

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



HİDROTERMAL YÖNTEM İLE POLİMERİK REÇİNE
ÜZERİNE PEROVSKİT KATALİZÖRLERİN KAPLANMASI VE
FOTOKATALİTİK YÖNTEMLE FENOL GİDERİMİ

CENNET KORKMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DOÇ. DR. NEJDET DEĞERMENCİ

EKİM - 2022
KASTAMONU

TEZ ONAYI

CENNET KORKMAZ tarafından hazırlanan “**HİDROTERMAL YÖNTEM İLE POLİMERİK REÇİNE ÜZERİNE PEROVSKİT KATALİZÖRLERİN KAPLANMASI VE FOTOKATALİTİK YÖNTEMLE FENOL GİDERİMİ**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı **03.10.2022** tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman	Doç. Dr. Nejdet DEĞERMENÇİ	
	Kastamonu Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Dr. Öğr. Üyesi Sinan KUL	
	Bayburt Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Dr. Öğr. Üyesi Gökçe Didar DEĞERMENÇİ	
	Kastamonu Üniversitesi	

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

Enstitü Müdürü V.	Doç. Dr. Osman ÇİÇEK	
-------------------	----------------------	-------

TAAHHÜTNAME

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

Cennet KORKMAZ

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HİDROTERMAL YÖNTEM İLE POLİMERİK REÇİNE ÜZERİNE PEROVSKİT KATALİZÖRLERİN KAPLANMASI VE FOTOKATALİTİK YÖNTEMLE FENOL GİDERİMİ

CENNET KORKMAZ

KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

DANIŞMAN: DOÇ. DR. NEJDET DEĞERMENCİ

İleri oksidasyon prosesleri, özellikle yüksek çözünürlükleri ve düşük parçalanabilirlikleri nedeniyle fenol gideriminde etkili bir seçenek olarak kullanılmaktadır. Çalışmanın ilk bölümünde UV tabanlı homojen ileri oksidasyon proseslerinden H_2O_2 , ultraviyole (UV) ışınlama, UV/hidrojen peroksit (UV/H_2O_2) proseslerinin fenol giderim verimine olan etkisi araştırılmıştır. Fenol'ün sadece H_2O_2 ile giderimi amacıyla yapılan deneylerde fenol gideriminin gözlenmediği, sadece UV kullanıldığında ise fenol gideriminin arttığı ve 60 dakika sonunda %52'ye ulaştığı gözlenmiştir. UV/H_2O_2 prosesi ile fenol gideriminin yapıldığı deneylerde ise 60 dakika sonunda %84 fenol giderimi gözlenmiştir. İkinci bölümde ise ticari polimerik reçine yüzeyinde hidrotermal yöntemle üretilen, farklı kütle oranlarında (1-0,75-0,50-0,25-0) bakır kullanılarak $LaFe_xCu_{1-x}O_3$ kompozit katalizörler sentezlenmiştir ve fenol giderimine etkisi araştırılmıştır. 25 mg/L de 0,30 gram katalizör dozajında 60 dakika sonunda en yüksek fenol giderimi %68 ile $LaFeO_3$ kaplı kompozit katalizör kullanılarak elde edilmiştir. Kompozit $LaFeO_3$ 'e ilave edilen bakır miktarının fenol giderimine olumlu bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca fotokatalitik sisteme ($UV/Katalizör$) H_2O_2 ilavesinin fenol giderimine olan etkisini belirlemek amacıyla deneyler yapılmış ve fenol gideriminin %16 arttığı belirlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELE: Fenol giderimi; İleri Oksidasyon Prosesleri; Hidrojen Peroksit; Fotokatalizör

Ekim 2022, 43 Sayfa

ABSTRACT

MSC THESIS

COATING OF PEROVSKITE CATALYSTS ON POLYMERIC RESIN WITH HYDROTHERMAL METHOD AND PHENOL REMOVAL BY PHOTOCATALYTIC METHOD

CENNET KORKMAZ

**KASTAMONU UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
DEPARTMENT OF MECHANICAL ENGINEERING**

SUPERVISOR: ASSOC. PROF. NEJDET DEĞERMENÇİ

Advanced oxidation processes are used as an effective option for phenol removal, especially due to their high solubility and low degradability. In the first part of the study, the effect of UV-based homogeneous advanced oxidation processes H_2O_2 , ultraviolet (UV) irradiation, UV/hydrogen peroxide (UV/ H_2O_2) processes on phenol removal efficiency was investigated. In the experiments carried out for the removal of phenol only with H_2O_2 , it was observed that phenol removal was not observed, and when only UV was used, phenol removal increased and reached 52% at the end of 60 minutes. In the experiments where phenol removal was performed by UV/ H_2O_2 process, 84% phenol removal was observed after 60 minutes. In the second part, $LaFe_xCu_{1-x}O_3$ composite catalysts were synthesized by using different mass ratios (1-0.75-0.50-0.25-0) copper produced by hydrothermal method on the surface of commercial polymeric resin and its effect on phenol removal was investigated. The highest phenol removal was obtained with 68% by using $LaFeO_3$ coated composite catalyst after 60 minutes at a catalyst dosage of 0.30 grams at 25 mg/L. It was determined that the amount of copper added to the composite $LaFeO_3$ did not have a positive effect on phenol removal. In addition, experiments were carried out to determine the effect of H_2O_2 addition to the photocatalytic system (UV/Catalyst) on phenol removal and it was determined that phenol removal increased by 16%.

KEYWORDS: Phenol removal; Advanced Oxidation Processes; Hydrogen Peroxide; Photocatalyst

October 2022, 43 Page

TEŞEKKÜR

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

Laboratuvar çalışmalarımda gerekli cihazlara kullanmama yardımcı olan Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Öğretim Görevlilerine, manevi olarak her zaman yanımda olan arkadaşım Kübra ÇOBANOĞLU'na ve iş arkadaşlarıma teşekkür ederim.

En önemlisi de hayatım boyunca maddi ve manevi olarak her koşulda yanımda ve arkamda olarak hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan canım annem Şehri KORKMAZ ile canım babam Şenol KORKMAZ'a ve son olarak da bana hep destek çıkan kardeşlerime teşekkür ederim.

CENNET KORKMAZ

Kastamonu, 2022

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEZ ONAYI	ii
TAAHHÜTNAME	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
TABLolar DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL KAVRAMLAR.....	3
2.1 Fenol	3
2.1.1 Fenol'ün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	4
2.1.2 Fenolün Kullanım Alanları	5
2.1.3 Fenolün Zararları	7
2.1.3.1 Fenolün insanlara etkisi.....	7
2.1.3.2 Fenolün hayvanlar üzerine etkisi	8
2.1.3.3 Fenolün içme sularında etkisi.....	8
2.2 Fenol Arıtma Yöntemleri	9
2.2.1 İleri Oksidasyon Prosesleri	10
2.2.2 Fotokatalik Giderim Mekanizması	11
2.2.3 Fotokatalitik Aktiviteyi Etkileyen Faktörler.....	14
2.2.3.1 Işık şiddeti ve dalga boyunun etkisi	14
2.2.3.2 Çözelti pH değeri	15
2.2.3.3 Reaksiyon sıcaklığı	15
2.2.3.4 Kirleticinin konsantrasyonu	15
2.2.3.5 Fotokatalizör miktarı	16
2.2.3.6 Fotokatalizörün boyutu ve yapısı	16
2.2.4 Perovskit Fotokatalizörler	16
3. MATERYAL VE METOD	18
3.1 Kullanılan Kimyasallar.....	18
3.1.1 Çözeltilerin Hazırlanması	18
3.2 Sentetik Atıksu	18
3.3 Reçine Destekli Katalizörlerin Hazırlanması	18
3.4 Fenol Kalibrasyon Eğrisinin Hazırlanması	19
3.5 Deneysel Prosedür	21
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	23
4.1 Karakterizasyon Çalışmaları	23
4.1.1 FTIR Analizleri	23
4.1.2 SEM Analizleri	24
4.2 Fenol Giderim Çalışmaları	25
4.2.1 H ₂ O ₂ , UV ve UV/H ₂ O ₂ ile Fenol Giderimi.....	25
4.2.2 UV/H ₂ O ₂ Prosesi ile Fenol Giderimi	27
4.2.3 Fotokatalitik Giderim Çalışmaları	29

4.2.4	Fotokatalitik Giderimde H ₂ O ₂ 'nin Etkisi (UV/H ₂ O ₂ /Katalizör).....	31
4.2.5	UV/H ₂ O ₂ /Katalizör sisteminde pH'ın etkisi	32
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	34
	KAYNAKLAR	36
	ÖZGEÇMİŞ.....	43



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 Fenolün moleküler yapısı ve oda sıcaklığında fiziksel görünümü.....	4
Şekil 2.2 İleri arıtım proseslerinin sınıflandırılması	11
Şekil 2.3 Fotokatalitik mekanizmasının şeması	13
Şekil 3.1 Hidrotermal teflon reaktör	19
Şekil 3.2 Konsantrasyonu belirlenmiş çözeltiler.....	20
Şekil 3.3 Fenol kalibrasyon eğrisi	21
Şekil 3.4 Proses kurulumu	22
Şekil 4.1 Ham reçine ve Cu katkılı LaFeO_3 kaplı reçinelere ait FTIR grafiği.....	23
Şekil 4.2 Ham XAD-4 reçinesine ait SEM görüntüsü	24
Şekil 4.3 LaFeO_3 katalizörüne ait SEM görüntüsü	24
Şekil 4.4 $\text{LaFe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_3$ katalizörüne ait SEM görüntüsü	24
Şekil 4.5 $\text{LaFe}_{0.50}\text{Cu}_{0.50}\text{O}_3$ katalizörüne ait SEM görüntüsü	25
Şekil 4.6 $\text{LaFe}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{O}_3$ katalizörüne ait SEM görüntüsü	25
Şekil 4.7 LaCuO_3 katalizörüne ait SEM görüntüsü	25
Şekil 4.8 Fenol'ün sadece H_2O_2 , sadece UV ve UV/ H_2O_2 ile giderilmesi	27
Şekil 4.9 Fenol giderimi üzerine H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi	28
Şekil 4.10 Fenol giderimi 2.derece kinetik hız sabitleri.....	29
Şekil 4.11 Fotokatalitik fenol giderimi üzerine bakır katkısının etkisi.....	30
Şekil 4.12 Fotokatalitik fenol giderimi üzerine katalizör dozajının etkisi	31
Şekil 4.13 Fotokatalitik giderime H_2O_2 ilavesinin etkisi	32
Şekil 4.14 Fotokatalitik fenol gideriminde farklı pH değerlerinde H_2O_2 'nin etkisi ..	33

TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1 Fenolün bazı özellikleri	5
Tablo 2.3 Fenol türevlerinin kullanım alanları	6
Tablo 2.4 Fenol bileşiklerinin sınır değerleri	9
Tablo 2.5 Atık suların çıkışında fenol konsantrasyonu.....	9



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

mg	: Miligram
L	: Litre
mL	: Mililitre
g	: Gram
nm	: Nanometre
µg	: Mikrogram
%	: Yüzde oranı
°C	: Derece
Cu	: Bakır
Fe	: Demir
La	: Lantanyum
k₁	: İkinci derece hız sabiti

Kısaltmalar

AKM	: Askıda Katım Madde
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
DB	: Değerlik Bandı
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (Fourier Transform Infra Red)
İB	: İletkenlik Bandı
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesi
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LaFeO₃	: Lantanyum Demir Oksit
LFO	: Lantanyum Demir Oksit
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu (scanning electron microscope)
USEPA	: Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
UV	: Ultraviyole
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü

1. GİRİŞ

Yeryüzünde ki tüm canlılar yaşamlarını devam ettirmek için temiz ve yeteri kadar suya ihtiyaç duyarlar. Bu nedenle su, canlı varlıkların yaşamlarını devam ettirmeleri için ihtiyaç duydukları en önemli bileşendir. Dünya genelinde bakıldığında yeryüzünde 1,4 milyon km³ su olduğu görülmektedir. Bu suyun %97,5'ini tuzlu suyun oluşturduğu bilinmektedir. Yapılan araştırmalarda da görüldüğü üzere dünya geneli su dağılımına bakıldığında %2,5'ini tatlı su kaynakları oluşturmaktadır. Fakat bu suyun %1,2'sine ulaşılmaktadır.

Dünya da ve ülkemizde, hızla artan nüfus ve buna bağlı olarak endüstrideki gelişme mevcut su kaynaklarının daha çok kullanılmasını da beraberinde getirmektedir. Kullanıldıktan sonra oluşan atık suyun herhangi bir arıtım gerçekleşmeksizin alıcı ortama bırakılmasını da arttırmıştır. Endüstriyel atıkların ve evlerden gelen kullanılmış suların, yerin üstünde ve altında bulunan içme suyu olarak kullanılabilecek kaynakların da kirlenmesine sebep olmaktadır. Bu durum aynı zamanda doğada gözle görülen kirliliklere, insan sağlığını ve doğada yaşayan diğer canlıların yaşamlarını etkilemektedir (Ganbold, 2005). Aynı zamanda okyanusların, denizlerin ve akarsuların oluşan bu kirlilikleri sonsuza kadar bünyesine alması imkansızdır. Bu sebepten ötürü kullanılan atıksuların çıkış noktasındaki ortam şartlarının gösterdiği özelliğe göre arıtımının mutlaka yapılması gerekmektedir.

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından listelenen en zehirli 129 kimyasal maddeden biri olan fenol pek çok endüstride ham madde ya da ara madde olarak kullanılmaktadır (Güçbilmez ve Ammar, 2021). Sulardan giderilmesi en zor olan kimyasal maddeler içerisinde yer almaktadır (Ganbold, 2005). Sularda ppm (mg/L) mertebesinde olduğunda bile koku ve tat değişikliğine neden olmakta, aynı zamanda kanserojen ve toksik özellikleri nedeniyle (Karakaş, 2021) insan ve canlı yaşamını tehdit etmektedir. Bu yüzden atık sulardan arıtımı son derece önem taşımaktadır (Güçbilmez ve Ammar, 2021).

Fenol türevlerinin atıksulardan giderilmesinde iyon değiştirme, fotokatalitik oksidasyon, distilasyon, adsorpsiyon, kimyasal oksidasyon, çöktürme, membran prosesleri ve biyolojik parçalama gibi yöntem kullanılmaktadır.

