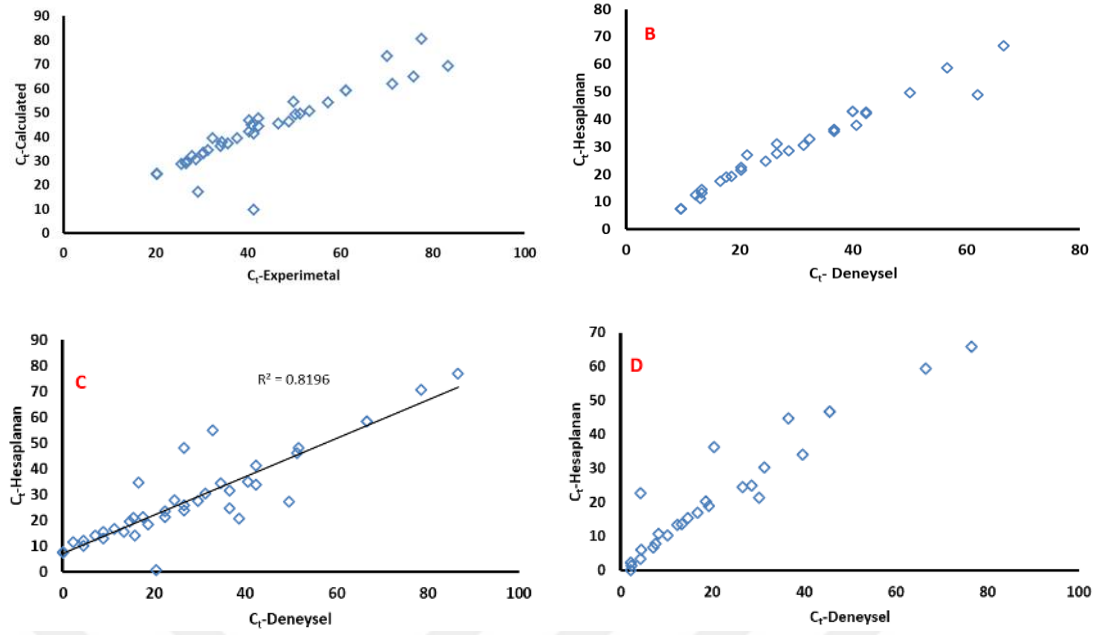
$$C_t = 86.44 - 47.38 \text{ CaO}_2 \text{ Dose} - 0.029 \text{ Cl}^- + 0.035 \text{ PO}_4^{3-} + 0.025 \text{ SO}_4^{2-} - 1.58 \text{ Temp} \quad (43)$$

$$C_t = 107.56 - 13.21 pH - 217.45 CaO_2 Dose - 67.73 \frac{Fe^{2+}}{CaO_2} - 0.020 Cl^- + 0.023 PO_4^{3-} + 0.013 SO_4^{2-} - 1.23 Temp \quad (44)$$

$$C_t = 74.26 - 835.91 CaO_2 Dose - 0.023 Cl^- + 0.028 PO_4^{3-} + 0.017 SO_4^{2-} - 1.27 Temp \quad (45)$$

CaO₂ ve UV/CaO₂ işlemleri için türetilen MLR denklemlerine göre, renk giderimini etkileyen birincil bağımsız değişken CaO₂ dozajıdır. Bu, CaO₂ dozajı için elde edilen en yüksek katsayılardan ve negatif katsayının, bu bağımsız değişken ile C_t değeri arasında ters bir ilişkiyi önermesinden anlaşılmaktadır. Benzer şekilde, Fe²⁺/CaO₂ ve UV/Fe²⁺/CaO₂ işlemleri için MLR denklemlerinde de, CaO₂ dozajı en etkili değişken olarak ortaya çıkmakta, ancak Doğrudan-CaO₂ ve UV/CaO₂ işlemlerine kıyasla daha büyük katsayılarla karşımıza çıkmaktadır. Bu durum, Fe²⁺/CaO₂ ve UV/Fe²⁺/CaO₂ işlemlerinde belirgin katalitik etki nedeniyle kullanılan daha düşük deneysel CaO₂ dozlarına atfedilebilir. Ayrıca, tüm işlemlerde Cl⁻, PO₄³⁻ ve SO₄²⁻ anyonları için katsayılar benzerlik göstermektedir. Özellikle, MLR modeline göre tüm işlemlerde diğer değişkenlere kıyasla PO₄³⁻ anyonunun renk giderimi üzerindeki etkisi daha belirgindir.

Bağımsız değişkenlerin anlamlılık düzeyi "p" değeri (güven düzeyi >%95) kullanılarak değerlendirilmiştir. İncelenen CaO₂ bazlı oksidasyon süreçlerinde, "p" değeri tüm parametreler için 0,05'ten küçük bulunmuştur (Çizelge 4.3). Bu durum, bağımsız değişkenlerin RB222'nin CaO₂ bazlı oksidasyon süreçleriyle oksidasyonunda etkili tanımlayıcılar olarak hizmet ettiğini göstermektedir Doğrudan-CaO₂, UV/CaO₂, Fe²⁺/CaO₂ ve UV/Fe²⁺/CaO₂ süreçleri için regresyon katsayıları (R²) sırasıyla 0,829, 0,962, 0,819 ve 0,912 olarak belirlenmiştir. Bu katsayılar, RB222'nin oksidasyonunun modele dahil edilen tanımlayıcılarla CaO₂, UV/CaO₂, Fe²⁺/CaO₂ ve UV/Fe²⁺/CaO₂ süreçleri için sırasıyla %82,9, %96,2, %81,9 ve %91,2 oranında korele olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.3) (Erkurt ve Mert, 2023). Deneysel C_t'ye karşı C_t Tahmini-MLR grafiği Şekil'de gösterilmiştir. (aşağıdaki 4,22 şekillere bakınız)



Şekil 4.22. CaO_2 (A), UV/CaO_2 (B), $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ (C) ve $\text{UV/Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ (D) için Deneyisel- C_t vs MLR Tahmini- C_t