Literatürde yapılan çalışmaların çoğunda üretilen fotokatalizörler nano boyutta olduğundan dolayı su ortamında geri kazanılması veya uzaklaştırılması çok zordur. Bu nedenle fotokatalizörün bir destek üzerine immobilizasyonu ile daha kolay geri kazanılan veya katı sıvı ayrımı yapılan malzemelerin üretilmesi amaçlanmıştır. Yapılan bu çalışmada sentetik olarak hazırlanan fenol içeren atıksuyun fotokatalitik giderimi amacıyla ticari bir adsorbentin (Amberlite XAD-4) modifiye edilmesi amaçlanmıştır. Katalizör olarak hidrotermal yöntem ile Amberlite XAD-4 polimerik adsorbent yüzeyine sentezlenen LaFeO_3 ve farklı oranlarda Cu ilave edilerek sentezlenen Cu katkılı LaFeO_3 ($\text{LaCu}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$) kullanılmış olup fenol giderimindeki etkisi araştırılmıştır. Çalışma kapsamında fenol giderimi amacıyla uygulanan arıtım prosesleri sırasıyla UV, UV/ H_2O_2 , fotokatalitik oksidasyon ve fotokatalitik arıtıma H_2O_2 ilavesi ile gerçekleştirilen arıtma prosesleridir.

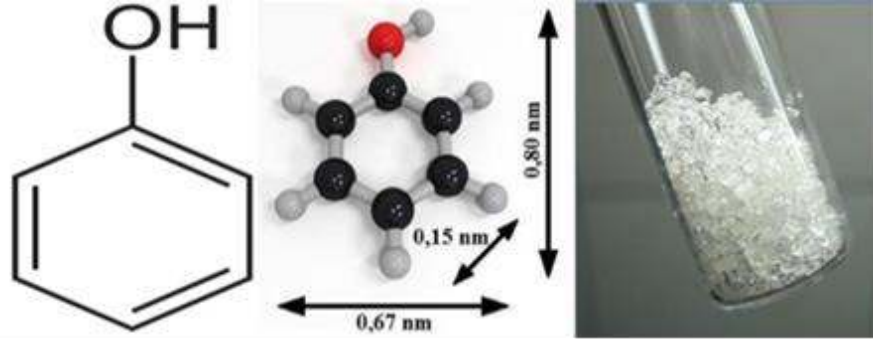
2. KURAMSAL KAVRAMLAR

2.1 Fenol

Fenol bileşiği fenik asit veya karbolik asit olarak da adlandırılır. İlk olarak 1834 yılında Alman kimyager Friedlieb Ferdinand Runge tarafından kömür katranından izole edilmiştir. Fenol üretiminde Birinci Dünya Savaşı'na kadar sadece kömür katranı kullanılmıştır (Kaya, 2018). Basit fenoller maden kömürü katranından elde edilse de günümüzde benzenden sentezlenmektedir (Mustafaoğlu, 2011). Sentetik olarak ilk kez üretilen fenol, benzenin sülfolanması ve sülfonatin hidrolizi sonucu elde edilmiştir (Kaya, 2018).

Fenol, benzenin ya da başka bir aromatik bileşiğin halkasındaki karbon atomlarına bağlanmış bir ya da daha çok hidroksil grubunun varlığıyla nitelenen organik bileşiklerin ortak adıdır. Bununla birlikte, fenollerin en basit üyesi olan monohidroksi benzenin (C_6H_5OH) özel adıdır (Barın, 2006). Benzen molekülünden bir hidrojen çıkarılmasıyla geriye kalan köke (C_6H_5) alkil ismine izafeten “Fenil” ismi verilir (Ucun, 2008). Fenil kökü, alkil kökünün tersine asitleştirici gruptur ve girdiği molekülün asitlik özelliğini artırır. Bu bakımdan fenollerin moleküler yapısında hidroksil grupları bulunmasına rağmen, asitlik özelliği gösterirler (Mustafaoğlu, 2011).

Fenollerin değeri moleküllerindeki hidroksil sayısına bağlıdır (Günay, 2010), yani bir hidroksil varsa 1, iki hidroksil varsa 2 değerlidir. İkili hidroksil grubuna sahip fenollerin kokusu daha hafif olmakla beraber üç veya daha fazla hidroksil grubuna sahip olan fenoller kokusuzdur (Öztürk, 2018). Şekil 2.1’de görüldüğü üzere, fenolün kimyasal yapısı aynı zamanda üç boyutlu moleküler yapısı ve oda sıcaklığında fiziksel görünümü gösterilmiştir (Çakmak, 2013).



Şekil 2.1 Fenolün moleküler yapısı ve oda sıcaklığında fiziksel görünümü

2.1.1 Fenol'ün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Fenol renksiz veya beyazdan hafifçe pembeye çalan renkte, kristal yapıda ve kendine özgü kokusu olan bir bileşiktir ve su molekülleri ile kuvvetli hidrojen bağları yapabildiğinden suda çözünebilirler. Bu hidrojen bağları, fenollerin kaynama noktalarının aynı molekül kütlesine sahip hidrokarbonların kaynama noktalarından daha yüksek olmasına yol açar (Gümüş, 2007).

Fenolün kimyasal özellikleri, hidroksil grubu ile aromatik halkanın birbiri üzerindeki etkileriyle belirlenir. Elektronegatif fenil grubu hidroksil gruba bir miktar asitlik kazandırır. Bu nedenle fenol, kuvvetli bazlar ile reaksiyona girerek fenoksitler, fenolatlar ve fenatları meydana getirir. Bu tuzların birçoğu, özellikle sodyum ve potasyum tuzları suda çözünür ve hepsi karbondioksit ortamında hızlı dekompoze olarak fenolü meydana getirir. Fenoller yapı olarak alkollere benzemesine rağmen, onlardan çok daha kuvvetli asitlerdir (Günay, 2010). Fenol, etil alkolde, eterde ve birkaç polar çözücüde ve ayrıca benzen gibi hidrokarbonlarda çok çözünür. Fenolün erime noktası, saf fenole su eklenmesi ile değişebilir. %6'nın üzerinde su içeren fenol oda sıcaklığında sıvı haldedir, %28 ile %92 arasında su içeren fenol ve fenol içeren su olmak üzere iki değişik sıvı fazdan oluşur (Gümüş, 2007). Suda sınırlı bir çözünürlüğe sahiptir ve zayıf bir asit gibi davranır. Sıvı bir fenol kauçuğa, kaplamalara ve bazı plastik türlerine saldırır. Sıcak sıvı fenol alüminyum, magnezyum, kurşun ve çinko metallerine saldırır (Amoore ve Hautala, 1983). Fenol'ün kimyasal özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir (Kaya, 2018).

Tablo 2.1 Fenolün bazı özellikleri

Kimyasal Formülü	C ₆ H ₆ O / C ₆ H ₅ OH
Molekül Ağırlığı (g/mol)	94,11
Kaynama Noktası (°C)	181,75
Erime Noktası (°C)	40,9
Kaynama Noktası (°C)	181,7
Yoğunluk (g/cm ³)	1,06
Suda Çözünürlük (20 °C’de)	9,3 g Fenol/100 mL H ₂ O
Buhar Basıncı (Pa) (20°C’de)	47
Buharlaştırma ısısı (kal/g)	103,4
Yanma ısısı (kal/g)	779
Erime ısısı (kal/g)	29
Parlama Noktası (°C)	79 (kapalı kap)
Kendiliğinden Tutuşma Sıcaklığı (°C)	715

2.1.2 Fenolün Kullanım Alanları

Fenol, önemli ölçüde artan bir eğilimle, dünya çapında yaklaşık 6 milyon ton/yıl oranında üretilmektedir (Busca vd., 2008). Plastiklerin en önemli yapı malzemesi olan fenol ve türevleri en çok sentetik reçinelerin üretiminde, petrol rafineleri, kauçuk işleme sanayisinde, kontrplak yapıştırıcısı olarak, kağıt endüstrisinde (Aksu, 1999; Yener, 1999), azot işleme prosesleri, tekstil sanayi, dökümhaneler, biyosid, dezenfektan, tabaka haline getirilmiş reçine üretiminde, patlayıcı maddeler ve fotoğrafçılıkta kullanılan bazı kimyasalların üretiminde, otomotiv sektöründe, yapı malzemesi üretimi gibi pek çok alanda sıklıkla kullanılmaktadır (Çakmak, 2013; Busca vd., 2008). Günümüzde kimya ve ilaç endüstrisinde de fenolden yararlanılmakta ayrıca aspirin ve boyar madde üretiminin hammaddesi olan salisilatlar fenolden elde edilmektedir (Gümüş, 2007; Usta, 2016). Fenol türevlerinin kullanım alanlarına ait bazı bilgiler Tablo 2.2’de verilmiştir (Bayraktar Bulut, 2019; Mustafaoğlu, 2011). Dolayısıyla bir çok endüstride yaygın olarak kullanılan fenol ve türevleri bu tip endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan atık sularda sıklıkla bulunan yaygın kirletici maddelerdir.

Tablo 2.2 Fenol türevlerinin kullanım alanları

Fenolik reçineler	Kağıt sanayi
	Kauçuk işleme sanayi
	Kalıplama
	Tabaka haline getirilmiş reçineler
	Bağlayıcı olarak
	İzolasyon malzemesi
Bisfenol A	Epoksi reçineler
	Polikarbonat reçineler
	Fenoksi reçineler
	Polisülfon reçineler
	Korozyona dirençli poliestерler
Klorofenoller	Boya sanayi
	İlaç sanayi
Sikloheksanon	Adipik asit
	Kaprolaktam
	Çözücü olarak
Alkil Fenoller	Fenolik reçineler
	Antioksidanlar
	Plastikleştiriciler
Oktil Fenoller	Yüzey aktif maddeler
	Plastikleştiriciler
	Antioksidanlar
Dallanmış Nonil Fenol	Yüzey aktif maddeler
	Yağlama yağı katkıları
	Fenolik reçineler
Sodyum Fenat	Salisilik asit (aspirin, boya, ilaç)
	Anisol (insektisit, parfüm, çözücü)
Pikrik Asit	Boya
	İlaç
	Patlayıcılar
2,4 Diklorofenoksi asetik asit	Esterler
	Amin tuzları
Dallanmış Dodesil Fenol	Yağlama yağı katkıları
	Yüzey aktif maddeler
Fenil Fosfatlar	Plastikleştiriciler
	Yüzey aktif maddeler
Anilin	İzosiyanatlar
	Boya sanayi
	Kauçuk sanayi
	İlaç sanayi

2.1.3 Fenolün Zararları

Fenol insanlar, hayvanlar ve sucul sistemler için büyük risk oluşturan oldukça toksik bir madde olduğundan dolayı fenol içeren atıksuların kazara yada yeterli arıtmaya tabi tutulmadan alıcı ortamlara boşaltılması zararlı çevresel sonuçlara yol açacaktır (Barlak vd., 2020). Uluslararası düzenleyici kurumlar bile çevreye fenol deşarjı için katı bir sınır belirlemiştir, Avrupa mevzuatı (İçme Suyu Direktifi 98/83/EC) içme suyunda fenollerin bulunmasına izin vermezken USEPA, yüzeysel sularda fenol konsantrasyonunun 1 ppb'den düşük olması gereken katı bir su saflığı standardı benimsemiştir (Sun vd., 2015).

2.1.3.1 Fenolün insanlara etkisi

Fenoller biyolojik sistem üzerinde tehlikeli etkiye sahiptir ve en etkili kimyasal zehirler arasından 11. sırada yer almaktadır (Bayraktar Bulut, 2019). Fenol insan sağlığı üzerinde akut ve kronik etkilere sahip bir kimyasal olduğu bilinmektedir. Zehirli olan fenol özellikle imalat sürecinde maruziyet daha fazladır. İmalat süreçlerinde kullanılan fenolün deriyle teması ya da havaya karışması sonucunda ya da bazı tıbbi ürünlerin (merhem ve pastil gibi ağız yoluyla alınan ilaçlar) kullanımından dolayı insanlar fenole maruz kalabilmektedir (Altıkat, 2012).

Fenol maruziyeti 14 günden daha az ise akut etki olarak tanımlanır ve deri, göz, mukozaya ciddi zarar vermektedir. Maruziyet 365 günden fazla ise kronik etki görülmektedir. İştahsızlık, baş dönmesi, ishal, kilo kaybı, karaciğerde hasar, sindirim sisteminde tahriş, gibi birçok sağlık sorunlarının oluşmasına sebep olmaktadır. Fenol deri tarafından adsorplanabilir olduğu için bazı durumlarda kandan süzülmesi esnasında böbreklere zarar verebilir ve verdiği zarar ölümcül olabilir. Bu tür bir zehirlenmenin en belirgin özelliği idrarın yeşil, kahverengi hatta siyah renkli olmasıdır (Bayraktar Bulut, 2019). Uzun süreli maruz kalma, anormal solunuma, titremeye, ardından komaya ve vücut ağırlığına göre hesaplanan insan öldürücü dozlarına ulaşıldığında solunum durmasına neden olabilir (Gupta vd., 2008; Said vd., 2021). Bazı kişiler, çok düşük maruziyetlerde bile ölümcül veya ciddi etkilerle

karşılaşabilir. 70 kg vücut ağırlığına sahip bir yetişkinin tahmini öldürücü oral fenol dozu 1-65 gram arasında değiştiği bildirilmiştir (McCall vd., 2009).

2.1.3.2 Fenolün hayvanlar üzerine etkisi

Fenolün insanlar üzerinde etkisi olduğu gibi hayvanlar ve diğer organizmalar içinde oldukça toksiktir (Günay, 2010). Hayvanlar üzerinde yapılan araştırmalar da fenolü ağız yoluyla alan hayvan yavrularının gelişimlerinde bozukluk, kilo kayıpları ve büyüme geriliği gözlemlenmiştir (Altıkat, 2012). Havada yüksek konsantrasyonlarda bulunan fenole birkaç dakika maruz kalan hayvanlarda akciğer tahribatı, birkaç gün maruz kalan hayvanlarda ise kondisyon düşüklüğü ve kas titremeleri gözlenmiştir. Fenole haftalarca maruz kalan hayvanlarda da akciğer, kalp, böbrek, karaciğer rahatsızlıkları ve felç gözlenir.

Plankton, balık ve sıcakkanlı hayvanlara toksik etki yaptığı belirlenmiş ve küçük memeli hayvanlar için zararlılık konsantrasyonu 420-1300 mg/kg, balıklar için 1-63 mg/L, algler için 40 mg/L, küçük yengeçler için 16 mg/L olduğu belirtilmiştir. Tatlı su organizmaları içinde oldukça toksik olan fenolün 0,1-0,2 mg/L'si balıkların tadını bozduğu belirlenmiştir. 3-7 mg/L arasındaki konsantrasyonlarda ise öldürücü olabilir (Günay, 2010).

2.1.3.3 Fenolün içme sularında etkisi

Fenolik bileşikler sucul ortamlarda bulunan mikroorganizmalar ve inorganik bileşenler gibi sudaki diğer bileşenlerle reaksiyona girme eğilimindedir. Su ortamında gerçekleşen bu reaksiyonlar sonucu oluşan bileşikler orijinal bileşiğe göre daha fazla toksik etki gösterebilir. Suda yaşayan organizmalar için toksik olduğu bilinen 2-nitrofenol ve 4-nitrofenol oluşumu, suda bulunan fenol ve nitrit iyonlarının varlığında güneşten gelen ultraviyole radyasyonu ile gerçekleşen reaksiyon sonucunda oluşur (Öztürk, 2019).

İçme sularında 0,01-0,1 mg/L gibi çok küçük konsantrasyonlarda dahi fenol bulunması suyun kokusunu ve tadını bozmaktadır. Ayrıca içerisinde fenol bulunan suyun klorlanması sonucunda çok tehlikeli olan ve kanserojen etkiye sahip poliklorlu

fenoller oluşabilir. Bunun dışında fenolik maddelerin, 31 Aralık 2004 yıl ve 25687 sayılı Resmi Gazete’de yayınlanan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği’ne göre, I. sınıf (yüksek kaliteli) ve II. sınıf (az kirlenme) içme ve kullanma suyu kaynaklarında bulunan maksimum konsantrasyonları sırasıyla, 0,002 ve 0,01 mg/L olarak belirtilmiştir (Barın, 2006). Çeşitli fenol bileşiklerinin sınır değerleri Tablo 2.3’de, atık suların çıkışında fenol konsantrasyonu değerleri ise Tablo 2.4’de gösterilmiştir (Bayraktar Bulut, 2019).

Tablo 2.3 Fenol bileşiklerinin sınır değerleri

Bileşikler	İzlenen Maksimum Konsantrasyon		Koku Başlangıç (µg/L)*	Tat Başlangıç (µg/L)*	Zehir (µg/L)
	Ham Suda (µg/L)	İçme Suyunda (µg/L)			
Fenol	100	1	1000	100	3000
2-Klorofenol	10	1	1	1	-
4-Klorofenol	10	1	1	1	-
2,4-Diklorofenol	10	10	1	1	3000
2,6-Diklorofenol	10	1	10	1	-
2,4,5-Triklorofenol	1	<0,1	100	1	2600
2,4,6-Triklorofenol	1	1	100	1	-
Pentaklorofenol	1	-	1000	100	21

x: Bu bileşiğin çevre davranışı farklı

*: Literatürde başlangıç değerleri farklılık gösterebilir

Tablo 2.4 Atık suların çıkışında fenol konsantrasyonu

Atık suların deşarjında fenol açısından öngörülen standartlar	
Kanalizasyon sistemleri için tam arıtma ile sonuçlanan atık su altyapı tesislerinde	20 mg/L
Kanalizasyon sistemleri için derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atık su altyapı tesislerinde	10 mg/L

2.2 Fenol Arıtma Yöntemleri

Atık sularda bulunan fenölü gidermek için birçok ayırma yöntemi vardır ve bu metodlar uygulanırken birbirinin içine girmektedir (Ucun, 2008). Endüstriyel

ölçekli tesislerden kaynaklanan düşük veya yüksek fenol içeren atık sularda hem fizikokimyasal hem de biyolojik arıtım prosesleri (Kayserili, 2011), iyon değiştirme yöntemi (Çakıroğlu, 2011) ve ileri oksidasyon proseslerinden (Şahin, 2009) oldukça iyi arıtım elde edilmesiyle, bu proseslerin başarıyla uygulanmakta olduğu bildirilmektedir (Kayserili, 2011).

Fenol içeren atık sularda iki tip arıtım prosesi uygulanmaktadır. Bu proseslerden biri degradasyon ve yok etme prensibine diğeri geri kazanım ve rejenerasyon prensibine dayanmaktadır. Fenolün giderimi için önerilen bazı metotlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir (Barlak vd., 2020; Uzun, 2008).

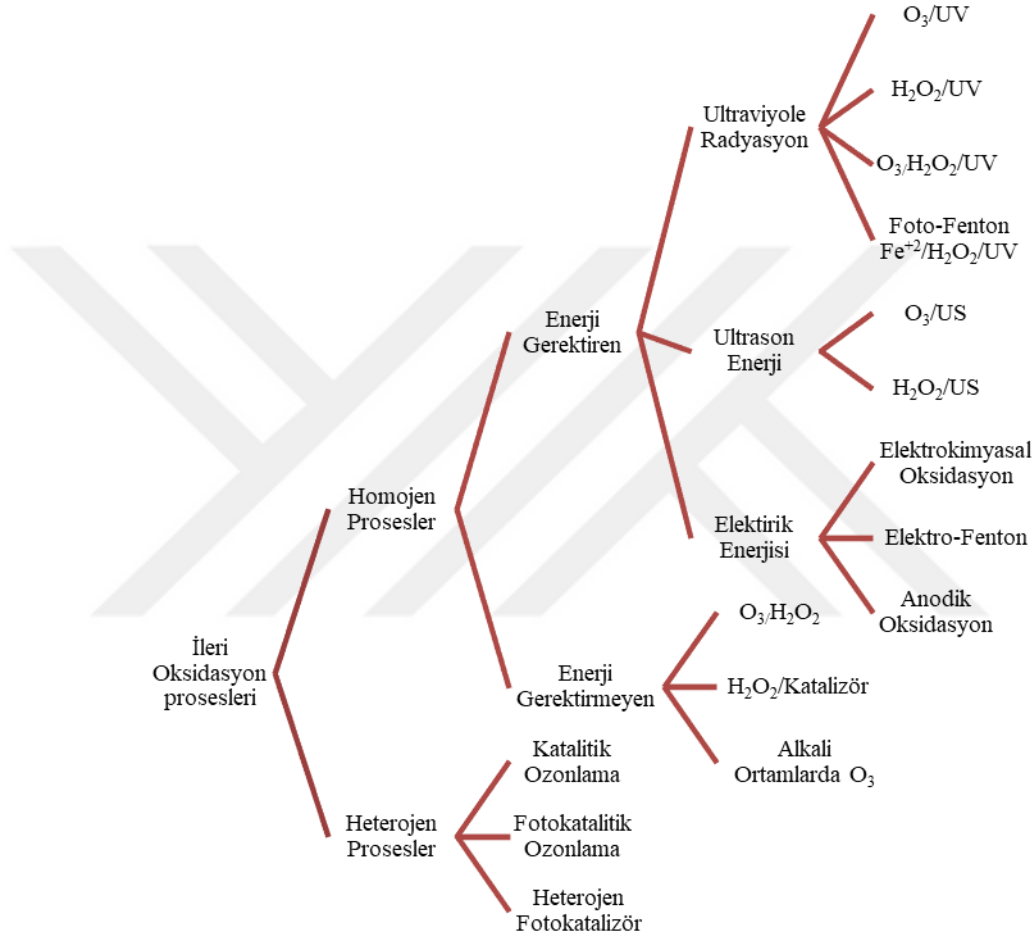
- Ekstraksiyon,
- İyon değiştirme,
- Adsorbsiyon,
- Membran filtrasyonu,
- Biyolojik giderim yöntemleri,
- Termal bozunma,
- Ozonlama ve
- İleri oksidasyon prosesleri

2.2.1 İleri Oksidasyon Prosesleri

Kirleticileri azaltmak veya tamamen ortadan kaldırmak için verimli ve çevre dostu yöntemler geliştirmeye ihtiyaç vardır. Bu yöntemler arasında ileri oksidasyon prosesleri (İOP'ler), oda sıcaklığında ve normal basınçta etkili bir arıtım gerçekleştirebilmek için yeterli konsantrasyonda hidroksil radikalleri ($\cdot\text{OH}$) gibi güçlü bir oksitleyici maddenin yerinde oluşturulmasına dayanan su arıtma işlemleri olarak tanımlanmıştır (Oturkan vd., 2014).

İOP'lerin işlevinin ana mekanizması, oldukça reaktif serbest radikallerin üretilmesidir. Hidroksil radikalleri ($\cdot\text{OH}$), hemen hemen tüm organik bileşiklerle hızlı ve seçici olmayan bir şekilde reaksiyona giren reaktif elektrofiller (elektron tercih eden) oldukları için organik kimyasalları yok etmede etkilidirler. 2,33 V'luk

bir oksidasyon potansiyeline sahiptirler ve H_2O_2 veya $KMnO_4$ gibi geleneksel oksidanlar ile karşılaştırıldığında daha hızlı oksidasyon reaksiyonları sergilerler (Stasinakis, 2008). İleri oksidasyon proseslerine yönelik teknolojiler (Şekil 2.2), oksidan üretiminin yanı sıra çok farklı aktivasyon yöntemlerini içerir ve potansiyel olarak organikleri kirlilikleri yok etme için bir dizi farklı mekanizma kullanabilir.



Şekil 2.2 İleri arıtım proseslerinin sınıflandırılması (Çobanoğlu, 2022; Miklos vd., 2018)

2.2.2 Fotokatalik Giderim Mekanizması

Katalizörler, tepkimenin kısa sürede dengeye gelmesini sağlamak için aktivasyon enerjisini azaltıp, tepkime hızını arttıran ve gerçekleşen tepkime sonunda değişime uğramayan maddelerdir. Bu tepkime sisteme ışık vererek gerçekleştirilir ise fotokataliz olarak adlandırılmaktadır. Diğer bir deyişle fotokataliz, ışığa duyarlı bir katalizör tarafından ışığın absorbe edilmesiyle fotokimyasal değişikliklerin oluştuğu

bir işlemdir (Alpay, 2021; Yılmaz, 2015). Fotokataliz, sudaki organik maddenin oksidasyonunu çok hızlı ve seçici olmayan bir şekilde artıran çok reaktif hidroksil radikallerinin oluşumuna dayanan ileri oksidasyon proseslerinden (İOP) biridir. Fotokataliz, reaksiyon ortamı açısından, homojen ve heterojen olmak üzere iki sistemde sınıflandırılır. Homojen fotokatalizde, reaksiyon tek fazda gerçekleşirken heterojen fotokatalizde, reaksiyon fotokatalizör yüzeyinde ve ara yüzeyde gerçekleşmektedir (Mahmiani, 2016). Heterojen fotokataliz, bir yarı iletken varlığında fotokimyasal reaksiyonların hızlandırılması olarak tanımlanabilir (Riaz ve Park, 2020). Heterojen fotokataliz çevre dostu bir yöntemdir ve birçok alanda kullanılmaktadır. Çevresel alanlarda, tıbbi ve yapısal uygulamalarda sıklıkla yer almaktadır. Ayrıca su arıtımının yanı sıra bazı gaz kirleticilerin giderimin de kullanılmaktadır.

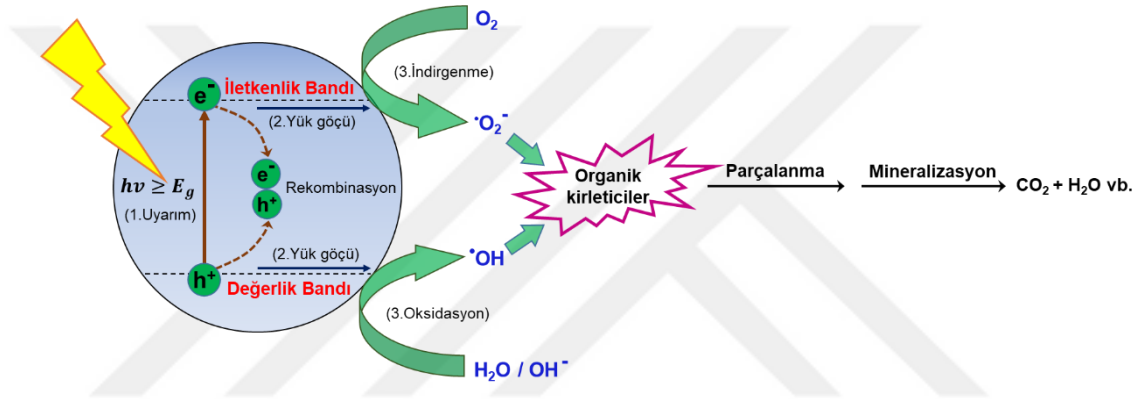
Fotokatalizörler, güneş ışığının yardımıyla göl, deniz, nehir gibi sucul ortamlarda bulunan organik molekülleri daha küçük moleküllere parçalayacak reaksiyonu başlatır ve reaksiyon sonunda CO_2 , H_2O ve diğer moleküllerin oluşmasını sağlar (Çakıroğlu, 2011). Işık ile aktifleşen fotokatalizörler, ışığı absorbe ederek yüksek enerjili hale gelir ve bu enerjiyi kimyasal tepkimeyi başlatmak için reaktif maddelere transfer eder. Yarı iletken veya metal karışımı maddeler fotokatalizör olarak kullanılabilir (Demir, 2011). TiO_2 , SnO_2 , ZnO , WO_3 , ZnS , SrTiO_3 , Fe_2O_3 , GaP , GaAs , CdS , gibi maddeleri fotokatalizörlere örnek olarak verebiliriz (Birhan, 2019; Yeşilöz, 2016). Yarı iletken maddeler, dar bant aralığına sahip yalıtkanlar olarak tanımlanmaktadır. Yarı iletken maddelerin, valans bant ve iletim bandı arasındaki mesafenin kontrol edilebilmesi özelliğiyle son yıllarda oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır (Aksoy, 2016).

İdeal bir fotokatalizör de olması gereken bazı özellikler aşağıda şekilde sıralanabilir (Çelik, 2015).

- Ucuz olmalı,
- Toksik olmamalı,
- Biyolojik ve kimyasal olarak inert olmalı,
- Yüksek fotoaktiviteye sahip olmalı,

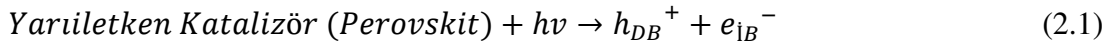
- Görünür ışık veya yakın ultraviyole ışınları ile aktif hale geçebilmeli,
- Kolay sentezlenebilmeli,
- Yüksek saflıkta ve geniş yüzey alanına sahip olmalı ve
- Nano boyutta kristal yapıya sahip olmalıdır.