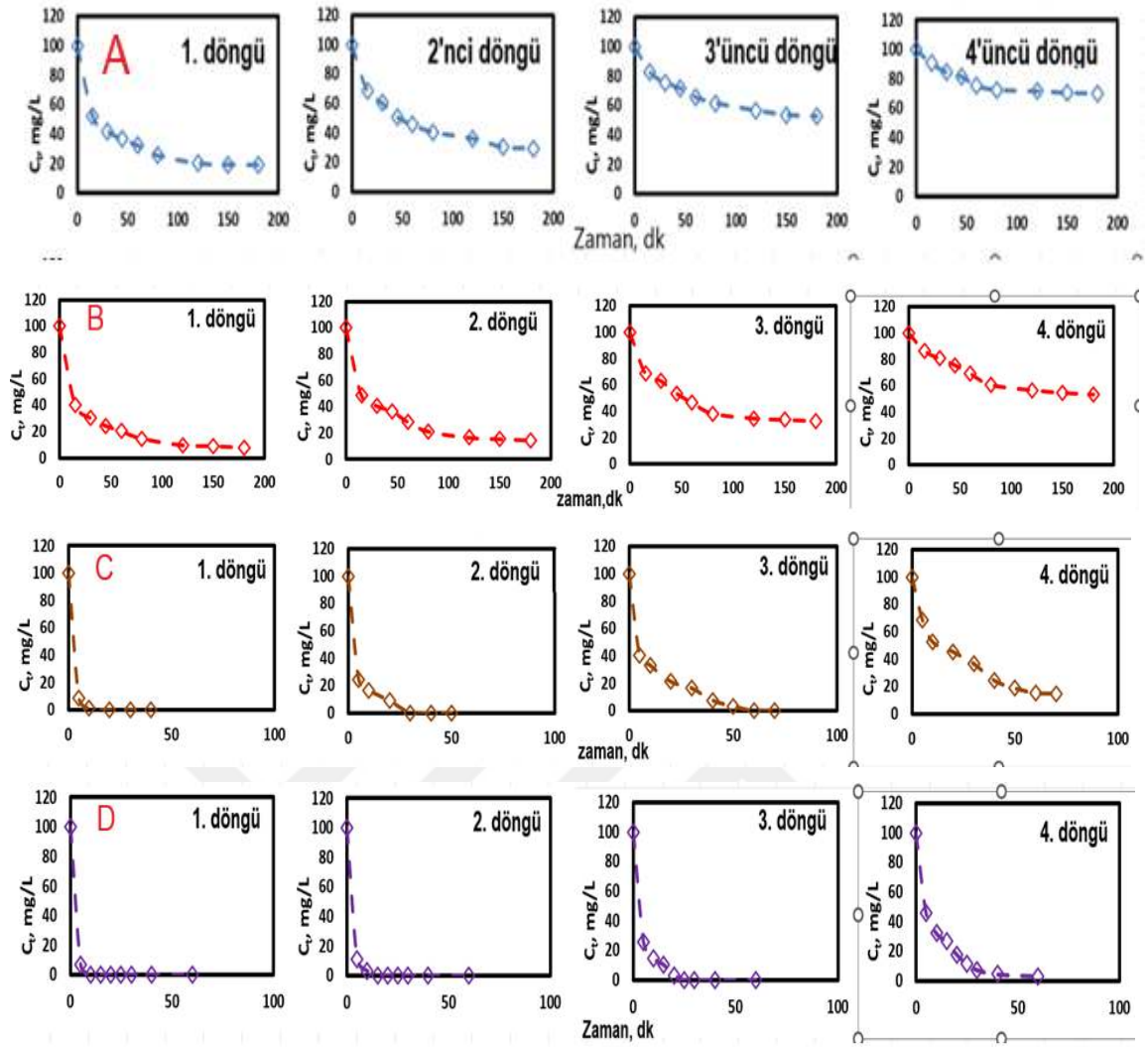
Çizelge 4.3. MLR Modellerinin

Süreçler	Bağımsız Parametreler	Katsayısı	Standart Hata	P değeri	R^2
Direct- CaO_2	Intercept	173.82	11.35	1.49979E-16	0.829
	pH	-7.44	0.879	8.71084E-10	
	CaO_2 Dozaj	-46.18	4.65	1.95751E-11	
	Klorür	0.021	0.0047	5.18413E-05	
	Fosfat	0.024	0.0047	8.90319E-06	
	Sülfat	0.020	0.0047	8.9964E-05	
	Sıcaklık	-1.42	0.269	7.52245E-06	
UV/ CaO_2	Intercept	86.44	3.00	1.14054E-20	0.962
	CaO_2 Dozaj	-47.38	2.32	4.38309E-17	
	Klorür	0.029	0.0022	1.82066E-12	
	Fosfat	0.035	0.0022	2.36883E-14	
	Sülfat	0.025	0.0022	3.1874E-11	
	Sıcaklık	-1.58	0.119	8.32401E-13	
$\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$	Intercept	107.56	20.56	7.39E-06	0.819
	pH	13.21	5.74	0.0273	
	CaO_2 Dozaj	-217.45	23.60	5.3E-11	
	Klorür	0.020	0.0074	0.0102	
	Fosfat	0.023	0.0074	0.00289	
	Sülfat	0.013	0.0074	0.0691	
	$\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$	-67.73	14.83	5.6E-05	
	Sıcaklık	-1.23	0.43	0.006862	
UV/ $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$	Intercept	74.26	5.20	1.58E-13	0.912
	CaO_2 Dozaj	-835.91	55.81	5.43E-14	
	Klorür	0.023	0.0042	9.82E-06	
	Fosfat	0.028	0.0042	4.97E-07	
	Sülfat	0.017	0.0042	0.000513	
	Sıcaklık	-1.27	0.22	6.28E-06	

4.10. CaO₂ Tabanlı Oksidasyon Proseslerinin Yeniden Kullanım Potansiyeli

İleri oksidasyon proseslerinde oksidanın yeniden kullanım potansiyeli işletme maliyetleri açısından önemlidir. Boya oksidasyon potansiyelleri Direct-CaO₂ (1,0 g CaO₂, pH=10, T= 20°C), UV/CaO₂ (1,0 g CaO₂, pH=10, T= 20°C), Fe²⁺/CaO₂ (0. 25 g CaO₂, pH=2,5, Fe²⁺/CaO₂ =0,4, T= 20°C) ve UV/Fe²⁺/CaO₂ (0,0625 g CaO₂, pH=2,5, Fe²⁺/CaO₂ =0,4, T= 20°C) prosesleri olmak üzere dört döngüde gerçekleştirilmiştir. CaO₂ ve UV/CaO₂ proseslerinde pH değeri 10 olduğu için CaO₂ çözünmemiş haldedir. Bu proseslerin yeniden kullanım deneylerinde, CaO₂ her döngüden önce santrifüj edilerek sıvı fazdan ayrılmış ve yeni boya çözeltisine eklenmiştir. Fe²⁺/CaO₂ ve UV/Fe²⁺/CaO₂ proseslerinde CaO₂ çözünmüş formdaydı ve her döngüden önce uygun miktarda boya çözeltisi eklendi. CaO₂ prosesinde RB222 giderim verimi ilk döngüde 120 dakika sonunda %79,8 iken ikinci döngüde %64 gibi kabul edilebilir bir seviyeye düşmüştür. Ancak üçüncü ve dördüncü döngüde boya giderim verimleri sırasıyla %43,4 ve %24,4 olmuştur (Şekil 4.23. A). CaO₂, katalitik bir etki olmaksızın 2. döngüden sonra RB222 için tatmin edici bir potansiyel göstermemiştir. Ancak bu durum daha düşük konsantrasyonlarda boya içeren atıksularda farklı olabilir. UV/CaO₂ prosesinde ilk döngüde 120 dakika sonunda RB222'nin giderim verimi %90,4 iken, ikinci ve üçüncü döngülerde giderim verimleri sırasıyla %83,4 ve %65,4 olarak hesaplanmıştır. Dördüncü döngüde ise giderim verimi %43,4'e düşmüştür. CaO₂ UV ile desteklenirse, belirtilen deneysel koşullar için üç döngü sonunda tatmin edici bir oksidasyon potansiyeli gösterir. (Şekil 4.23. B).

Fe²⁺/CaO₂ prosesinde, ilk döngüde 20 dakika sonra tam renk giderimi sağlanırken, üçüncü ve dördüncü döngülerde sırasıyla yaklaşık 30 ve 60 dakika içinde tam renk giderimi sağlanmıştır. Dördüncü döngüde maksimum renk giderimi %85,4 olmuştur. (Şekil 4.23. C). UV/Fe²⁺/CaO₂ prosesi ilk üç döngüde %100 renk giderimi sağlamıştır, ancak gerekli süre ilk döngüde 10 dakika ve üçüncü döngüde 25 dakika olmuştur. Ayrıca dördüncü döngüde 60 dakika sonunda %96 giderim verimi elde edilmiştir. UV/Fe²⁺/CaO₂ prosesi tüm döngülerde çok yüksek oksidasyon performansı göstermiştir. . (Şekil 4.23. D).



Şekil 4.23. CaO_2 (A), UV/ CaO_2 (B), $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ (C) ve UV/ $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ 'nin (D) yeniden kullanımı

Günümüzde RB222'nin kimyasal oksidasyon yöntemleriyle ortadan kaldırılmasına ilişkin araştırmalar sınırlıdır. Mevcut literatürün kapsamlı bir incelemesi, Çizelge 4.4'te sunulan RB222 oksidasyon koşulları ile çalışmaların ayrıntılı analizlerini ortaya koymaktadır. Başlangıç boya konsantrasyonu, oksidan dozajı, katalitik faktörler, sıcaklık ve pH dahil olmak üzere çeşitli parametreler oksidasyon süreçlerinde etkili faktörler olarak tanımlanmıştır (Adeel vd., 2024; Li vd., 2024; Nguyen vd., 2024; Nuñez vd., 2024). Özellikle, başlangıçtaki boyar madde, oksidan ve katalizör konsantrasyonları oksidasyon verimliliğinin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Optimum sonuçlar için, etkili bir oksidasyon prosesi, minimum oksidan ve katalizör kullanarak nispeten yüksek bir konsantrasyonda boyanın önemli ölçüde mineralizasyonunu sağlamalıdır. Ayrıca, oksidasyon süresi reaktör boyutlarını ve arıtma sürelerini doğrudan etkilediği ve dolayısıyla pratik uygulamalardaki maliyetleri etkilediği için kritik öneme sahiptir. Oksidan ve katalizörün güvenliğinin sağlanması, yaşam ortamlarında kullanımları için çok önemlidir. Maliyet etkinliği, büyük ölçekli uygulamalar için oksidasyon

proseslerinin uygulanabilirliğini belirlemede bir diğer önemli faktördür. Tüm bu beklentileri tamamen karşılamak pratik olmayabilir

Ekolojik sağlığı ön planda tutarak oksidasyon süreçlerinin çevre dostu niteliği kilit bir özellik olmaya devam etmektedir. Shokoohi ve arkadaşları (2023) katalizör olarak 0,75 g/L peroksimonosülfat (PMS) ve 0,15 g/L Mn_3O_4 kullanarak pH 5'te 65 mg/L RB222'nin 5 dakika içinde %92 verimle mineralizasyonunu göstermiştir. Bu çalışmada boyar madde konsantrasyonunun nispeten düşük olması dikkat çekicidir. Daha yüksek boyar madde konsantrasyonlarının daha uzun reaksiyon süreleri veya daha yüksek kimyasal dozajlar gerektirebileceği tahmin edilmektedir. Bununla birlikte, bir metal oksit katalizörü olan Mn_3O_4 'ün canlı organizmalar üzerindeki potansiyel toksik etkilerini kabul etmek önemlidir. Çalışmalar, Mn_3O_4 nanopartiküllerine maruz kalan sıçan adrenal medüller feokromositoma hücre hatlarında hücre sağkalımı ve hasarı üzerinde olumsuz etkiler olduğunu göstermiştir. Önceki araştırmalar, Mn bazlı nanopartikülleri (MNM'ler) erkek sıçanlarda sperm sayısının azalması ve DNA hasarının artmasının yanı sıra dişi sıçanların üreme sistemleri üzerindeki etkilerle ilişkilendirmiştir. Ayrıca, her iki tür Mn_3O_4 nanopartikülünün de membran sistemlerinde hasara neden olduğu bildirilmiştir (Zhu ve ark., 2024)

Fardood ve ark. (2022), doğal pH koşulları altında, 40 mg/L konsantrasyonda RB222'nin UV katalizi ile 0,8 g/L $MgFe_2O_4@CoCr_2O_4$ manyetik nanokompozit kullanarak 10 dakika içinde %95 oranında bir giderim verimliliği elde etmişlerdir. Bildirilen 10 dakikalık reaksiyon süresi, hızlı ve etkili bir oksidasyonu gösterse de, bu sürenin 30 mg/L RB222 konsantrasyonu için gözlemlendiği dikkate değerdir. İlginç bir şekilde, çalışma aynı bağımsız değişkenler altında konsantrasyon 60 mg/L'ye çıkarıldığında RB222'nin giderim verimliliğinde önemli bir düşüşe, %80'e kadar olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca, manyetik nanokompozit katalizördeki kobaltın, toksik bir element olması, çevresel uyumluluğu konusunda düşünülmesini gerektirmektedir (Chavarriaga ve ark., 2020). Farklı bir yaklaşımda, Dong ve ark. (2011), RB222'nin giderimi için Fenton benzeri bir süreçte, UV desteği ile tamamlanan, aljinat ile kapsüllenmiş Fe^{3+} kullanmışlardır. 68 mg/L başlangıç konsantrasyonunda RB222 için pH 4,0'da 60 dakika boyunca 3,0 mmol/L H_2O_2 kullanarak %90 oranında bir giderim verimliliği elde etmişlerdir. Fe^{3+} demir parçacıklarının aljinat ile kapsüllemesi, nötralizasyondan sonra sıvı fazdan kolay ayrılma avantajını sunmaktadır. Ancak, gerçek dünya uygulamaları için büyük ölçekte aljinat kapsüllemenin sürdürülebilir üretimi konusunda endişeler ortaya çıkabilir. Aljinat bazlı kompozitler üzerine yapılan çoğu çalışma laboratuvar ortamında gerçekleştirilmiştir (Li ve ark., 2024; Wang ve ark., 2024; Raza ve ark., 2024; Alqarni ve ark., 2024).

Aljinat temelli kompozitler arasındaki özellik ve mekanik/termal stabilite değişkenliği, özellikle kontrolsüz ortamlarda gerçek dünya uygulamaları için ölçeklendirme yapılırken kapsamlı testler yapılmasını gerektirmektedir. Örneğin, aljinat bazlı kompozitlerin topraktaki dinamik şişme davranışı, saha koşullarında karşılaşılan toprak fiziksel ve kimyasal

özelliklerindeki dalgalanmalardan etkilenebilir. Ayrıca, ortam toprağı ve su ortamlarındaki uygulamalar düşünüldüğünde, aljinat içinde kapsüllenmiş nanomalzemeler veya metallerle ilişkili potansiyel risklerin değerlendirilmesi zorunludur (Wang ve ark., 2019).

Yaghoubi ve arkadaşları (2020), 20 mg/L RB222 konsantrasyonu için UV ile birlikte 0,8 g/L Al_2O_3/ZrO_2 katalizörü kullanarak 60 dakika sonra %91,40'lık bir giderim verimliliğı bildirmiştir. Al_2O_3 nanomateryalinin atık su arıtma uygulamalarındaki potansiyeline son zamanlarda gösterilen ilgi, öneminin altını çizmektedir (Pan vd., 2024; Miao vd., 2024; Ju vd., 2024; Alhussain vd., 2024). Bununla birlikte, alüminyum oksit nanopartiküllerinden kaynaklanan atıkların sucul ortamlara girmesi, potansiyel olarak sucul ekosistemlere zarar vermesi ve besin zinciri yoluyla insanları etkilemesi ile ilgili endişeler ortaya çıkmaktadır. Literatür raporları, Al_2O_3 'e maruz kalmanın *Gammarus pulex*'te süperoksit dismutaz ve katalaz aktivitelerinde azalma ve 96 saat sonra glutatyon ve tiyobarbitürik asit seviyelerinde artış dahil olmak üzere oksidatif stres tepkilerinde değişikliklere neden olduğunu göstermektedir (Serdar vd., 2024).

Mahanna ve arkadaşları (2020), 0,025 g/L demir temelli katalizörün yanı sıra 0,03 g/L persülfat oksidan ve UV kullanarak pH 3,0'da 20 mg/L RB222'nin 10 dakika içinde tamamen oksidasyonunu gözlemlemiştir. Benzer şekilde, El-monem ve arkadaşları (2024) pH 7'de 21,60 mg/L RB222 için yalnızca UV ve 0,90 g/L persülfat ile 120 dakika boyunca 90°C'lik yüksek bir sıcaklıkta %99,30'luk bir giderim verimliliğı elde etmiştir. Özellikle, her iki çalışmada da nispeten düşük başlangıç boya konsantrasyonları kullanılmıştır, bu da daha yüksek boya konsantrasyonlarına sahip atık suların arıtılması için daha yüksek oksidan/katalizör konsantrasyonlarının veya daha uzun oksidasyon sürelerinin gerekli olabileceğini düşündürmektedir. Persülfat, 2,01 V'luk güçlü bir redoks potansiyeline sahip olup, kirleticileri oksitlemedeki etkinliğı ile ünlüdür ve bu amaçla kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Bununla birlikte, suda yaşayan organizmalar üzerindeki potansiyel toksik etkileri konusunda endişeler vardır. Çalışmalar, persülfatın LC50 değerinin, *C. carpio* balıklarının 96 saatlik maruziyetinin ardından 2,82 mM olduğunu ve bozunma ürünü olan sülfatın toksisitesini aştığını göstermiştir. Ayrıca, persülfatın toksik etkisinin pH ve iletkenlik gibi faktörlerden etkilenebileceğı öne sürülmüştür (Liang ve Wang, 2013). Persülfatın toksik özelliklerinin kapsamlı bir şekilde aydınlatılması için daha fazla araştırma yapılması gerekmektedir. Bu tür çalışmaların bulguları, persülfatın kirletici oksidasyon süreçlerinde kullanıma uygunluğına ilişkin anlayışımızı geliştirebilir.

Çizelge 4.4'te gösterildiğı gibi, RB222 oksidasyon proseslerinde kullanılan çeşitli katalizörler, farklı kompozit malzemelere entegre edilmiş Al, Mn, Zn, Cu, Co ve Cr gibi metallerden oluşmaktadır. Bu metaller farklı mekanizmalar aracılığıyla oksidasyon sürecini kolaylaştırmaktadır. Ancak, bu metalleri içeren kalıntıların sucul ortamlara sızma potansiyeli çok sayıda ekolojik risk oluşturmaktadır. Bu metallerin sucul organizmalar üzerindeki toksik etkilerini değerlendirmek için kapsamlı araştırmalar yapılmıştır (Nalage vd., 2024; Ahmed vd.,

2024; Kumar vd., 2024; Dos Reis vd., 2024; Hussein vd., 2024). Günümüzde, atık su arıtımında bütüncül ve çevre dostu bir yaklaşım benimsenmesine yönelik vurgu giderek artmaktadır. Bu metallerin kompozit yapılar içindeki toksik etkilerini ortaya çıkarmak ve oksidasyon süreçlerini çevre sağlığı açısından değerlendirmek için daha fazla araştırma yapılması çok önemlidir.

Bu çalışmada kullanılan CaO_2 , kararlılığı, güvenliği ve çevre dostu özellikleriyle dikkat çeken sağlam bir oksitleyici olarak öne çıkmaktadır (Dong vd., 2022). Araştırma, herhangi bir aktivatör olmadan Doğrudan- CaO_2 , UV/ CaO_2 , $\text{Fe}^{+2}/\text{CaO}_2$ ve UV/ $\text{Fe}^{+2}/\text{CaO}_2$ prosesleri yoluyla RB222 giderimi için en uygun koşulları belirlemeyi amaçlamıştır. Tüm oksidasyon yöntemlerinde olduğu gibi, bu proseslerin her biri farklı avantajlar ve sınırlamalar sunmaktadır. Ancak, arıtılacak suyun özelliklerine, mevcut arıtma tesisinin durumuna ve istenen sonuçlara bağlı olarak, bu proseslerden biri veya birkaçı tercih edilebilir seçenekler olarak ortaya çıkabilir. Direct- CaO_2 prosesinde, 10 g/L CaO_2 kullanılarak pH 10'da 100 mg/L RB222 için 120 dakikalık bir sürede %79,8'lik bir oksidasyon verimliliği elde edilmiştir. Özellikle, 10 g/L CaO_2 konsantrasyonu nispeten yüksektir ve uzatılmış temas süresi uzun arıtma süreleri ve büyük hacimli reaksiyon tankları gerektirmektedir. Bununla birlikte, Doğrudan- CaO_2 prosesinde katalizör tüketimine yol açmayan metal aktivatörlerin bulunmaması önemli bir avantajdır. Ayrıca, proses sonunda çamur oluşmadığından, çamur yönetimine ilişkin endişeler ortadan kalkmakta ve bu da CaO_2 prosesini potansiyel metal kirliliği olmaksızın çevresel açıdan güvenli hale getirmektedir. Yüksek CaO_2 konsantrasyonlarına ve uzun temas sürelerine olan ihtiyacın değerlendirilmesi mevcut tesisin durumuna, ham atık suyun özelliklerine ve arıtma hedeflerine dayanmalıdır. Bu çalışmada, RB222 konsantrasyonu 100 mg/L olarak belirlenmiştir ve Kiran ve diğerleri (2013) hariç Çizelge 4.4'teki çoğu değerden önemli ölçüde daha yüksektir. Daha düşük boya konsantrasyonları muhtemelen CaO_2 dozaj gereksinimini azaltacaktır ve büyük hacimli oksidasyon tankları ile donatılmış tesislerde, uzatılmış temas süresi artık bir kısıtlama olmayabilir. Ayrıca, Doğrudan- CaO_2 prosesinin önemli bir avantajı çamur oluşumunun olmamasıdır. Bu prosesin yeni bir tesiste benimsenmesi, çamur bertarafına yatırım yapma ihtiyacını ortadan kaldırarak proses yönetimini basitleştirecek ve potansiyel olarak önemli maliyet tasarrufları sağlayacaktır. Ayrıca, CaO_2 sistemi çamur işleme için gerekli altyapıya sahip olmayan mevcut tesisler için de avantajlı olabilir.