Fotokatalitik degradasyon sistemlerinde genellikle yarı iletken olarak valans bantların diğer yarı iletkenlere göre daha pozitif olması sebebiyle metal oksit bileşikleri kullanılır. Fotokatalitik giderimi mekanizmasını açıklayan bir şema Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3 Fotokatalitik mekanizmasının şeması

Fotokatalizde, yarı iletkenin bant aralığından daha büyük enerjiye sahip ışık, değerlik bandından iletim bantına bir elektronu uyarır. Bir foton adsorbsiyonu, değerlik bandında (h_{DB}^{+}) pozitif bir boşluk oluşturarak iletim bantına (e_{IB}^{-}) bir elektronu uyarır.



Pozitif boşluklar, yüzeydeki hidroksil iyonunu veya suyu oksitleyerek son derece güçlü oksidanlar olan hidroksil radikallerini ($OH^{\bullet}$) oluştururlar. Hidroksil radikalleri daha sonra mineral tuzlar, H_2O ve CO_2 üreten mineralleşme ile organik türleri oksitleyebilir.





İletim bandındaki elektronlar katalizör partikülüne adsorbe edilen moleküler oksijen tarafından yakalanabilir ve süperoksit radikal anyonunu ($O_2^{\bullet-}$) oluşturmak için indirgenir, bu da hidroperoksil radikalini ($HO_2^\bullet$) üretmek için H^+ ile daha fazla reaksiyona girebilen ve daha fazla elektrokimyasal indirgeme sonucunda H_2O_2 oluşturur. Bu reaktif oksijen türleri aynı zamanda bir kirletici maddenin bozunması gibi oksidatif yollara da katkıda bulunur (Palaez vd., 2012; Yıldız, 2018).

2.2.3 Fotokatalitik Aktiviteyi Etkileyen Faktörler

2.2.3.1 Işık şiddeti ve dalga boyunun etkisi

UV ışığı, fotokatalizörün değerlik bandından iletkenlik bandına elektron transferi için gerekli olan fotonları sağlar. Fotokatalitik aktivitenin başlatılması için yarı iletkenler, sahip oldukları band boşluğu enerjisine eşit veya daha büyük bir ışınla uyarılmak zorundadırlar (Büyükpınar, 2011). Bir fotonun enerjisi, dalga boyu ile ilişkilidir ve bir fotokatalitik sürece toplam enerji girişi, ışık yoğunluğuna bağlıdır. Bu nedenle, hem yoğunluğun hem de dalga boyunun etkisi önemlidir (Bhatkhande vd., 2002). Yapılan bir çalışmada kısa dalga boylu (254 nm) ışının kirleticinin degradasyonunu teşvik etmede yüksek dalga boyuna (350 nm) sahip ışıktan daha etkili olduğunu ve optimum hızın yüksek dalga boyunda gerekenden daha düşük bir

katalizör yüklemesi ile düşük dalga boyunda gerçekleştiği belirtilmiştir (Matthews ve McEvoy, 1992). Bunun nedeni, daha kısa dalga boyunun daha büyük foton enerjisi ile ilişkili olmasıdır (Hofstadler vd., 1994). Düşük yoğunluklarda tepkime hızı, ışının yoğunluğu ile doğrusal olarak artış göstermektedir. Orta dereceli ışın yoğunluğunda tepkime hızı, ışın yoğunluğunun kareköküne bağlıdır. Yüksek ışın yoğunluğunda ise tepkime hızı ışının yoğunluğundan bağımsızdır (Bhatkhande vd., 2002).

2.2.3.2 Çözelti pH değeri

Fotokatalizör yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonları etkileyen önemli faktörlerden biridir. Kullanılan fotokatalizörün doğası gereği, çalışma pH'ındaki herhangi bir değişikliğin katalizör parçacıkları üzerindeki yükü, oluşan agregaların boyutunu ve iletkenlik ve değerlik bantlarının konumlarını etkileyen önemli çalışma parametrelerinden biridir (Chong vd., 2010).

2.2.3.3 Reaksiyon sıcaklığı

Reaksiyon sıcaklığındaki bir artış, genellikle artan fotokatalitik aktivite ile sonuçlanır. Ancak sıcaklık belli bir değerin üzerine çıktığında fotokatalizör yüzeyinde bulunan elektron-boşluk çiftlerinin tekrar birleşme hızları da artmaktadır ve bu da katalizör yüzeyinde organik bileşiklerin adsorpsiyonunu olumsuz etkilemektedir. Yük çiftlerinin tekrar birleşmeleri ve ortamdaki moleküllerle reaksiyonları yarışmalı reaksiyonlar oldukları için yüksek sıcaklık yüzeyde redoks tepkimelerinin oluşumunu ve fotokatalitik aktiviteyi azaltmaktadır. Ayrıca yüzeyde adsorplanan moleküllerin desorpsiyon hızlarını da artırmakta ve oluşan radikal miktarını azaltmaktadır (Fu vd., 1996; Gaya ve Abdullah, 2008).

2.2.3.4 Kirleticinin konsantrasyonu

Bir kirleticilerin fotokatalitik bozunma hızı, kirleticinin konsantrasyonuna bağlıdır (Chong vd., 2009). Kirletici konsantrasyonunun artışı daha fazla kirleticinin fotokatalizör yüzeyinde adsorbe edilmesini sağlar. Bu nedenle kirleticinin bozunması için gerekli olan reaktif oksijen türlerinin gereksinimi de artar. Ancak sabit bir ışın yoğunluğunda, katalizör miktarı ve ışınlama süresi için katalizör yüzeyinde radikal

oluşumu sabit kalır. Bu nedenle, mevcut radikal miktarı, daha yüksek konsantrasyonlarda kirletici bozunması için yetersizdir (Sakthivel vd., 2003).

2.2.3.5 Fotokatalizör miktarı

Fotokatalizör miktarı fotokatalitik reaksiyonların hızı ile doğru orantılıdır. Ancak fotokatalizör miktarı belirli bir seviyenin üzerinde olduğunda foton adsorpsiyon azalır ve fazla fotokatalizör ışınlamaya maruz kalan yüzey alanında azalmaya yol açan bir ışık perdeleme etkisi yaratabilir e böylece prosesin fotokatalitik verimini azaltır (Umar ve Aziz, 2013).

2.2.3.6 Fotokatalizörün boyutu ve yapısı

Parçacık boyutu ve aglomera boyutu gibi yüzey morfolojisi, fotokatalitik bozunma sürecinde dikkate alınması gereken önemli bir faktördür, çünkü organik bileşikler ile fotokatalizörün yüzeyi arasında doğrudan bir ilişki vardır. Örneğin negatif yüklü yüzey, anyonik bileşiklerin elektrostatik itme ile adsorpsiyonunu azaltır ve dolayısıyla fotokatalitik aktiviteyi azaltır (Guillard vd., 2003).

2.2.4 Perovskit Fotokatalizörler

Tanımlanan ilk perovskit CaTiO_3 olup bu yapıya benzeyen tüm ABO_3 yapıları perovskit olarak tanımlanmaktadır. Perovskit oksitler benzersiz yapı özellikleri, yüksek kimyasal kararlılıkları ve mükemmel optik özellikleri nedeniyle fotokatalitik su arıtımında kullanılmaktadır (Das ve Kandimalla, 2017). Perovskit oksitler, genel ABO_3 formülüne sahip karmaşık metal oksitlerdir. A bölgesi katyonlarının genellikle on iki oksijen atomunu koordine eden nadir toprak elementi veya alkali metaller tarafından işgal edilir, B bölgesi ise altı oksijen atomuna koordine olan daha küçük iyonik yarıçaplı iki değerlikli veya üç değerlikli bir geçiş katyonu olabilir (Dai vd., 2020). Perovskite oksitler, esnek kristal yapıları ve oksidasyon durumlarında geçiş metallerinin varlığı nedeniyle agresif koşullar altında oldukça kararlıdır (Shu vd., 2019). Gaz sensörü (Xiao vd., 2015), katı oksit yakıt elektrotu (Patel vd., 2019), manyetik malzemeler ve heterojen katalizörler (Garcia-Muñoz vd., 2019; Wang vd.,

2014) gibi ek kimyasal veya enerji girdisi olmadan organik kirleticilerin bozunmasında farklı uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Perovskit içindeki B bölgesi elementi, fotokatalitik reaksiyonda A bölgesi elementinden daha önemli bir rol oynar. B bölgesi elementi, perovskitlerin çoğu için katalitik aktif merkez görevi görebilir ve redoks reaksiyonları genellikle B bölgesinde meydana gelir (Hou vd., 2017). Perovskit yapısı, farklı boyut ve yüke sahip iki tip B iyonu katkılandırılarak modifiye edilebilmektedir. Son yıllarda, başta lantan bazlı perovskitler olmak üzere perovskit tipi oksitlerin atık su arıtımında heterojen kataliz için umut verici malzemeler olduğu rapor edilmiştir (Phan, vd., 2018; Taran, vd., 2016). LaFeO_3 (LFO), toksik olmaması, stabilitesi ve küçük bant aralığı enerjisi nedeniyle çalışma için yaygın olarak seçilen perovskit oksitlerden biridir. Perovskitlerde katalitik özelliğin esas olarak B bölgesi tarafından belirlendiği düşünüldüğünde LFO'da Fe yerine indirgeyici ve aktif bir metal ile ikame edilmesi, ortaya çıkan malzemenin fotokatalitik aktivitesini önemli ölçüde iyileştirme potansiyeli gösterebilir (Wang, vd., 2019).

3. MATERYAL VE METOD

3.1 Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada fenol (C_6H_6O , %99), hidrojen peroksit (H_2O_2 , 30%) ve potasyum ferrisiyanür ($K_3[Fe(CN)_6]$) Merck'den temin edildi. 4-Aminoantipirin, K_2HPO_4 , KH_2PO_4 , NH_4OH , sodyum hidroksit ($NaOH$, >99%) ve sülfürik asit (H_2SO_4 , 96%) Sigma-Aldrich'den satın alındı. Demir (III) nitrat nonahidrat ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, >99%) ve sitrik asit ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, >99%) Tekkim'den temin edilmiştir. Amberlite XAD-4 polimerik adsorbent Sigma-Aldrich'den temin edilmiştir.

3.1.1 Çözeltilerin Hazırlanması

- 0,5 N NH_4OH çözeltisi: 35 mL NH_4OH alınır 1 L'ye saf su ile tamamlanır.
- Fosfat tampon çözeltisi: 104,5 gr K_2HPO_4 ve 72,3 gr KH_2PO_4 tartılır balon jöjeye alınır. Daha sonra üzerini 1 L'ye tamamlamak için saf su ilave edilir ve çözünene kadar karıştırılır.
- 4-Aminoantipirin çözeltisi: 2 gr 4-aminoantipirin tartılıp saf su ile 100 mL'ye tamamlanır. Günlük hazırlanması gerekmektedir.
- Potasyum Ferrisiyanür çözeltisi: 8 gr $K_3[Fe(CN)_6]$ tartılır ve 100 mL'ye saf su ile tamamlanır. Haftalık hazırlanması gerekmektedir.

3.2 Sentetik Atıksu

Fenol içeren atık su temin edilemediği için; deneysel çalışmalar, atık suyun istenen konsantrasyonuna göre hesaplanan miktarı saf su içerisine eklenmesi ile hazırlanan sentetik atık su kullanılarak yapılmıştır.

3.3 Reçine Destekli Katalizörlerin Hazırlanması

Bu çalışmada üretilen katalizörler reçine yüzeyine hidrotermal yöntemle kaplanmış ve fenol gideriminde kullanılmıştır. Katalizörün sentezlenmesinde reçine (Amberlite

XAD-4), lantanyum nitrat heksahidrat $\text{La}((\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, demir (III) nitrat nonahidrat $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$, bakır (II) nitrat trihidrat $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ ve sitrik asit monohidrat $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O})$ kullanılmıştır. Çözücü olarak ise etanol ve saf su kullanılmıştır.

$\text{LaFe}_x\text{Cu}_{1-x}\text{O}_3$ fotokatalizörü hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlendi. Öncelikle 40 ml etanol 20 ml safsu behere alındı ve ısıtma özellikli manyetik karıştırıcıya koyuldu. İçerisine sırasıyla 2,5217 gr sitrik asit monohidrat, 2,165 gr $\text{La}((\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ve x'e 1 - 0,75 - 0,5 - 0,25 - 0 değerleri verilerek bakır (II) nitrat trihidrat ve demir (III) nitrat nonahidrat hesaplanır, sırasıyla ilave edilir. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ilave dildikten sonra 1 saat karıştırılır. Daha sonra 8,4 gr Amberlit XAD-4 reçinesi tartılıp çözeltiye ilave edildi. Beherin üzeri parafilm ya da streç film ile kapatılıp ısıtıcı 70°C ye ayarlandı ve karıştırma işlemi 3 saat devam ettirildi. Toplam 4 saat bittikten sonra hazırlanan çözelti Şekil 3.1'de verilen teflon reaktöre alınır. Teflon reaktör etüvde 90°C 'de 18 saat bekledikten sonra çıkarılır ve reaktör oda sıcaklığına gelene kadar beklenir. Hazırlanan modifiye reçineler saf su ile yıkanır 60°C 'de 24 saat kurutulur.



Şekil 3.1 Hidrotermal teflon reaktör

3.4 Fenol Kalibrasyon Eğrisinin Hazırlanması

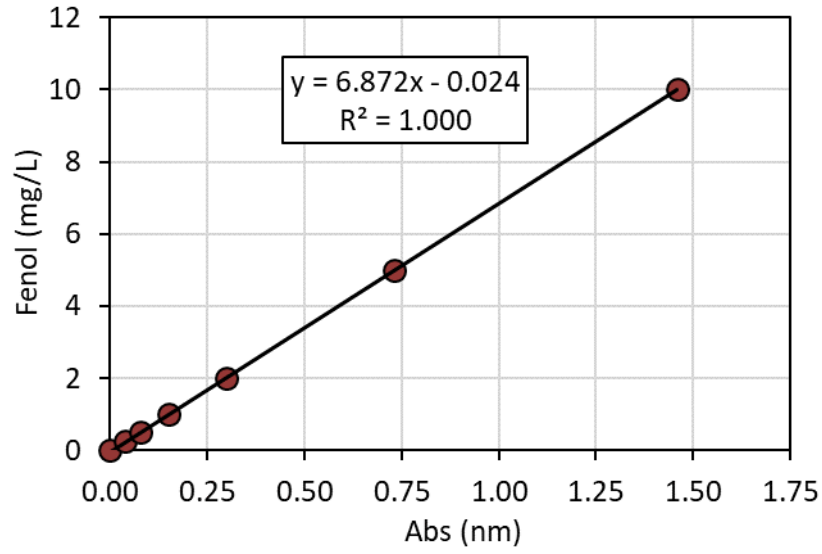
Yüksek saflıkta 1 gr fenol 1000 mL saf su içerisinde çözülerek 1000 mg/L konsantrasyonunda stok çözelti elde edilmiştir. Bu stok çözeltiden kalibrasyon eğrisi

oluşturmak için 0; 0,25; 0,5; 1; 2; 5; 10 mg/L konsantrasyonlarında fenol içeren 50 mL'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltiler hazırlanırken balon jojelerin her birine fenol stok çözeltisinden gereken miktar ilave edilmiştir. Ardından 2,5 mL NH_4OH ve pH $7,9 \pm 0,1$ olacak şekilde pH'ı 6,8 olan standart fosfat tampon çözeltisi eklenmiştir. 1 mL 4-aminoantiprin çözeltisi ilave edildikten sonra 1 mL potasyum ferrisiyanür çözeltisi eklenmiş ve 50 mL'ye safsu ile tamamlandıktan sonra iyice karıştırılmıştır. Renk oluşumunun tamamlanması için 15 dakika beklendikten sonra Şekil 3.2'de verilen çözeltiler elde edilmiştir.



Şekil 3.2 Konsantrasyonu belirlenmiş çözeltiler

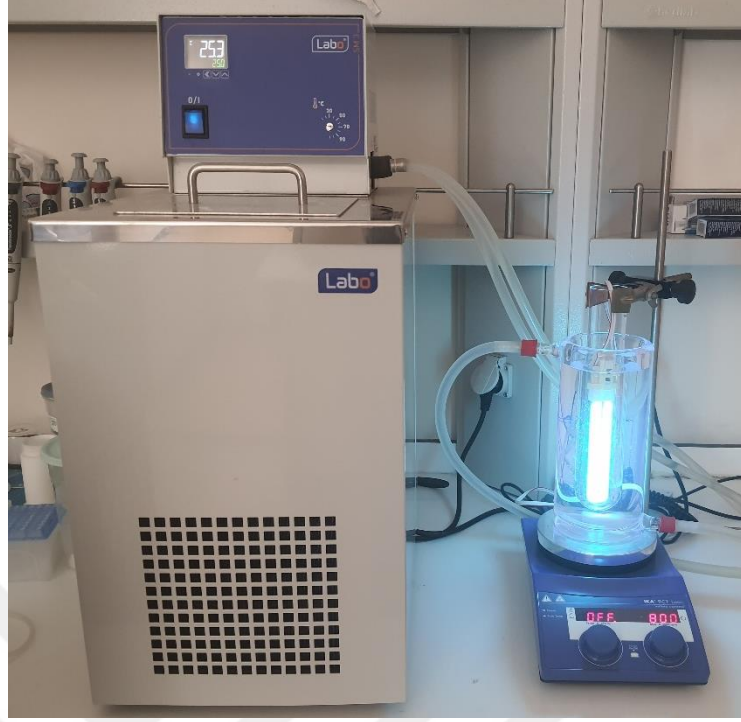
Spektrometrede maksimum dalga boyu değeri 500 nm olarak belirlenen çözeltiler kullanılarak kalibrasyon eğrisi hazırlanmış ve Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3 Fenol kalibrasyon eğrisi

3.5 Deneysel Prosedür

Deneylerde iç çapı 8 cm ve yüksekliği 20 cm olan silindirik ceketli reaktör kullanıldı. Düşük basınçlı bir cıva buharlı lamba (Osram ve Philips 9W, 254 nm), reaktör ile eş eksenli olarak hizalanan bir kuvars kılıf içine yerleştirildi. Deneylerde kullanılan çözelti hacmi 600 mL'dir. Sıcaklık ısıtmalı-soğutmalı sirkülatör (Labo, C200-H13) kullanılarak kontrol edildi. Çözeltinin homojenliği sağlamak için 800 rpm karıştırma hızında manyetik karıştırıcı (JeioTech, TS-14S) kullanıldı. Deneysel sistem Şekil 3.4'te verildi. Örnekler önceden belirlenmiş zaman aralıklarında alındı ve hemen analiz edildi. Çalışmalar genellikle fenol çözeltisinin kendi pH'sında yapıldı. Farklı pH denemelerinde başlangıç pH değerlerini ayarlamak için 0,1 M H₂SO₄ veya NaOH çözeltisi kullanıldı.



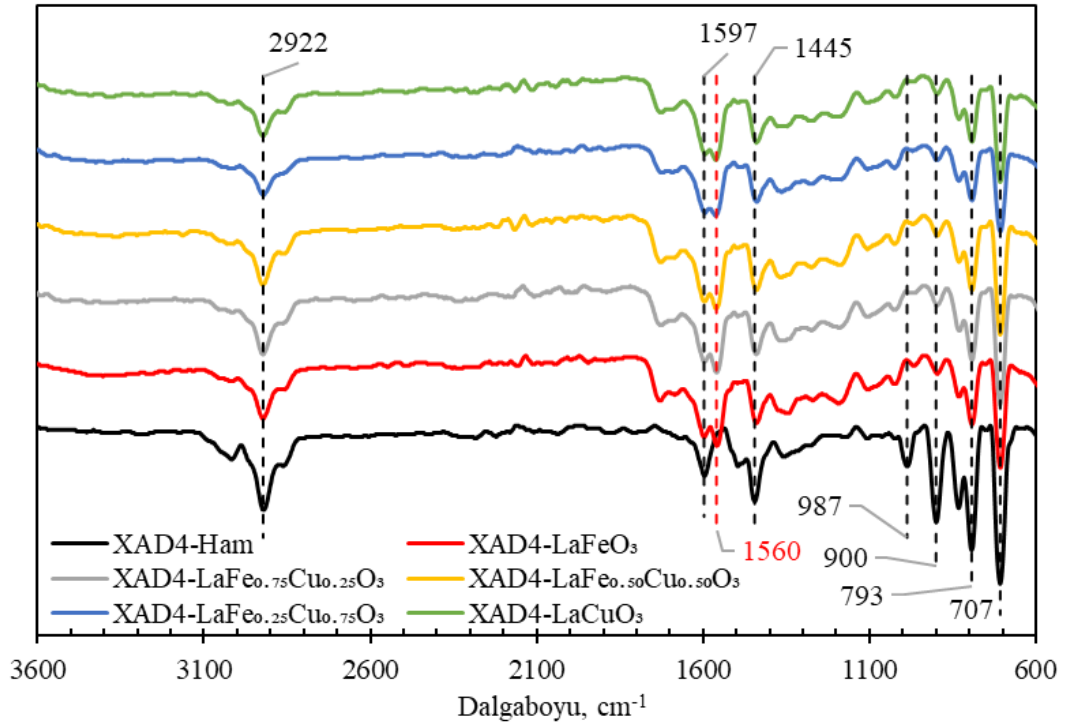
Şekil 3.4 Proses kurulumu

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1 Karakterizasyon Çalışmaları

4.1.1 FTIR Analizleri

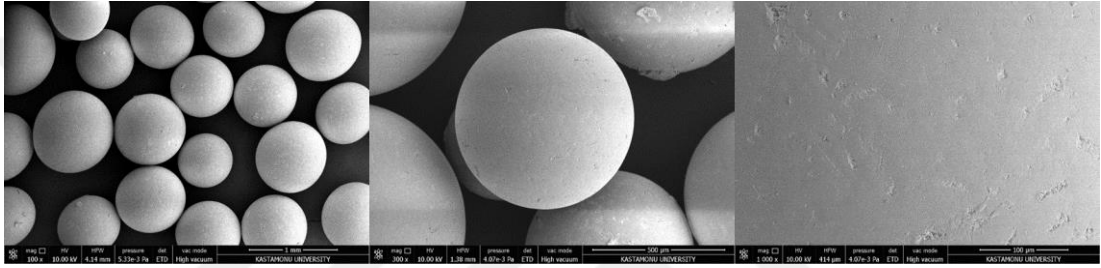
Ham reçine (XAD-4) ve Cu katkılı LaFeO_3 kompozit katalizörlerin yüzey fonksiyonel gruplarını karakterize etmek için FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.1’de verilmiştir. Ham XAD-4 reçinesinde C-H asimetrik gerilme (2922 cm^{-1}) gösteren bir tepe vardır. 1445 cm^{-1} ve 1597 cm^{-1} ’deki absorpsiyon pikleri ise reçinede var olan stiren bloklarının çift bağlarına atfedilir. 987 cm^{-1} ’deki pik asılı vinil gruplarını ifade etmektedir. 900 cm^{-1} ’de ki pik C-H bükülmesine atfedilirken 793 cm^{-1} ve 707 cm^{-1} ’deki yoğun pikler, benzen halkalarını ifade etmektedir (Ghafari vd., 2019). Ham XAD-4 reçinesine göre Cu katkılı LaFeO_3 kompozit katalizörlerde 1560 cm^{-1} ’de bir pik oluşumuna ve 1597 cm^{-1} ’de pik şiddetinde azalmaya neden olmuştur.



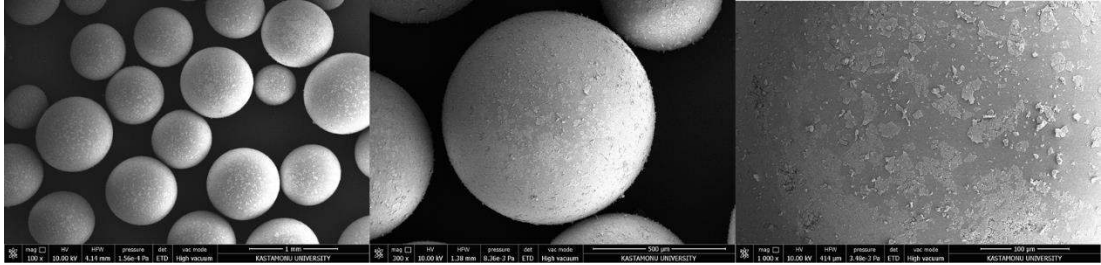
Şekil 4.1 Ham reçine ve Cu katkılı LaFeO_3 kaplı reçinelere ait FTIR grafiği

4.1.2 SEM Analizleri

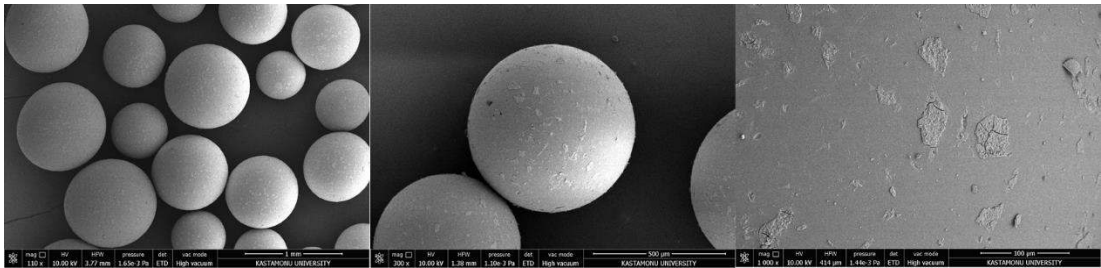
Ham XAD-4 reçinesi ve reçine üzerine sentezlenen LaFeO_3 , $\text{LaFe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.50}\text{Cu}_{0.50}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{O}_3$ ve LaCuO_3 fotokatalizörlerinin morfolojik yapıları SEM görüntüleme tekniği ile incelenmiştir. SEM görüntülerine ait bazı görüntüler ham XAD-4 reçinesi (Şekil 4.2) ve her bir katalizör için sırasıyla Şekil 4.3 – Şekil 4.7’de verilmiştir. Şekil 4.3 – Şekil 4.7’de ki SEM görüntüleri düzensiz kümelenmiş morfolojiye sahip Cu katkılı LaFeO_3 nanoparçacıkları ile kaplandığını göstermektedir.



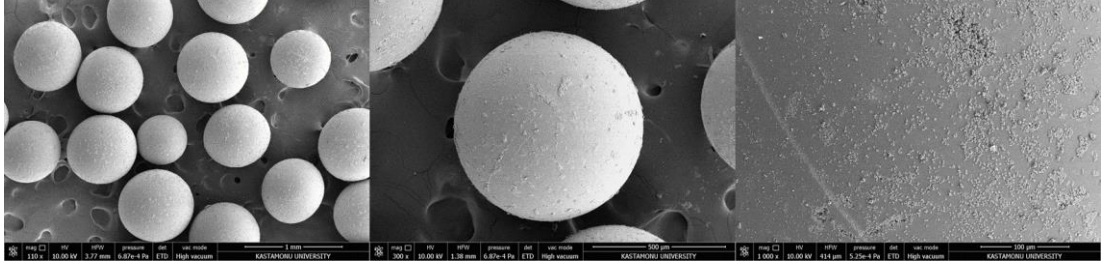
Şekil 4.2 Ham XAD-4 reçinesine ait SEM görüntüsü



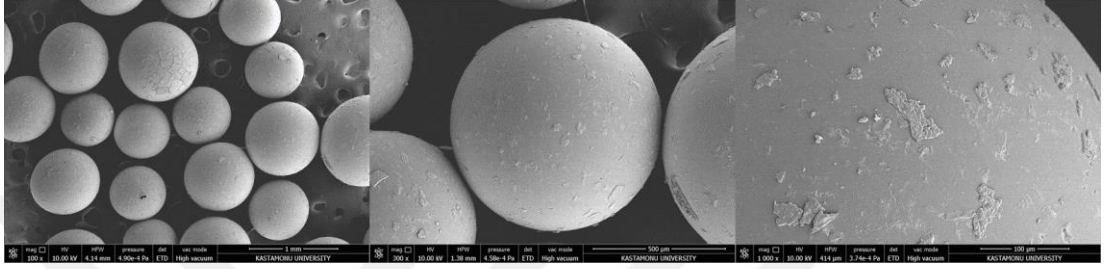
Şekil 4.3 LaFeO_3 katalizörüne ait SEM görüntüsü