UV/ CaO_2 sisteminde CaO_2 prosesi ile aynı CaO_2 dozajı ve pH değeri kullanılmıştır. Dikkat çekici bir şekilde, Doğrudan- CaO_2 prosesi 100 mg/L RB222 için 120 dakika içinde %79,80'lik bir giderim verimliliği elde ederken, UV destekli proses 120 dakikalık bir zaman diliminde %90,40'lık daha yüksek bir giderim verimliliği elde etmiştir. Bununla birlikte, UV desteğinin getirdiği iyileştirmelere rağmen, herhangi bir metal aktivatörü olmadan sadece UV desteği ile giderim sürecindeki fark tatmin edici görünmemektedir. UV desteği gerçekten de RB222 oksidasyonunu geliştirmiş olsa da, UV/ CaO_2 sürecindeki UV ekipmanı için ilgili yatırım ve işletme maliyetleri önemli sınırlamalar oluşturabilir. Bununla birlikte, UV/ CaO_2 prosesi,

özellikle tesis ve atık su arıtma ihtiyaçları yenilenebilir kaynaklardan enerji gereksinimlerini karşılayan Doğrudan-CaO₂ prosesinde açıklananlarla uyumluysa, halihazırda UV sistemleriyle donatılmış işletmeler için bir değerlendirme konusu olmaya devam etmektedir. Mevcut altyapıdan yararlanmak, UV yatırımı ve işletme maliyetleri ile ilgili bazı zorlukların hafifletilmesine yardımcı olacaktır.

CaO₂'nin Fe²⁺ ile katalizlenmesi, yalnızca CaO₂ veya UV/CaO₂ içeren süreçlere kıyasla RB222 oksidasyon verimliliğinde dikkate değer bir artış göstermiştir. CaO₂ tarafından salınan H₂O₂ ile Fe²⁺ arasındaki reaksiyon, daha güçlü •OH radikallerini daha kısa bir zaman diliminde oluşturur (Xue ve ark., 2018). Özellikle, pH 2.50'de, 40 dakikalık bir reaksiyon sonunda, 1,25 g/L CaO₂ dozu ve 0.50 g/L Fe²⁺ konsantrasyonu ile 100 mg/L RB222 için %100'lük bir giderim verimliliği elde edilmiştir. Sabit bir Fe²⁺/CaO₂ oranı korunarak CaO₂ konsantrasyonu 2,50 g/L'ye çıkarıldığında, tam renk giderimi için gereken süre 20 dakikaya düşmüştür. Özellikle, H₂O₂'nin Fe²⁺ ile reaksiyonu pH'dan güçlü bir şekilde etkilenmekte olup, asidik pH değerlerinde etkili •OH radikali salınımı gerçekleşmektedir (Çalık ve Çiftçi, 2022).

Fenton ve Fenton-Benzeri oksidasyon süreçlerini takiben, işlenmiş atık suyun deşarj edilmeden önce nötralize edilmesi gerekmekte, bu süreç sırasında demir içeren çamur oluşumuna yol açmaktadır (Wang ve ark., 2022b). Bu nedenle, bu süreçlerde gereken Fe⁺² ve oksitleyici konsantrasyonlarının optimizasyonu, demir çamuru yönetiminin kritik bir adımını oluşturmaktadır. Kiran ve ark. (2023), UV/Fe⁺²/H₂O₂ sürecinde 1.95 g/L Fe⁺² konsantrasyonu ile 50 dakikalık bir reaksiyon sonrasında %90'lık bir giderim verimliliği elde ettiklerini bildirmiştir (Çizelge 4.4). Buna karşılık, mevcut çalışmada, UV yardımı olmaksızın 0,50 g/L Fe⁺² konsantrasyonu ile daha yüksek bir giderim verimliliği daha kısa sürede sağlanmıştır. H₂O₂'nin CaO₂ ile değiştirilmesinin bu farklılıkta önemli bir rol oynadığı düşünülmektedir, Düşük Fe⁺² konsantrasyonlarında bile etkili olan oksidasyon prosesi, çamur oluşumunun azalmasına ve çamur yönetimiyle ilişkili işletme ve yatırım maliyetlerinin düşmesine yol açabilir. Fe⁺² kullanımı, önemli ölçüde daha düşük CaO₂ dozlarında ve daha kısa reaksiyon sürelerinde daha etkili giderim verimlerine ulaşılmasını sağlar. Bununla birlikte, bu proseste etkili çamur yönetimi zorunlu olmaya devam etmektedir.

Potansiyel avantajlar göz önüne alındığında, şu anda Fenton proseslerini kullanan tesislerde doğrudan H₂O₂ yerine CaO₂ kullanımının değerlendirilmesi, oksidasyon prosesinin geliştirilmesine katkıda bulunabilir.

Bu çalışmada, UV/Fe⁺²/CaO₂ prosesi kullanılarak RB222'nin oksidasyonu incelenmiş ve Fe⁺²/CaO₂ prosesine UV desteği eklendiğinde oksidasyon verimliliğinde kayda değer bir artış olduğu ortaya konmuştur. Tek başına Fe⁺²/CaO₂ prosesinde, 100 mg/L RB222'nin tamamen giderilmesi için 1,25 g/L CaO₂, 0,50 g/L Fe⁺² ve 40 dakikalık reaksiyon süresi gerekmiştir. Ancak prosese UV desteği eklendiğinde, sadece 0,625 g/L CaO₂, 0,25 g/L Fe⁺² ve 20 dakikalık bir reaksiyon süresi yeterli olmuştur. UV desteği ile verimlilikteki bu iyileşme, oksidasyon sırasında

oluşan Fe^{3+} 'ün UV reaksiyon döngüsü yoluyla Fe^{2+} 'ye indirgenmesine ve böylece H_2O_2 'den $\bullet OH$ radikallerinin salınımının artmasına bağlanabilir (Papić vd., 2009).

UV ile birlikte Fe^{2+}/CaO_2 prosesinin kullanılmasının kimyasal kullanımını yarı yarıya azaltırken, önemli ölçüde daha kısa zaman dilimlerinde yüksek verimli oksidasyon sağladığı açıktır. Bu, gerçek ölçekli uygulamalar için kimyasal tüketimi açısından potansiyel olarak uygun maliyetli bir senaryoya işaret etmektedir. Ayrıca, daha kısa reaksiyon süresi, daha küçük hacimli reaksiyon tanklarının ve atık suyun daha kısa sürelerde işlenmesine izin vererek işletme maliyetlerini azaltır. Ek olarak, UV kullanımının sağladığı Fe^{2+} konsantrasyonundaki azalma, ortaya çıkan çamurun yönetimi için faydalıdır. Azaltılmış çamur oluşumu sadece çevre kirliliği riskini azaltmakla kalmaz, aynı zamanda çamur işleme üniteleriyle ilişkili yatırım ve işletme maliyetlerini de düşürür.

UV'nin dahil edilmesi ek masraflara yol açabilirken, arıtma oksidasyon performansı ve çamur işlemedeki iyileştirmeler gerektiği gibi dikkate alınmalıdır. Bir tesisin enerji ihtiyacı kısmen güneş panelleri gibi yenilenebilir kaynaklardan karşılanabiliyorsa, UV'nin dahil edilmesi UV ile ilgili giderlerin dengelenmesine yardımcı olabilir. Bu nedenle, UV kullanımıyla ilişkili potansiyel fayda ve maliyetlerin, her tesisin kendine özgü koşulları ve mevcut kaynakları dikkate alınarak kapsamlı bir şekilde değerlendirilmesi gerekmektedir.