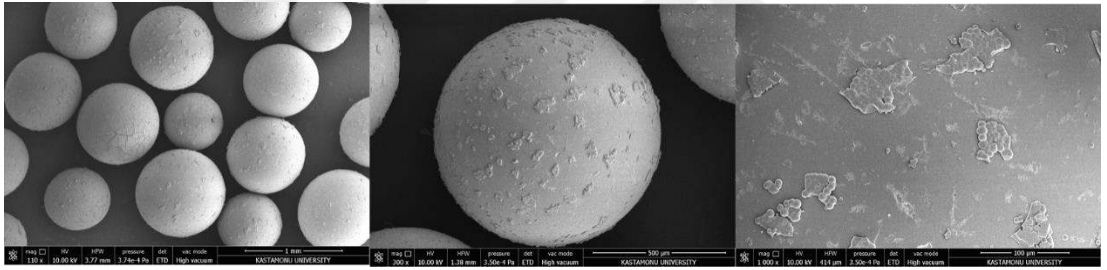
Şekil 4.4 $\text{LaFe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_3$ katalizörüne ait SEM görüntüsü



Şekil 4.5 LaFe_{0.50}Cu_{0.50}O₃ katalizörüne ait SEM görüntüsü



Şekil 4.6 LaFe_{0.25}Cu_{0.75}O₃ katalizörüne ait SEM görüntüsü



Şekil 4.7 LaCuO₃ katalizörüne ait SEM görüntüsü

4.2 Fenol Giderim Çalışmaları

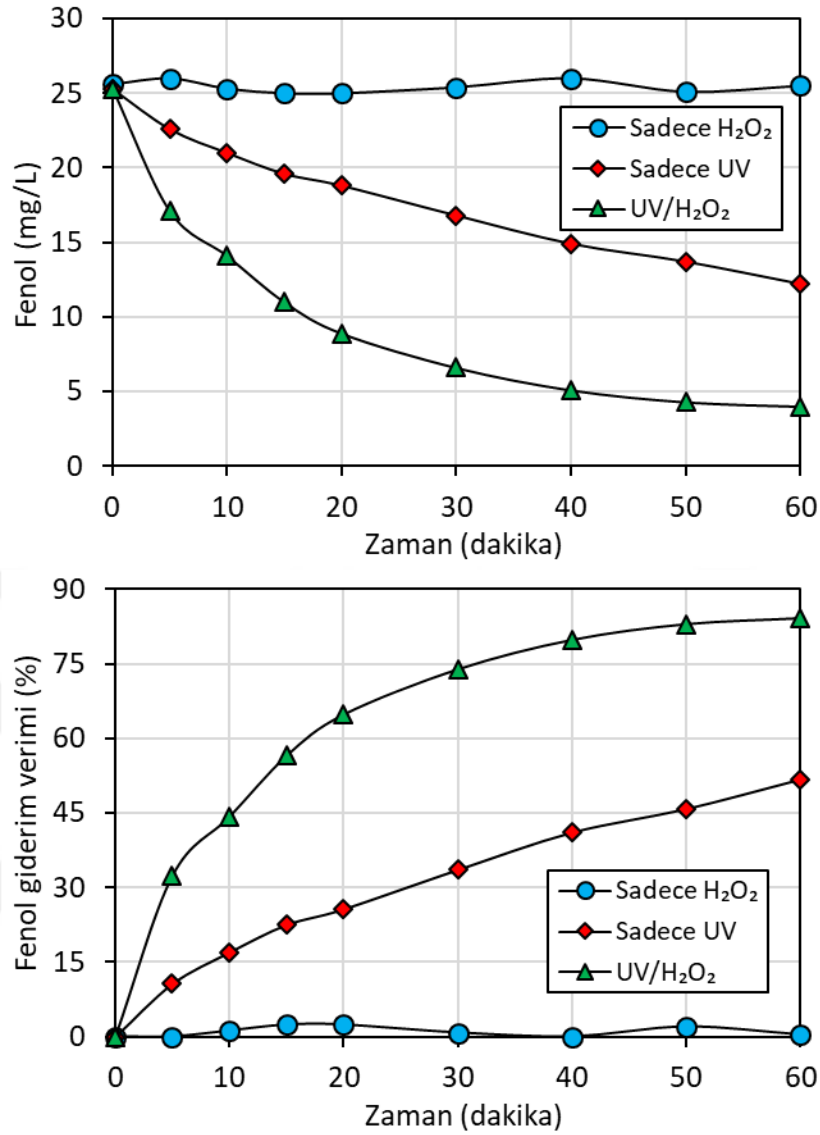
Fotokatalitik fenol giderim çalışmalarından önce sadece H₂O₂, sadece UV ve UV ile birlikte H₂O₂ kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Sonrasında sentezlenen katalizörlerin ve katalizör ile birlikte H₂O₂'nin etkisi araştırılmıştır.

4.2.1 H₂O₂, UV ve UV/H₂O₂ ile Fenol Giderimi

Sadece H₂O₂, sadece UV ve UV/H₂O₂ kullanılarak yapılan fenol giderim deneylerinde elde edilen bulgular Şekil 4.8'de verilmiştir. 25°C sıcaklık, 800 rpm karıştırma hızı ve 25 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonunda yapılan deneylerde çözelti pH değeri ayarlanmamıştır ve yaklaşık 5,8 olarak ölçülmüştür. Sadece H₂O₂ kullanılarak fenol gideriminin yapıldığı çalışma da H₂O₂ konsantrasyonu 0,25

mM'dır. Sadece H₂O₂ ile yapılan deneylerde fenol gideriminin gözlenmediği ve fenol değerlerinde ki küçük değişimlerin deneysel hatalardan meydana geldiği söylenebilir. Sadece UV kullanıldığında fenol gideriminin arttığı ve 60 dakika sonunda %52'ye ulaştığı gözlenmiştir. Sadece UV ışıması ile fungusitler (Hong vd., 2022; Ulu vd., 2020), farmasötikler (Samzadeh vd., 2022) ve boyar maddeler gibi (Ding vd., 2020, Elmorsi vd., 2010) farklı organik maddelerin giderildiği çalışmalar literatürde mevcuttur. Hidrojen peroksit'in UV ışıması ile birleşmesi sonucunda Eşitlik 5.1'de verilen reaksiyon denklemine bağlı olarak hidroksil radikali oluşumu meydana gelmiştir (Çobanoğlu ve Değermenci, 2022) ve bu da fenol giderimini arttırmıştır. UV/H₂O₂ prosesinde fenol giderim verimi 60 dakika sonunda %84'e ulaşmıştır.



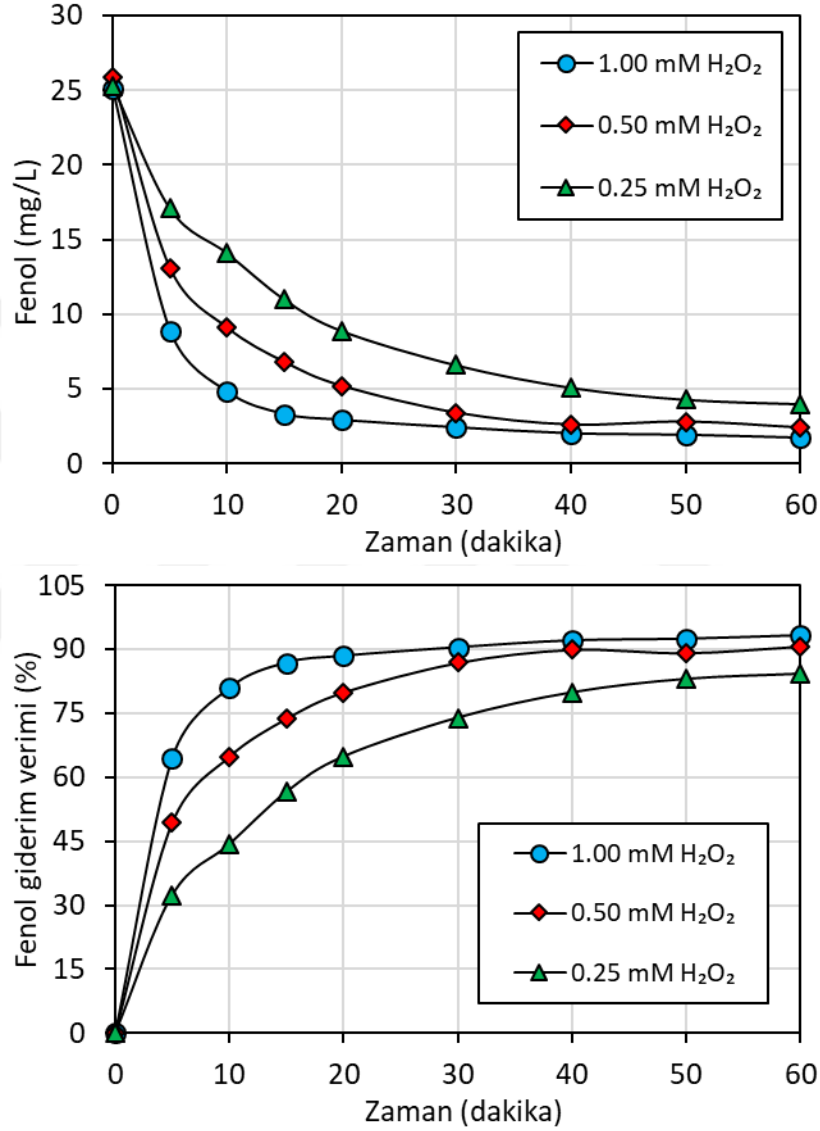


Şekil 4.8 Fenol'ün sadece H₂O₂, sadece UV ve UV/H₂O₂ ile giderilmesi

4.2.2 UV/H₂O₂ Prosesi ile Fenol Giderimi

Bu deney grubunda UV ışıması altında H₂O₂ konsantrasyonunun fenol giderimine olan etkisi araştırılmıştır. Homojen oksidasyon proseslerinden UV/H₂O₂ prosesi ile yapılan arıtım çalışmalarında elde edilen fenol giderimleri Şekil 4.9'da gösterilmektedir. Deneylerde fenol konsantrasyonu 25 mg/L, karıştırma hızı 800 rpm ve sıcaklık 25°C'dir. H₂O₂ konsantrasyonunun fenol giderimine etkisini belirlemek için 0,25-0,50-1,00 mM H₂O₂ konsantrasyonlarında deneyler yapılmıştır. Sadece H₂O₂ kullanıldığında fenol gideriminin gözlenmediği tespit edilmişti (Şekil 4.8). Şekil 4.9 incelendiğinde UV ışıması altında H₂O₂ konsantrasyonunun artışı ile fenol

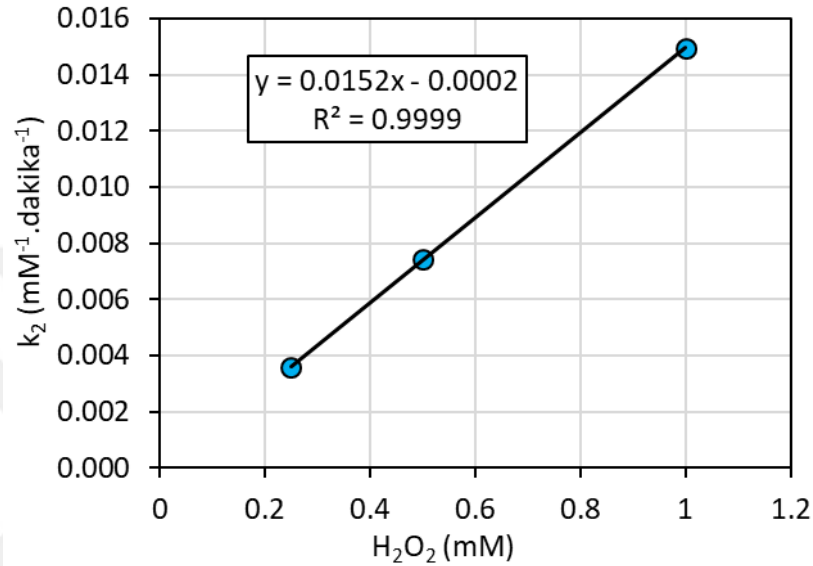
giderimlerinin de arttığı görülmektedir. En yüksek fenol giderimi 60 dakika sonunda %93,2 ile 1 mM H_2O_2 konsantrasyonunda elde edilmiştir. 0,5 mM H_2O_2 konsantrasyonunda %90,7 fenol giderimi gözlenirken en düşük H_2O_2 konsantrasyonunda (0,25 mM) fenol giderim verimi %84 olarak görülmüştür.



Şekil 4.9 Fenol giderimi üzerine H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi

UV/ H_2O_2 prosesinde farklı H_2O_2 konsantrasyonları için fenol giderim kinetiği test edilmiştir. Kinetik modellerden 1.derece ve 2.derece kinetik modelleri kullanılmıştır. R^2 değerleri karşılaştırıldığında 2.derece kinetik model daha yüksektir. Dolayısıyla 2.derece kinetik model ile hesaplanan değerler deneysel veriler ile çok daha uyumludur. Şekil 4.10'da, UV/ H_2O_2 prosesinde farklı H_2O_2 konsantrasyonları için

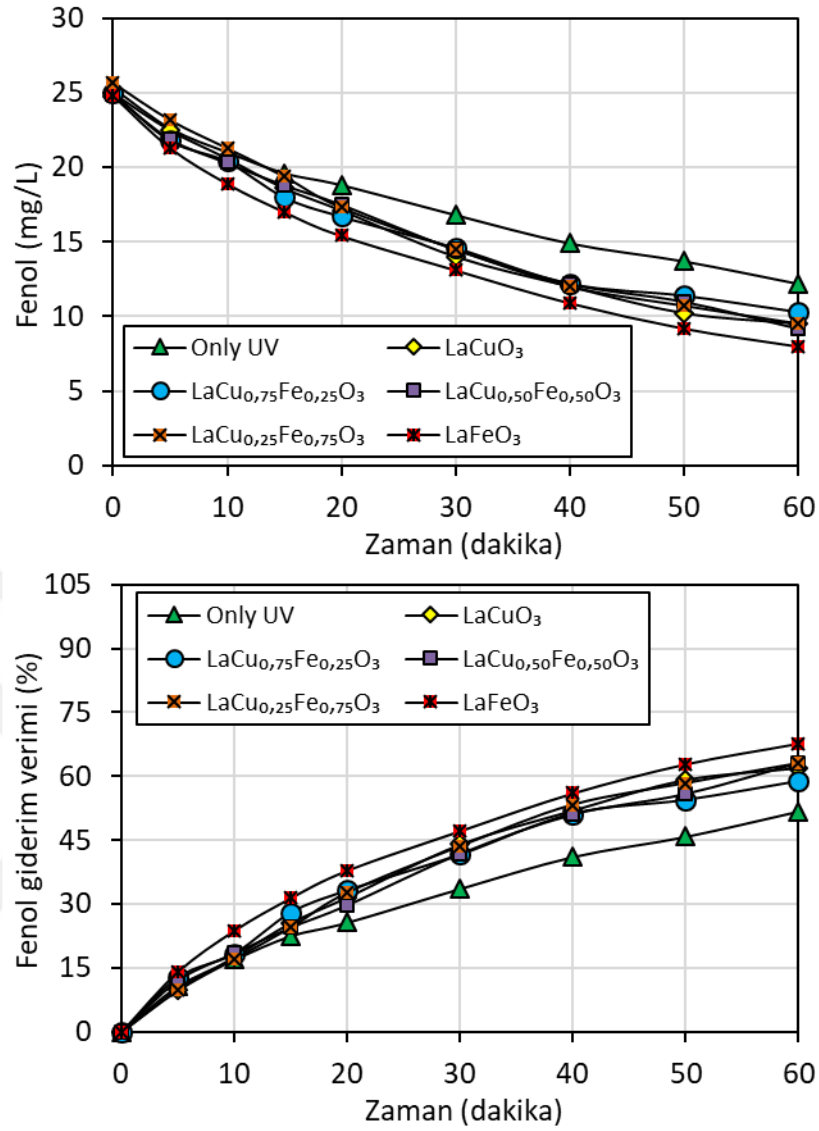
hesaplanan 2.derece kinetik hız sabitleri gösterilmektedir. UV/H₂O₂ prosesinde 2.derece hız sabiti değerleri H₂O₂ konsantrasyonunun artışıyla doğrusal bir ilişki göstermektedir. 2.derece kinetik hız sabiti değerleri 0,25-0,50-1,00 mM H₂O₂ konsantrasyonu için sırasıyla 0,0036-0,0074-0,0150 mM⁻¹ dakika⁻¹ olarak bulunmuştur.



Şekil 4.10 Fenol giderimi 2.derece kinetik hız sabitleri

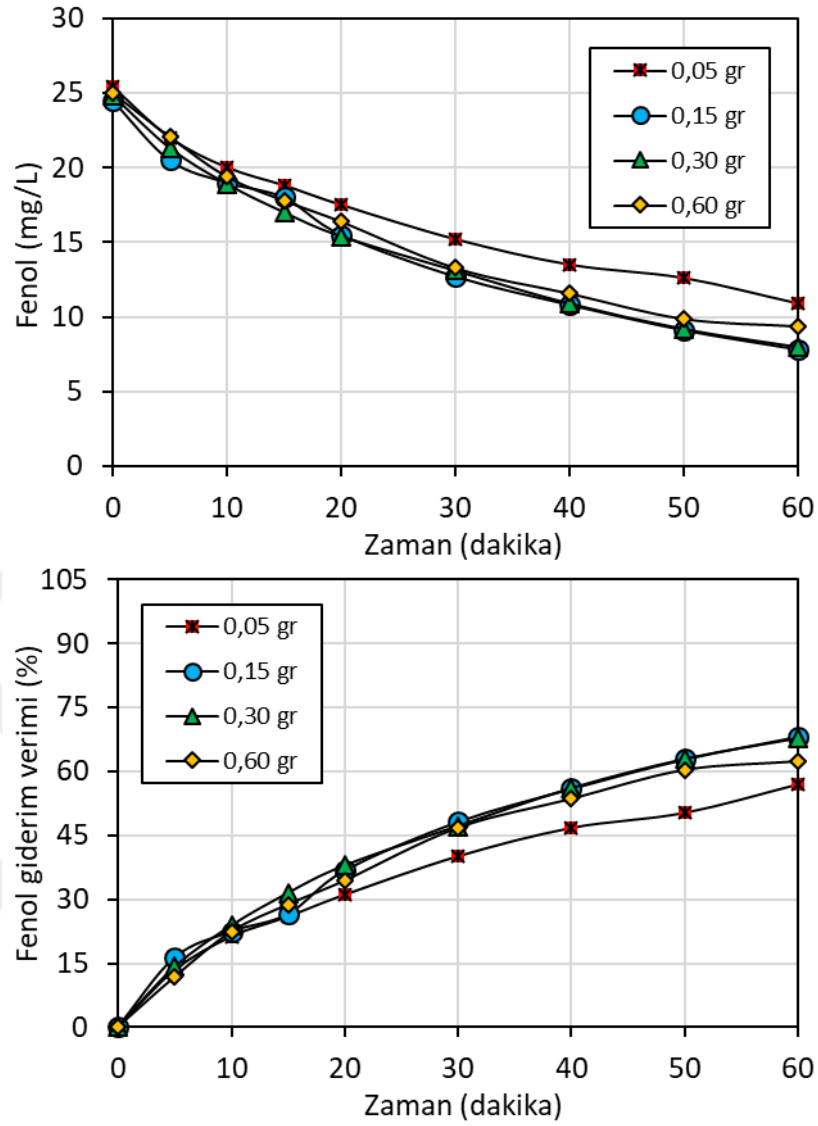
4.2.3 Fotokatalitik Giderim Çalışmaları

Bakır miktarının fotokatalitik aktivite üzerindeki etkisini değerlendirmek için farklı kütle oranlarında (1-0,75-0,50-0,25-0) bakır kullanılarak LaCu_xFe_{1-x}O₃ sentezlendi. Sentezlenen katalizörlerin fotokatalitik performansını değerlendirmek için hedef kirletici olarak fenol kullanılmıştır. Katalizör dozajı, reaktör sıcaklığı ve karıştırma hızı sırasıyla 0,30 gram, 25°C ve 800 rpm'dir. Şekil 4.11'de bu katalizörler kullanılarak fenol'ün zamana bağlı fotokatalitik bozunmasını göstermektedir. Sadece UV ışınması altında 60 dakika reaksiyon sürtesi sonunda fenol giderimi %52'iken fotokatalizörlerin ilavesi ile fenol giderimleri artmıştır. En yüksek fenol giderimi %68 ile LaFeO₃ kullanılarak elde edilmiştir. En düşük giderim verimi ise %59 ile LaCu_{0.75}Fe_{0.25}O₃ kullanılarak elde edilmiştir. Sonuçlar LaFeO₃'e bakır katkısının fenol giderimlerini olumsuz yönde etkilediğini göstermektedir. LaFeO₃ kullanılarak yapılan fenol giderim denemelerinde daha yüksek giderim performansı elde edildiğinden dolayı bundan sonra ki deneylerde LaFeO₃ kullanılmıştır.



Şekil 4.11 Fotokatalitik fenol giderimi üzerine bakır katkısının etkisi

Şekil 4.12’de katalizör dozajının fenol giderimine olan etkisi verilmiştir. En düşük katalizör dozajı değeri olan 0,05 gramda 60 dakika sonunda fenol giderimi %57 ile en düşük fenol giderimi elde edilmiştir. Katalizör dozajının artırılması ile fenol giderimi de belli bir değere kadar artmıştır. 0,15 gram ve 0,30 gram katalizör dozajında 60 dakika sonunda %68 fenol giderimi elde edilirken 0,60 gram katalizör dozajında fenol giderimi azalarak %62’ye düşmüştür.

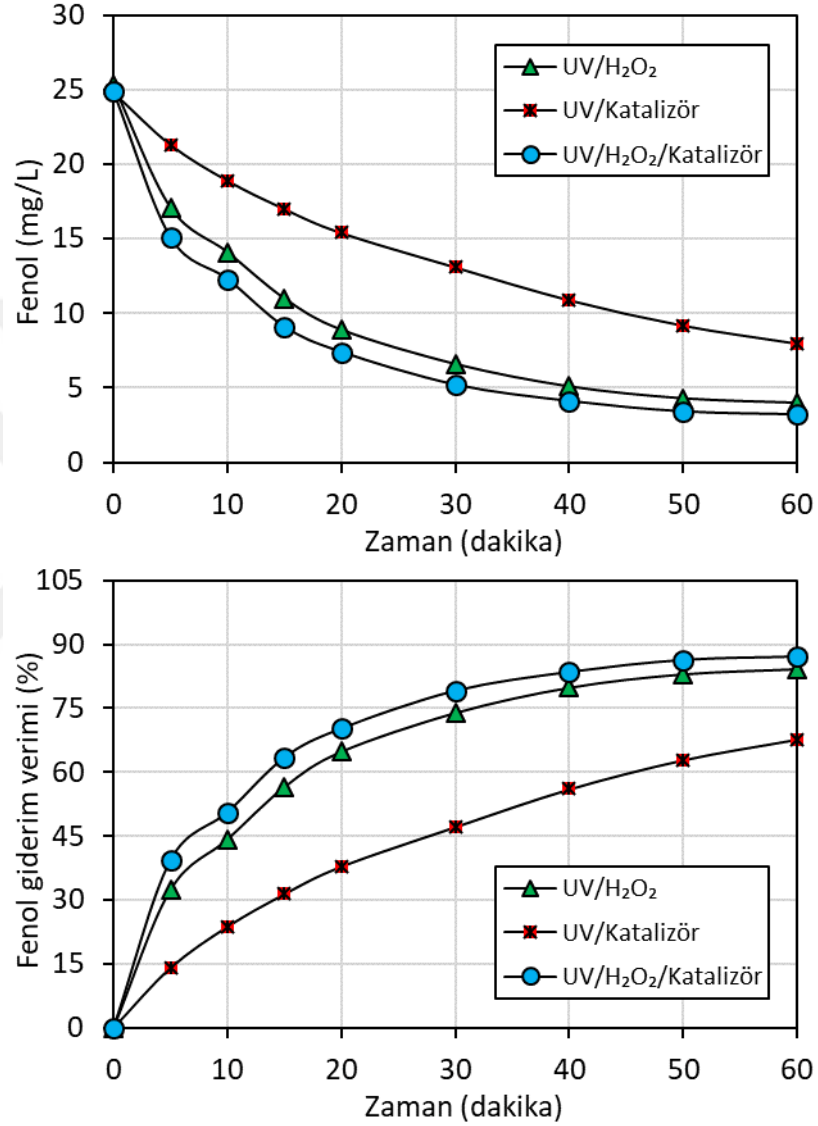


Şekil 4.12 Fotokatalitik fenol giderimi üzerine katalizör dozajının etkisi

4.2.4 Fotokatalitik Giderimde H_2O_2 'nin Etkisi (UV/ H_2O_2 /Katalizör)

H_2O_2 varlığında fotokatalitik fenol giderimine olan etkiyi belirlemek amacıyla deneyler yapılmıştır. UV/katalizör sistemine 0,25 mM H_2O_2 ilave edilmiş ve fenol giderimi zamana bağlı olarak ölçülmüştür. Deneylerde reaktör sıcaklığı ve karıştırma hızı sırasıyla 25°C ve 800 rpm'dir. Katalizör olarak XAD-4-LaFeO₃ kompozit reçinesinden 0,15 gr kullanılmıştır. Deneyler doğal pH değerinde (pH= 5,8) yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.13'te verilmiştir. Şekil 4.13'te ayrıca UV/ H_2O_2 ve UV/Katalizör kullanılarak yapılan fenol giderimleri de verilerek karşılaştırılmıştır. Fenol giderim performansları açısından UV/ H_2O_2 /Katalizör > UV/ H_2O_2 > UV/Katalizör olarak belirlenmiştir. 60 dakika sonunda giderim

performansları UV/H₂O₂/Katalizör prosesinde %87, UV/H₂O₂ prosesinde %84 ve UV/Katalizör prosesinde %68 olarak ölçülmüştür. Fotokatalitik sisteme H₂O₂ ilavesi fenol giderimini %16 artırmıştır. Ancak UV/H₂O₂ prosesi ile karşılaştırıldığında %3 artış gözlenmiştir.

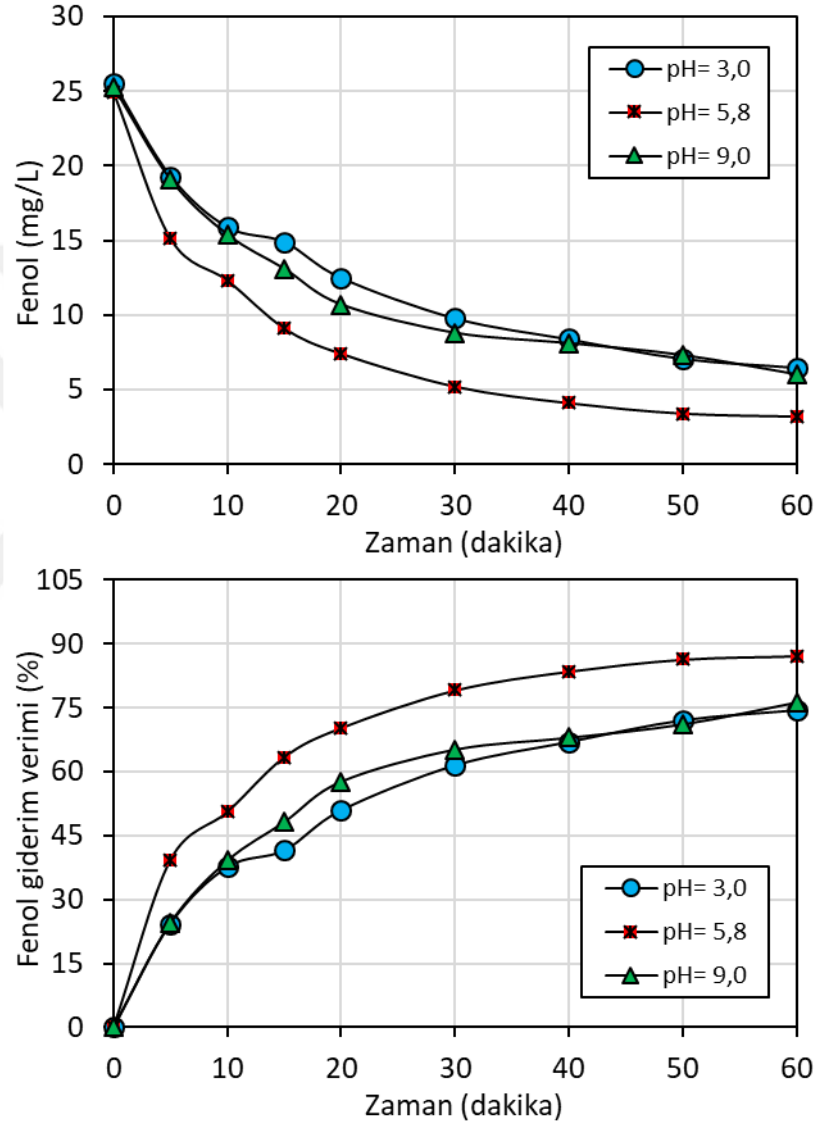


Şekil 4.13 Fotokatalitik giderime H₂O₂ ilavesinin etkisi

4.2.5 UV/H₂O₂/Katalizör sisteminde pH'ın etkisi

UV/H₂O₂/Katalizör prosesinde farklı pH değerlerinde deneyler yapılmıştır. H₂O₂ konsantrasyonu 0,25 mM, reaktör sıcaklığı 25°C, karıştırma hızı 800 rpm'dir. Katalizör olarak XAD-4-LaFeO₃ kompozit reçinesinden 0,15 gr kullanılmıştır.