Çizelge 4 4. Önceki Çalışmalar Referansı

Süreç	Oxidant Conc.,	Catalyst Conc.,	Dye Conc "	pH	UV	Rem. Effic ., %	Temp ., °C	Time, min.	Referen ce
Peroxymonosulfate (PMS)	PMS, 0.75 g/L	Mn_3O_4 , 0.15 g/L	65 mg/L	5.0	-	92	Amb.	5.0	Shokooh i et al., 2023
$MgFe_2O_4@CoCr_2O_4$ /UV	-	$MgFe_2O_4@CoCr_2O_4$ MNC, 0.8 g/L	30 mg/L	Nat .	UV - Vis .	95	-	10	Fardood et al., 2022
UV/ H_2O_2 /Ferrioxalate	H_2O_2 , 30 mg/L	Ferrioxalate, 30 mg/L	30 mg/L	3.0	UV - Vis .	80	34.5	30	Barkaat et al., 2021
Fe^{3+} -Alginate/ H_2O_2	H_2O_2 , 3mmol/ L	Fe alginate, 8.84 mg/L	68 mg/L	4.0	UV - Vis .	90	25	60	Dong et al., 2011
UV/ Al_2O_3/ZrO_2	-	Al_2O_3/ZrO_2 0.8 g/L	20 mg/L	-	UV - Vis .	91.4	-	60	Yaghoub i et al., 2020
UV/ ZnO	-	ZnO, 2.25 g/L	50 mg/L	5.5	UV ligh t	>90	20	30	Gouvea et al., 2020
$MnO_x@PVDF/MWCNT$ s TLNMs	-	$MnO_x@PVDF/MWC$ NTs TLNMs, 1.0 g/L	68 mg/L	-	Sun ligh t	68.70	-	30	Li et al., 2019
UV/Persulfate	Persulfat e	R/Fe-CAC, 0.025 g/L	20 mg/L	3.0	UV -	100	Room Temp.	10	Mahanna , and El-

	0.03 g/L				Vis				Bendary, 2022
UV/ Co _{1-x} Zn _x Fe ₂ O ₄ / PANI	-	Co _{1-x} Zn _x Fe ₂ O ₄ / PANI, 1.5 g/L	30 mg/L	7.0	UV - Vis	>99	25	7.0	Bashar et al., 2023
UV/Periodate/GO/MgO	Periodate, 1.5 mM	GO/MgO, 0.3 g/L	6.4 mg/L	7.0	UV - Vis	97.30	-	120	Mohamed et al., 2024
UV/Persulfate	Persulfate, 0.9 g/L	-	21.60 mg/L	7.0	UV - Vis	99.30	90	120	El-monem et al., 2024
UV/Cu _{0.25} Zn _{0.75} Fe ₂ O ₄ MNPs	-	Cu _{0.25} Zn _{0.75} Fe ₂ O ₄ MNPs, 0.8 g/L	20 mg/L	-	UV - Vis	94	Room Temp	45	Kiani et al., 2022
UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ , 0.01 M	Fe ²⁺ , 1.95 g/L	100 mg/L	3.50	UV - Vis	90.12	50	50	Kiran et al., 2013
Direct-CaO₂	CaO₂, 10 g/L	-	100 mg/L	10	-	79.80	120	20	This study
UV/CaO₂	CaO₂, 10 g/L	-	100 mg/L	10	-	90.40	120	20	This study
Fe²⁺/CaO₂	CaO₂, 1.25 g/L	Fe²⁺, 0.50 g/L	100 mg/L	2.50	-	100	40	20	This study
UV/ Fe²⁺/CaO₂	CaO₂, 0.625 g/L	Fe²⁺, 0.25 g/L	100 mg/L	2.50	UV -C	100	10	20	This study

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1 Sonuç

Bu çalışmada, RB222 tekstil boyasının sulu çözeltiden oksidasyon yoluyla giderilmesi için CaO_2 , UV/CaO_2 , $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ ve $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ süreçlerinin potansiyeli araştırılmıştır. CaO_2 süreci için optimum pH değeri 10 olarak belirlenmiş ve 100 mg/L RB222 için 120 dakika sonra %79,80 oksidasyon verimliliğine ulaşılmıştır. UV ışınları ile katalizlenen UV/CaO_2 sürecinde, 100 mg/L RB222'nin giderim verimliliği optimal koşullar altında 120 dakika sonra %90,40 olarak hesaplanmıştır. $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ sürecinde, Fe^{2+} 'nin katalitik etkisi, düşük CaO_2 dozlarında ve kısa reaksiyon sürelerinde RB222 için yüksek giderim verimliliği sağlamıştır. $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ süreci ile, optimal koşullar altında (pH=2,50, $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2=0.40$, $\text{CaO}_2= 1.25$ g/L) 100 mg/L RB222 için %100 oksidasyon verimliliğine 40 dakika içinde ulaşılmıştır. Test edilen süreçler arasında, $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ süreci en etkili renk giderimini sergilemiştir. Bu sürecin optimal koşulları altında (pH=2,50, $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2=0.40$, $\text{CaO}_2= 0,625$ g/L), reaksiyon süresinin 10 dakika sonunda tam renk giderimi sağlanmıştır. Termodinamik çalışmalar, tüm süreçler için endotermik bir doğa ortaya koymuştur. Bağımsız değişkenlerin renk giderimi üzerindeki etkilerini anlamak için her süreç için Çoklu Lineer Regresyon (MLR) modelleri geliştirilmiştir. MLR analizine göre, tüm süreçler için bağımsız değişkenler arasında en güçlü etkiye sahip değişkenin CaO_2 dozu olduğu bulunmuştur. CaO_2 , çevre dostu ve güçlü bir oksitleyicidir. CaO_2 tabanlı oksidasyon süreçlerinin renk giderimi için yüksek bir potansiyele sahip olduğuna inanılmaktadır ve bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, gerçek ölçekli tesislerde çevre dostu yöntemler kullanılarak boyar madde oksidasyon uygulamaları için önemli bilgiler sağlayacaktır.

5.2. Öneriler

RB222 tekstil boyasının oksidasyon prosesleri yoluyla sulu çözeltiden giderilmesi üzerine yaptığımız çalışmanın bulgularına dayanarak, daha ileri araştırmalar için bazı öneriler aşağıda verilmiştir.

1. Farklı Boya Giderimlerinin Araştırılması: Daha ileri araştırmalar, farklı boya türleri için renk giderme işleminde CaO_2 etkinliğini inceleyerek çeşitli boya maddelerini içerecek şekilde genişletilmelidir. Bu, CaO_2 'nin daha geniş bir tekstil boyası yelpazesinde oksitleyici bir ajan olarak çok yönlülüğünü ve etkinliğini belirlemeye yardımcı sağlayacaktır.
2. Kombine Proseslerin Araştırılması: Boya giderme verimliliğini daha da artırmak için UV/CaO_2 , $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ ve $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ gibi farklı oksidasyon proseslerini diğer gelişmiş oksidasyon prosesleri veya adsorpsiyon teknikleriyle birleştirme

potansiyeli araştırılabilir. farklı prosesler arasındaki sinerjik etkiler, performansın artmasını ve arıtma sürelerinin kısalmasını sağlayabilir

3. Yükseltme ve Tekno-ekonomik Analiz: Gerçek boya atık su arıtma uygulamaları için fizibilitelerini ve pratik uygulanabilirliklerini değerlendirmek üzere optimize edilmiş oksidasyon proseslerini laboratuvar ölçeğinden pilot veya tam ölçekli sistemlere ölçeklendirin. Bu proseslerin endüstriyel ölçekte uygulanmasının maliyet etkinliğini değerlendirmek için sermaye yatırımı, işletme giderleri ve atık bertarafı ve çevresel uyum maliyetlerindeki potansiyel tasarrufları dikkate alarak tekno-ekonomik analizler gerçekleştirilebilir



KAYNAKLAR

- Adeel M, Granata V, Carapella G, Rizzo L (2024) Effect of microplastics on urban wastewater disinfection and impact on effluent reuse: Sunlight/H₂O₂ vs solar photo-Fenton at neutral pH. *J Hazard Mater* 465:133102. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.133102>
- Afridi SK, Umar K, Parveen T, Razali MR (2023) 16 - Nanocomposites in the degradation of organic pollutants. Nanocomposites in the degradation of organic pollutants. In *Nanocomposites-Advanced Materials for Energy and Environmental Aspects* Woodhead Publishing 321-347. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99704-1.00009-6>
- Ahmed SA, Rhouma NR, Younis EM, Abdelwarith AA, Bazeed SM, Elshopakey GE, ... & ElHady, M. (2024). Immunosuppression, growth retardation, and transcriptomic profile alterations induced by chronic copper toxicity in *Clarias gariepinus*: The ameliorative effect of zinc oxide nanoparticles. *Aquac Rep*, 35, 102029. <https://doi.org/10.1016/j.aqrep.2024.102029>
- Albahnasawi A, Yüksel E, Gürbulak E, Duyum F (2020) Fate of aromatic amines through decolorization of real textile wastewater under anoxic-aerobic membrane bioreactor. *J Environ Chem Eng* 8(5):104226. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104226>
- Alhussain H, Ferjani H, Oyewo OA, Makgato S, Onwudiwe DC (2024) Photocatalytic degradation of methyl orange using CuO/Al₂O₃ nanocomposite obtained by microwave-assisted thermal decomposition route. *Inorg Chem Commun* 112272. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112272>
- Alqarni LS, Algethami JS, Billah REK, Alorabi AQ, Alnaam YA, Algethami FK, Bahsis L, Jawad AH, Wasilewska M, López-Maldonado EA (2024) A novel chitosan-alginate@Fe/Mn mixed oxide nanocomposite for highly efficient removal of Cr (VI) from wastewater: Experiment and adsorption mechanism. *Int J Biol Macromol* 129989. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.129989>
- Amin MSA, Mozumder MSI, Stüber F, Giralt J, Fortuny A, Fabregat A, Font J (2023) Biofilm model development and process analysis of anaerobic bio-digestion of azo dyes. *Environ Technol Innov* 29:102962. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102962>
- Babuponnusami A, Muthukumar K (2014) A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *J Environ Chem Eng* 2(1):557-572. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>
- Barkaat S, Zuber M, Zia KM, Noreen A, Tabasum S (2021) UV/H₂O₂/Ferrioxalate Based Integrated Approach to Decolorize and Mineralize Reactive Blue Dye:

- Optimization Through Response Surface Methodology. *Z Phys Chem* 235(5):525-547. <https://doi.org/10.1515/zpch-2019-1388>
- Bello MM, Raman AAA, Asghar A (2019) A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment. *Process Saf Environ* 126:119-140. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.03.028>
- Bouasla C, Ismail F, Samar MEH (2012) Effects of operator parameters, anions and cations on the degradation of AY99 in an aqueous solution using Fenton's reagent. Optimization and kinetics study. *Int J Ind Chem* 3:1-11. <https://doi.org/10.1186/2228-5547-3-15>
- Bouasla C, Samar MEH, Ismail F (2010) Degradation of methyl violet 6B dye by the Fenton process. *Desalination* 254(1-3):35-41. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.12.017>
- Chavarriaga E, Lopera A, Bergmann C, Alarcón J (2020) Effect of the substitution of Co^{2+} by Mg^{2+} on the color of the CoCr_2O_4 ceramic pigment synthesized by solution combustion. *Bol Soc Esp Ceram V* 59(4):176-184. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2019.11.001>
- Chen F, Ren W, Liu X, Zhao Y, Guo Q, Lin C, O M, Ouyang, W (2023) Synergistic removal of organic and inorganic composite pollutants from water by zero-valent iron activated calcium peroxide. *Chem Eng J* 476:146919. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146919>
- Cheng X, Liang L, Ye J, Li N, Yan B, Chen G (2023) Influence and mechanism of water matrices on H_2O_2 -based Fenton-like oxidation processes: A review. *Sci Total Environ* 164086. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164086>
- Cüce H, Aydın Temel F (2023) Efficient Removal Performance of COD in Real Laundry Wastewater via Conventional and Photo-Fenton Degradation Systems: A Comparative Study on Oxidants and Operating Time by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$. *Arab J Sci Eng* 48:15823-15835. <https://doi.org/10.1007/s13369-023-07652-9>
- Çalık Ç, Çifçi Dİ (2022) Comparison of kinetics and costs of Fenton and photo-Fenton processes used for the treatment of a textile industry wastewater. *J Environ Manage* 304:114234. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114234>
- Dat ND, Huynh QS, Tran KAT, Nguyen ML (2023) Performance of heterogeneous Fenton catalyst from solid wastes for removal of emerging contaminant in water: A potential approach to circular economy. *Results Eng* 18:101086. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101086>
- Deng F, Olvera-Vargas H, Zhou M, Qiu S, Sirés I, Brillas E (2023) Critical Review on the Mechanisms of Fe^{2+} Regeneration in the Electro-Fenton Process: Fundamentals and Boosting Strategies. *Chem Rev* 123(8): 4635-4662. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00684>

- Devi LG, Munikrishnappa C, Nagaraj B, Rajashekhar KE (2013) Effect of chloride and sulfate ions on the advanced photo Fenton and modified photo Fenton degradation process of Alizarin Red S. *J Mol Catal A-Chem* 374:125-131. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.03.023>
- Dong CD, Cheng JW, Chen CW, Huang CP, Hung CM (2023) Activation of calcium peroxide by nitrogen and sulfur co-doped metal-free lignin biochar for enhancing the removal of emerging organic contaminants from waste activated sludge. *Bioresource Technol* 374:128768. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.128768>
- Dong N, Ge L, Chen P, Wang W, Tan F, Wang X, Qiao X, Wong PK (2022) Non-radical activation of CaO₂ nanoparticles by MgNCN/MgO composites for efficient remediation of organic and heavy metal-contaminated wastewater. *Sep Purif Technol* 285:120334. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120334>
- Dong Y, Dong W, Cao Y, Han Z, Ding Z (2011) Preparation and catalytic activity of Fe alginate gel beads for oxidative degradation of azo dyes under visible light irradiation. *Catal Today* 175(1):346-355. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.03.035>
- Dos Reis LL, de Abreu CB, Gebara RC, Rocha GS, Longo E, Mansano ADS, Melão MDGG (2024) Isolated and combined effects of cobalt and nickel on the microalga *Raphidocelis subcapitata*. *Ecotoxicology* 33(1):104-118. <https://doi.org/10.1007/s10646-024-02728-0>
- El-monem HA, Mahanna H, El-Halwany M, Samy M (2024) Photo-thermal activation of persulfate for the efficient degradation of synthetic and real industrial wastewaters: System optimization and cost estimation. *Environ Sci Pollut Res Int* 16:24153-24162. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-32728-w>
- Ensing B, Buda F, Baerends EJ (2003) Fenton-like chemistry in water: oxidation catalysis by Fe (III) and H₂O₂. *J Phys Chem A* 107(30):5722-5731. <https://doi.org/10.1021/jp0267149>
- Erkurt FE, Mert A (2023) Eco-friendly oxidation of a reactive textile dye by CaO₂: effects of specific independent parameters. *Environ Technol* 44(21):3294-3315. <https://doi.org/10.1080/09593330.2023.2229943>
- Fardood ST, Moradnia F, Forootan R, Abbassi R, Jalalifar S, Ramazani A, Sillanpää M (2022) Facile green synthesis, characterization and visible light photocatalytic activity of MgFe₂O₄@ CoCr₂O₄ magnetic nanocomposite. *J Photoch Photobio A* 423:113621. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113621>
- Gholami F, Shavandi M, Dastgheib SMM, Amoozegar MA (2018) Naphthalene remediation from groundwater by calcium peroxide (CaO₂) nanoparticles in permeable reactive barrier (PRB). *Chemosphere* 212:105-113. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.08.056>

- Giwa ARA, Bello IA, Olabintan AB, Bello OS, Saleh TA (2020) Kinetic and thermodynamic studies of fenton oxidative decolorization of methylene blue. *Heliyon* 6(8):e04454. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04454>
- Gouvea CA, Wypych F, Moraes SG, Duran N, Nagata N, Peralta-Zamora P (2000) Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution. *Chemosphere* 40(4):433-440. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00313-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00313-6)
- Hadadi A, Imessaoudene A, Bollinger JC, Bouzaza A, Amrane A, Tahraoui H, Mouni L (2023) Aleppo pine seeds (*Pinus halepensis* Mill.) as a promising novel green coagulant for the removal of Congo red dye: Optimization via machine learning algorithm. *J Environ Manage* 331:117286. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117286>
- Hamed MM, Rizk HE, Ahmed IM (2018) Adsorption behavior of zirconium and molybdenum from nitric acid medium using low-cost adsorbent. *J Mol Liq* 249:361-370. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.049>
- Hashemian S (2013) Fenton-like oxidation of Malachite green solutions: kinetic and thermodynamic study. *J Chem* 809318. <https://doi.org/10.1155/2013/809318>
- He Y, Huang Y, Wang Q, Pan X (2023) Controlling waste by waste: a modified landfill leachate coagulation sludge activated peroxymonosulfate process achieves complete BPA degradation. *Environ Technol* 44(7):1027-1034. <https://doi.org/10.1080/09593330.2021.1992511>
- Hou Z, Wang W, Dong N, Chen P, Ge L, Tan F, Wang X, Qiao x, Wong PK (2023) A dual-oxidant advanced oxidation process system containing CaO₂ and peroxymonosulfate for organic pollutant degradation: High adaptability and synergistic effect. *Sep Purif Technol* 308:122909. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122909>
- Hussein MA, Morgan SE, Mahmoud AF, El-Ghareeb WR (2024) Risk assessment of some toxic metals in canned fish products retailed in Mansoura, Egypt. *Open Vet J* 14(1):266-273. <https://doi.org/10.5455/OVJ.2024.v14.i1.23>
- Iqbal A, Yusaf A, Usman M, Hussain Bokhari T, Mansha A (2023) Insight into the degradation of different classes of dyes by advanced oxidation processes; a detailed review. *Int J Environ An Ch* 857(2):159172 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159172>
- Jiang C, Pang S, Ouyang F, Ma J, Jiang J (2010) A new insight into Fenton and Fenton-like processes for water treatment. *J Hazard Mater* 174(1-3):813-817. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.125>
- Jorge N, Teixeira AR, Fernandes JR, Oliveira I, Lucas MS, Peres JA (2023) Degradation of agro-industrial wastewater model compound by UV-A-Fenton process: batch vs.

- continuous mode. *Int J Environ Res Public Health* 20(2):1276.
<https://doi.org/10.3390/ijerph20021276>
- Joseph PD, Allen-Vercoe E (2023) Reductive metabolism of azo dyes and drugs: Toxicological implications. *Food Chem Toxicol* 113932.
<https://doi.org/10.1016/j.fct.2023.113932>
- Ju Z, Xu J, Zhang J, Kong J, Shen M (2024) Evaluation of the Adsorptive Performance of Rambutan-shaped γ -Al₂O₃ Micro-nanostructure against Wastewater Containing the Azo Dye: Methyl Orange. *Curr Nanosci* 20(3):399-408.
<https://doi.org/10.2174/1573413719666230418100828>
- Kavian N, Asadollahfardi G, Hasanbeigi A, Delnavaz M, Samadi A (2024) Degradation of phenol in wastewater through an integrated dielectric barrier discharge and Fenton/photo-Fenton process. *Ecotox Environ Safe* 271:115937.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2024.115937>
- Kıranşan M (2023) An Overview of Applications of the Electro-Fenton (e-/H₂O₂/Fe²⁺) Oxidation Processes: Degradation of Acid and Basic Dyes in the Industrial Wastewaters. *Russ J Phys Chem A* 97(5):883-893.
<https://doi.org/10.1134/S0036024423050199>
- Kiani MT, Ramazani A, Rahmani S, Taghavi Fardood S (2022) Green synthesis and characterisation of superparamagnetic Cu₀. 25Zn₀. 75Fe₂O₄ nanoparticles and investigation of their photocatalytic activity. *Int J Environ An Ch* 37(4):1-17.
<https://doi.org/10.1002/aoc.7053>
- Kiran S, Ali S, Asgher M (2013) Degradation and mineralization of azo dye reactive blue 222 by sequential photo-Fenton's oxidation followed by aerobic biological treatment using white rot fungi. *Bull Environ Contam Toxicol* 90:208-215.
<https://doi.org/10.1007/s00128-012-0888-0>
- Kulaksız E, Kayan B, Gözmen B, Kalderis D, Oturan N, Oturan MA. (2022) Comparative degradation of 5-fluorouracil in aqueous solution by using H₂O₂-modified subcritical water, photocatalytic oxidation and electro-Fenton processes. *Environmental Research* 204:111898.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111898>
- Kumar SM (2011) Degradation and mineralization, of organic contaminants by Fenton and photo-Fenton processes: review of mechanisms and effects of organic and inorganic additives. *Res J Chem Environ* 15(2):96-112.
- Kumar N, Gismondi E, Reddy KS (2024) Copper and nanocopper toxicity using integrated biomarker response in *Pangasianodon hypophthalmus*. *Environ Toxicol* 39(3):1581-1600. <https://doi.org/10.1002/tox.24058>

- Lawal IM, Soja UB, Hussaini A, Saleh D, Aliyu M, Noor A, Birniwa AH, Jagaba AH (2023) Sequential batch reactors for aerobic and anaerobic dye removal: a mini-review. CSCEE 100547. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100547>
- Li C, He X, Li Q, Lv M, Shen J, Jin L, He D (2023) A photothermal-response oxygen release platform based on a hydrogel for accelerating wound healing. NPG Asia Mater 15(1):3. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1866848/v1>
- Li H, Zhu X, Zhao J, Ling G, Zhang P (2024b) Emerging adsorbents: Applications of sodium alginate/graphene oxide composite materials in wastewater treatment. J Water Proc Engineering 59:105100.
- Li X, Zhang G, Jia Y, Zou W, Zhang G, Pan Y, Zhou M (2024a) Removal of bisphenol A in a heterogeneous Fenton system via biochar synthesized using different Fe precursors: Properties, effects, and mechanisms. Sci Total Environ 912:168855. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.168855>
- Li Z, Kang W, Han Z, Yan J, Cheng B, Liu Y (2019) Hierarchical MnOx@ PVDF/MWCNTs tree-like nanofiber membrane with high catalytic oxidation activity. J Alloy Compd 780:805-815. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.405>
- Liang C, Wang CW (2013) Assessing acute toxicity potential of persulfate ISCO treated water. Chemosphere 93(11):2711-2716. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.08.078>
- Liu B, Jun Y, Zhao C, Zhou C, Zhu T, Shao S (2023a) Using Fe (II)/Fe (VI) activated peracetic acid as pretreatment of ultrafiltration for secondary effluent treatment: Water quality improvement and membrane fouling mitigation. Water Res 244:120533. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.1205334>
- Liu Y, Sheng X, Habib M, Sui Q, Lyu S (2023b) Mechanistic insights into the activation of nano calcium peroxide by pyrite coupled with citric acid for efficient naphthalene degradation: Performance and kinetics. Chem Eng J 475:146032. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146032>
- Lu S, Zhang X, Xue Y (2017) Application of calcium peroxide in water and soil treatment: a review. J Hazard Mater 337:163-177. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.04.064>
- Marcinowski PP, Bogacki JP, Naumczyk JH (2014) Cosmetic wastewater treatment using the Fenton, Photo-Fenton and H₂O₂/UV processes. J Environ Sci and Health, Part A 49(13):1531-1541. <https://doi.org/10.1080/10934529.2014.938530>
- Miao F, Cheng T, Wang L, Li K, Bao M, Ma C, Nie K, Liu Y, Jiao W (2024) Treatment of high-salt phenol wastewater by high-gravity technology intensified Co-Mn/γ-Al₂O₃ catalytic ozonation: Treatment efficiency, inhibition and catalytic mechanism. Chem Eng Sci 120019. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2024.120019>

- Ming Z, Kevin DD, Minkyu P, Alec BN, Erica CC, Yongmei L, Shane AS (2019) Attenuation of Pharmaceutically Active Compounds in Aqueous Solution by UV/CaO₂ Process: Influencing Factors, Degradation Mechanism and Pathways. *Water Research* 164: 114922. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.114922>
- Mohamed A, Mahanna H, Samy M (2024) Synergistic effects of photocatalysis-periodate activation system for the degradation of emerging pollutants using GO/MgO nanohybrid. *J Environ Chem Eng* 112248. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112248>
- Mosmeri H, Alaie E, Shavandi M, Dastgheib SMM, Tasharrofi S (2017) Benzene-contaminated groundwater remediation using calcium peroxide nanoparticles: synthesis and process optimization. *Environ Monit Assess* 189:1-14. <https://doi.org/10.1007/s10661-017-6157-2>
- Nachiyar CV, Rakshi AD, Sandhya S, Jebasta NBD, Nellore J (2023) Developments in treatment technologies of dye-containing effluent: A review. *CSCEE* 100339. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100339>
- Nalage RR, Thorat ST, Chandramore K, Reddy KS, & Kumar, N. (2024). Dietary manganese nano-particles improves gene regulation and biochemical attributes for mitigation of lead and ammonia toxicity in fish. *Comp Biochem Physiol C Toxicol Pharmacol* 276:109818. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2023.109818>
- Nour MM, Tony MA, Nabwey HA (2023) Heterogeneous fenton oxidation with natural clay for textile levafix dark blue dye removal from aqueous effluent. *Appl Sci* 13(15):8948. <https://doi.org/10.3390/app13158948>
- Nguyen HT, Truong MT, Doan VD, Nguyen TLH, Hoang VH, Tran VA, Nguyen AT (2024) Constructing a novel Ag₂MoO₄/MIL-101 (Fe)/Ag composite for efficient crystal violet degradation via photo-Fenton-like process. *Chem Eng Sci* 284:119487. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.119487>
- Núñez N, Lima Jr E, Mansilla MV, Goya GF, Gallo-Cordova Á, del Puerto Morales M, Winkler EL (2024) Effect of temperature and copper doping on the heterogeneous fenton-like activity of Cu_xFe_{3-x}O₄ nanoparticles. *Appl Surf Sci* 159655. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.159655>
- Obayomi KS, Lau SY, Danquah MK, Zhang J, Chiong T, Meunier L, Gray SR, Rahman MM (2023) Green synthesis of graphene-oxide based nanocomposites for efficient removal of methylene blue dye from wastewater. *Desalination* 116749. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2023.116749>
- Pan J, Niu XZ, Yang H, Zheng X, Guan B, Wang H (2024) Pilot test of Mn-Fe/Al₂O₃ catalytic ozonation in tertiary wastewater treatment. *J Environ Chem Eng* 12(2):111937. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.111937>

- Papić S, Vujević D, Koprivanac N, Šinko D (2009) Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes. *J Hazard Mater* 164(2-3):1137-1145.
- Rahman MM, Rashaduzzaman M, Zaman MM, Biswas J (2015) Effects of salt on dyeing of cotton fabric with different types of reactive dyes. *GB J Sci Eng* 2(1):53-57.
- Raheb I, Manlla MS (2021) Kinetic and thermodynamic studies of the degradation of methylene blue by photo-Fenton reaction. *Heliyon* 7(6):e07427. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07427>
- Raj S, Singh H, Bhattacharya J (2023) Treatment of textile industry wastewater based on coagulation-flocculation aided sedimentation followed by adsorption: Process studies in an industrial ecology concept. *Sci Total Environ* 857:159464. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159464>
- Ratanatamskul C, Chintitanun S, Masomboon N, Lu MC (2010) Inhibitory effect of inorganic ions on nitrobenzene oxidation by fluidized-bed Fenton process. *J Mol Catal A-Chem* 331(1-2):101-105. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.08.007>
- Rauf N, Tahir SS, Yoon-Seok C, Ullah S, Farooq M (2022) Selective Removal of Reactive Orange 16 via Adsorption onto Activated Alumina, and Its Application to Textile Wastewater. *Int J Environ Res* 16(5):1-10. <https://doi.org/10.1007/s41742-022-00479-6>
- Raza S, Ghasali E, Hayat A, Zhang P, Orooji Y, Lin H (2024) Sodium alginate hydrogel-encapsulated trans-anethole based polymer: Synthesis and applications as an eradicator of metals and dyes from wastewater. *Int J Biol Macromol* 254:127153. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.127153>
- Rosli NA, Ahmad MA, Noh TU (2023) Unleashing the potential of pineapple peel-based activated carbon: Response surface methodology optimization and regeneration for methylene blue and methyl red dyes adsorption. *Inorg chem commun* 155:111041. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111041>
- Sağlam S, Türk FN, Arslanoğlu H (2023) Use and applications of metal-organic frameworks (MOF) in dye adsorption. *J Environ Chem Eng* 110568. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110568>
- Serdar O, Aydın AN, Çimen ICC (2024) Determination of oxidative stress responses caused by aluminum oxide (γ -Al₂O₃ and α -Al₂O₃) nanoparticles in *Gammarus pulex*. *Chemosphere* 352:141193. [10.1016/j.chemosphere.2024.141193](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141193)
- Sharma K, Sudhaik A, Raizada P, Thakur P, Pham XM, Van Le Q, Nguyen VH, Ahmed T, Thakur S, Singh P (2023) Constructing α -Fe₂O₃/g-C₃N₄/SiO₂ S-scheme-based heterostructure for photo-Fenton like degradation of rhodamine B dye in aqueous

- solution. *Environ Sci Pollut Res Int* 30(60):124902-124920. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-24940-3>
- Shokoohi R, Godini K, Latifi Z (2023) Catalytic oxidation of reactive blue 222 dye using peroxymonosulfate activated by Mn₃O₄: Parameter optimization using response surface methodology. *Inorg Chem Commun* 149:110400. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110400>
- Shuchi SB, Suhan MBK, Humayun SB, Haque ME, Islam MS (2021) Heat-activated potassium persulfate treatment of Sudan Black B dye: Degradation kinetic and thermodynamic studies. *J Water Proc engineering* 39:101690. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101690>
- Shuguang L, Xiang Z, Yunfei X (2017) Application of calcium peroxide in water and soil treatment: A review. *J Hazard Mater* 337:163–177. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.04.064>
- Solayman HM, Hossen MA, Abd Aziz A, Yahya NY, Hon LK, Ching SL, Monir MU, Zoh KD (2023) Performance evaluation of dye wastewater treatment technologies: A review. *J Environ Chem Eng* 109610. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109610>
- Sun YM, Feng L, Yang L (2021) Degradation of PCB67 in soil using the heterogenous Fenton process induced by montmorillonite supported nanoscale zero-valent iron. *J Hazard Mater* 406:124305. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124305>
- Thabet RH, Fouad MK, Ali IA, El Sherbiney SA, Tony MA (2023) Magnetite-based nanoparticles as an efficient hybrid heterogeneous adsorption/oxidation process for reactive textile dye removal from wastewater matrix. *Int J Environ An Ch* 103(11):2636-2658. <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1896716>
- Tian F, Wang Y, Guo G, Ding K, Yang F, Wang C, Wang H, Yan M (2023) Meta-genome analysis of a newly enriched azo dyes detoxification halo-thermophilic bacterial consortium. *Environ Res* 237:116828. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116828>
- Tony MA, Mansour SA (2019) Removal of the commercial reactive dye Procion Blue MX-7RX from real textile wastewater using the synthesized Fe₂O₃ nanoparticles at different particle sizes as a source of Fenton's reagent. *Nanoscale Adv* 1(4):1362-1371. <https://doi.org/10.1039/c8na00129d>
- Wang B, Wan Y, Zheng Y, Lee X, Liu T, Yu Z, Huang J, Ok Y, Chen J, Gao B (2019) Alginate-based composites for environmental applications: a critical review. *Crit Rev Env Sci Tec* 49(4):318-356. <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1547621>
- Wang B, Zhao C, Feng Q, Lee X, Zhang X, Wang S, Chen M (2024b) Biochar supported nanoscale zerovalent iron-calcium alginate composite for simultaneous removal of

- Mn (II) and Cr (VI) from wastewater: Sorption performance and mechanisms. *Environ Pollut* 343:123148. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.123148>
- Wang B, Zhao M, Tang S, Zhang Q, Yuan D (2024a) Tungsten disulfide particles driving ferric ions reduction for the enhancement of calcium peroxide fenton-like reaction. *Sep Purif Technol* 330:125381. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125381>
- Wang C, Wei W, Dai X, Ni BJ (2022) Calcium peroxide significantly enhances volatile solids destruction in aerobic sludge digestion through improving sludge biodegradability. *Bioresour Technol* 346:126655. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126655>
- Wang J, Wang S (2021) Effect of inorganic anions on the performance of advanced oxidation processes for degradation of organic contaminants. *Chem Eng J* 411:128392. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128392>
- Wang X, Jing J, Zhou M, Dewil R (2023a) Recent advances in H₂O₂-based advanced oxidation processes for removal of antibiotics from wastewater. *Chinese Chem Lett* 34(3):107621. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2022.06.044>
- Wang Y, Wang S, Li S, Zhen W, Jia X, Jiang X (2023b) Hollow Cavity CaO₂@ polydopamin Nanocomposites for Ph-Responsive Ca²⁺-enhanced Efficient Mild Hyperthermia in The Nir-Ii Region Adv Health Mater 13(5):e2302634. <https://doi.org/10.1002/adhm.202302634>
- Xu H, Guo H, Chai C, Li N, Lin X, Xu W (2022) Anodized graphite felt as an efficient cathode for in-situ hydrogen peroxide production and Electro-Fenton degradation of rhodamine B. *Chemosphere* 286:131936. <https://doi.org/10.1016/j.chemosfer.2021.131936>
- Xu Q, Huang QS, Wei W, Sun J, Dai X, Ni BJ (2020) Improving the treatment of waste activated sludge using calcium peroxide. *Water Res* 187:116440. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116440>
- Xue Y, Sui Q, Brusseu ML, Zhang X, Qiu Z, Lyu S (2018) Insight on the generation of reactive oxygen species in the CaO₂/Fe (II) Fenton system and the hydroxyl radical advancing strategy. *Chem Eng J* 353:657-665. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.124>
- Yaghoubi A, Ramazani A, Taghavi Fardood S (2020) Synthesis of Al₂O₃/ZrO₂ nanocomposite and the study of its effects on photocatalytic degradation of reactive blue 222 and reactive yellow 145 dyes. *ChemistrySelect* 5(32):9966-9973. <https://doi.org/10.1002/slct.202002578>
- Yue P, Hanrui S, Yitong Z, Hamed VM, Mingce L (2018) CaO₂ Based Fenton-Like Reaction at Neutral pH: Accelerated Reduction of Ferric Species and Production of Superoxide Radicals. *Water Res* 145(15):731-740. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.09.020>

- Zhang H, Qin H, Wang X, Pan Y, He P, Wu J, Fan W (2023) Revealing the influence of oxygen-containing functional groups on mercury adsorption via density functional theory and multiple linear regression analysis. *Fuel* 335:127040. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127040>
- Zhang S, Wei Y, Metz J, He S, Alvarez PJ, Long M (2022) Persistent free radicals in biochar enhance superoxide-mediated Fe (III)/Fe (II) cycling and the efficacy of CaO₂ Fenton-like treatment. *J Hazard Mater* 421, 126805. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126805>
- Zhu G, Zhang P, Zhao W, Shakoor N, Sun Y, Wang Q, Li MS, Jiang Y, Tan Z, Rui Y, Lynch, I. (2024) Toxicity of metal-based nanomaterials in different organisms. *Toxin Rev* 1-19. <https://doi.org/10.1080/15569543.2024.2317296>
- Zhu Y, Xie Q, Zhu R, Lv Y, Xi Y, Zhu J, Fan J (2022) Hydrothermal carbons/ferrihydrite heterogeneous Fenton catalysts with low H₂O₂ consumption and the effect of graphitization degrees. *Chemosphere* 287:131933. <https://doi.org/10.1016/j.chemosfer.2021.131933>
- Ashrafivala M., Mousavi SB, Heris SZ, Heidari M, Mohammadpourfard M, Aslani H (2022). Investigation of H₂O₂/UV advanced oxidation process on the removal rate of coliforms from the industrial effluent: A pilot-scale study. *Int J Hydrogen Energy* 47(78):33530-33540. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.231>
- Zheng M, Daniels KD, Park M, Nienhauser AB, Clevenger EC, Li Y, Snyder SA (2019). Attenuation of pharmaceutically active compounds in aqueous solution by UV/CaO₂ process: influencing factors, degradation mechanism and pathways. *Water Res* 164:114922. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.114922>
- Mahanna H, El-Bendary N. (2022). Enhanced catalytic oxidation of reactive dyes by reuse of adsorption residuals as a heterogeneous catalyst with persulfate/UV process. *Int J Environ Sci Tech* 19(11):10945-10956. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03856-4>
- Bashar MA, Molla MTH, Chandra D, Malitha MD, Islam MS, Rahman MS, Ahsan MS (2023). Hydrothermal synthesis of cobalt substitute zinc-ferrite (Co_{1-x}Zn_xFe₂O₄) nanodot, functionalised by polyaniline with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation. *Heliyon* 9(4). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e15381>



ÖZGEÇMİŞ

Abdirahman Khalif ADEM, Etiyopya'da ilkokul, ortaokul ve lise eğitimini tamamladı, 2015 yılında Etiyopya'da Rift Vally üniversitesinde lisans derecesine başladı ve Ağustos 2019'da tamamladı, 2021 güz döneminde Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı. 2019'dan itibaren insani yardım kuruluşları için kamu sağlığı ve güvenliği görevlisi olarak çalışmaya devam etmektedir.