Yapılan deneylerden elde edilen bulgular Şekil 4.14'te verilmiştir. Çözeltinin doğal pH değerinde (pH= 5,8) fenol giderimi %87'dir. pH değeri 3'e düşürüldüğünde fenol giderimi %74,5'e düşmüş, pH değeri 9 olduğunda ise fenol giderimi %76,3 olmuştur. pH değerinin azaltılması ya da artırılması fenol giderimlerini olumsuz yönde etkilemiştir.



Şekil 4.14 Fotokatalitik fenol gideriminde farklı pH değerlerinde H_2O_2 'nin etkisi

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada fenolün ileri oksidasyon yöntemleriyle giderimi incelenmiştir. İleri oksidasyon yöntemlerinden homojen fotokatalitik (UV/H₂O₂) ve heterojen fotokatalik (UV/katalizör) giderim yöntemleri uygulanmıştır. Heterojen fotokatalik yöntemde Amberlite XAD-4 reçinesi yüzeyine hidrotermal yöntemle üretilen LaFeO₃ ve Cu katkılı LaFeO₃ perovskit katalizörlerinin fenol gideriminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Nano ölçekli fotokatalizörleri sıvı ortamdan ayırmak zahmetli olduğundan reçine yüzeyine kaplanması ile bunun üstesinden gelinmesi amaçlanmıştır.

Fotokatalitik fenol giderimine H₂O₂ ve UV'nin etkisini anlayabilmek için sadece H₂O₂, sadece UV ve UV/H₂O₂ prosesinin fenol giderimine etkisi belirlenmiştir. Fenol'ün sadece H₂O₂ ile giderimi amacıyla yapılan deneylerde fenol gideriminin gözlenmediği, sadece UV kullanıldığında ise fenol gideriminin arttığı ve 60 dakika sonunda %52'ye ulaştığı gözlenmiştir. UV/H₂O₂ prosesi ile gideriminin yapıldığı deneylerde ise 60 dakika sonunda %84 fenol giderimi gözlenmiştir. UV/H₂O₂ prosesi ile fenol giderim kinetiğinin sözde birinci ve ikinci derece kinetiğe uygunluğu hesaplanmış ve sözde ikinci derece kinetiğe uyduğu belirlenmiştir.

Daha sonra hidrotermal yöntemle LaFeO₃ ve farklı kütleli oranlarda Cu ilave edilerek üretilmiş olan LaCu_xFe_{1-x}O₃ katalizörlerinin fenol giderimine etkisi araştırılmıştır. Sadece UV ışıması altında 60 dakika reaksiyon sürtesi sonunda fenol giderimi %52'iken fotokatalizörlerin ilavesi ile fenol giderimleri artmıştır. En yüksek fenol giderimi %68 ile LaFeO₃ kullanılarak elde edilmiştir. Ancak LaFeO₃'e bakır ilavesinin fenol giderimini arttırmadığı yapılan deneysel çalışmalar sonucunda tespit edilmiştir. Bu nedenle yapılan diğer fotokatalitik arıtım çalışmalarında Cu içermeyen LaFeO₃ katalizörü kullanıldı.

Fotokatalitik arıtım sisteminde (UV/katalizör) katalizör miktarının (0,05-0,15-0,30-0,60) fenol giderimine etkisi araştırıldığında en iyi verimin 0,15 gram ve 0,30 gram katalizör dozajında sağlandığı belirlenmiştir. Daha düşük ve daha yüksek katalizör dozajlarında verimin düştüğü tespit edilmiştir. 25 mg/L fenol konsantrasyonu, 0,15

ya da 0,30 gram katalizör (LaFeO_3) dozajı, 25°C sıcaklık, 800 rpm karıştırma hızı ve doğal pH değerinde yapılan deneylerden elde edilen verilerden 60 dakika sonunda %68 fenol giderimi sağlandığı görülmüştür.

Fotokatalitik arıtım sistemine (UV/Katalizör) H_2O_2 ilavesinin (UV/ H_2O_2 /Katalizör) fenol giderimine olan etkisi araştırılmış ve fotokatalitik sisteme H_2O_2 ilavesinin fenol giderimini %16 arttırdığı tespit edilmiştir. Ancak UV/ H_2O_2 prosesi ile karşılaştırıldığında ise %3'lük bir artış gözlenmiştir. UV/ H_2O_2 /Katalizör sisteminde çözelti pH'ının etkisinin incelendiği deneylerde, çözeltinin doğal pH değerinde (pH= 5,8) en iyi verim sağladığı ve pH= 3,0 ile pH=9,0 değerlerinde verimin düştüğü belirlenmiştir.

Çalışma kapsamında bundan sonra yapılacak olan araştırmalara katkı sağlaması açısından kimyasal madde miktarlarının artırılarak üretilen katalizörlerin fenol giderimine etkisi araştırılmaya değer görülmektedir. Ayrıca üretilen fotokatalizörlerin karakterizasyonu daha ayrıntılı olarak araştırılmalıdır. Son olarak fenol gideriminin yanında toplam organik karbon, kimyasal oksijen ihtiyacı ve oluşabilecek oksidasyon ürünlerinin analizleri de takip edilebilir.

KAYNAKLAR

- Alpay, A. (2021). Perovskit Katalizörlerinin Polistiren Esaslı Gözenekli Polimerlere Hidrotermal Yöntem ile Kaplanması İleri Oksidasyon Prosesleri ile Tetrasiklin Antibiyotiğinin Heterojen Oksidasyonu. Yüksek Lisans Tezi, *Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü*, Yalova.
- Amoore, J. E., & Hautala, E. (1983). Odor as an aid to chemical safety: odor thresholds compared with threshold limit values and volatilities for 214 industrial chemicals in air and water dilution. *Journal of Applied Toxicology*, 3(6), 272-290, doi:10.1002/jat.2550030603
- Busca, G., Berardinelli, S., Resini, C., & Arrighi, L. (2008). Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. *Journal of Hazardous Materials*, 160(2-3), 265-288, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.03.045
- Aksoy, M. (2016). Sünger Benzeri Ağ Yapılı ZnO Fotokatalizör Malzeme Üretimi ve Fotokatalitik Veriminin Model Bir Herbisit Üzerinde Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gebze.
- Altıkat, A. (2012). Fenollerin İleri Oksidasyon Prosesleriyle Giderimi ve Toksikite Üzerine Etkisinin İncelenmesi. Doktora Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum.
- Barın, A. Y. (2006). Fenolün Sulu Ortamlardan Koagülasyon Yöntemi ile Uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Barлак, M. S., Değermenci, N., Cengiz, I., Özel, H. U., & Yildiz, E. (2020). Comparison of phenol removal with ozonation in jet loop reactor and bubble column. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104402, doi: 10.1016/j.jece.2020.104402
- Bhatkhande, D. S., Pangarkar, V. G., & Beenackers, A. A. C. M. (2002). Photocatalytic degradation for environmental applications—a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 77(1), 102-116, doi: 10.1002/jctb.532
- Bilgili, M. S. (2006). Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by XAD-4 resin: isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 157-164, doi:10.1016/j.jhazmat.2006.01.005
- Birhan, D. (2019). Grafen Katkılı Nanokompozit Fotokatalizörlerin Üretimi, Karakterizasyonu, Termal, Fotokatalitik, Antibakteriyel ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum.

- Bayraktar Bulut, B. (2019). Su Ortamındaki Fenollerin Ozon Bazlı İleri Oksidasyon Teknikleri İle Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, *Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Büyükpınar, Ç. (2011). Yüzeyi Farklı Karboksilik Asitlerle Modifiye Edilerek Yeni TiO_2 Fotokatalizörlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Chong, M. N., Lei, S., Jin, B., Saint, C., & Chow, C. W. (2009). Optimisation of an annular photoreactor process for degradation of Congo Red using a newly synthesized titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst. *Separation and Purification Technology*, 67(3), 355-363, doi: 10.1016/j.seppur.2009.04.001
- Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W., & Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water research*, 44(10), 2997-3027, doi: 10.1016/j.watres.2010.02.039
- Çakıroğlu, E. (2011). Titanyum Dioksit Esaslı (TiO_2) Fotokatalizör Kullanılarak Toksik Madde İçerikli Atık Suların Detoksifikasyonu. Yüksek Lisans Tezi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir.
- Çakmak, Y. K. (2013). Yüksek Gerilimli Elektrik Deşarjı Kullanılarak Fenolik Bileşiklerin Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta.
- Çelik, M. (2015). Titanyum-Silika Fotokatalizörün Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Sanayi Atık Sularına Uygulanması. Yüksek Lisans Tezi, *Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Karaman.
- Çobanoğlu, K. (2022). Fotokimyasal İleri Oksidasyon Prosesleri Ve Sol-Jel Yöntemiyle Sentezlenen Fotokatalizör İle Azo Boyar Madde Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, *Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kastamonu.
- Çobanoğlu, K., & Değermenci, N. (2022). Comparison of reactive azo dye removal with $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ and UV/HSO_5^- processes in aqueous solutions. *Environmental Monitoring and Assessment*, 194(4), 1-14, doi: <https://doi.org/10.1007/s10661-022-09964-z>
- Dai, Y., Yu, J., Cheng, C., Tan, P., & Ni, M. (2020). Mini-review of perovskite oxides as oxygen electrocatalysts for rechargeable zinc–air batteries. *Chemical Engineering Journal*, 397, 125516, doi: 10.1016/j.cej.2020.125516
- Das, N., & Kandimalla, S. (2017). Application of perovskites towards remediation of environmental pollutants: an overview. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 14(7), 1559-1572, doi: 10.1007/s13762-016-1233-7
- Demir, G. (2011). Nano TiO_2 Fotokatalizörün İç ve Dış Cephe İnşaat Boyalarında Etkisinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir.

- Ding, X., Gutierrez, L., Croue, J. P., Li, M., Wang, L., & Wang, Y. (2020). Hydroxyl and sulfate radical-based oxidation of RhB dye in UV/H₂O₂ and UV/persulfate systems: Kinetics, mechanisms, and comparison. *Chemosphere*, 253, 126655, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126655
- Elmorsi, T. M., Riyad, Y. M., Mohamed, Z. H., & Abd El Bary, H. M. (2010). Decolorization of Mordant red 73 azo dye in water using H₂O₂/UV and photo-Fenton treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3), 352-358, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.057
- Fu, X., Clark, L. A., Zeltner, W. A., & Anderson, M. A. (1996). Effects of Reaction Temperature and Water Vapor Content on The Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Ethylene. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 97(3), 181–186, doi: 10.1016/1010-6030(95)04269-5.
- Ganbold, B. (2005). Aktif Karbon ve İyon Değiştiriciler Kullanılarak Sudan Fenol Giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Garcia-Muñoz, P., Lefevre, C., Robert, D., & Keller, N. (2019). Ti-substituted LaFeO₃ perovskite as photoassisted CWPO catalyst for water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 248, 120-128, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.02.030
- Gaya, U. I., & Abdullah, A. H. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*, 9(1), 1-12, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003
- Ghafari, M., Cui, Y., Alali, A., & Atkinson, J. D. (2019). Phenol adsorption and desorption with physically and chemically tailored porous polymers: Mechanistic variability associated with hyper-cross-linking and amination. *Journal of Hazardous Materials*, 361, 162-168, doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.08.068
- Guillard, C., Lachheb, H., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., & Herrmann, J. M. (2003). Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 158(1), 27-36, doi: 10.1016/S1010-6030(03)00016-9
- Gupta, S., Ashrith, G., Chandra, D., Gupta, A. K., Finkel, K. W., & Guntupalli, J. S. (2008). Acute phenol poisoning: a life-threatening hazard of chronic pain relief. *Clinical Toxicology*, 46(3), 250-253, doi: 10.1080/15563650701438888
- Güçbilmez, Y., & Ammar, M. (2021). Mn-MCM-41 Türü Katalizörler ile Model Atıksulardan Fenol Giderimi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 32, 1113-1120, doi:10.31590/ejosat.1045523

- Gümüş, D. (2007). Elektrokimyasal Yöntemi ile Fenol ve 4-Klorofenol Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun.
- Günay, N. (2010). Döner Biyodisk Reaktörlerde Fenol Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum.
- Hofstadler, K., Bauer, R., Novalic, S., & Heisler, G. (1994). New reactor design for photocatalytic wastewater treatment with TiO₂ immobilized on fused-silica glass fibers: photomineralization of 4-chlorophenol. *Environmental Science & Technology*, 28(4), 670-674, doi: 10.1021/es00053a021
- Hong, A. J., Lee, J., Cha, Y., & Zoh, K. D. (2022). Propiconazole degradation and its toxicity removal during UV/H₂O₂ and UV photolysis processes. *Chemosphere*, 302, 134876, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134876
- Hou, L., Zhang, H., Dong, L., Zhang, L., Duprez, D., & Royer, S. (2017). A simple non-aqueous route to nano-perovskite mixed oxides with improved catalytic properties. *Catalysis Today*, 287, 30-36. doi: 10.1016/j.cattod.2017.01.047
- Huang, J., Yang, L., Wu, X., Xu, M., Liu, Y.-N., & Deng, S. (2013). Phenol Adsorption On A,A'-Dichloro-P-Xylene (DCX) and 4,4'-Bis(Chloromethyl)-1,1'-Biphenyl (BCMBP) Modified XAD-4 Resins from Aqueous Solutions. *Chemical Engineering Journal*, 222, 1-8. doi:10.1016/j.cej.2013.02.044
- Ji, F., Li, C., & Deng, L. (2011). Performance of CuO/Oxone system: Heterogeneous catalytic oxidation of phenol at ambient conditions. *Chemical Engineering Journal*, 178, 239-243. doi:10.1016/j.cej.2011.10.059
- Karakaş, A. (2021). İklim Deęiřiklięinde Atıksu Arıtma Tesislerinin Etkisi: İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisinde Karbon Ayak İzi. Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum.
- Kaya, ř. (2018). Elektrooksidasyon Yöntemi ile Fenol Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum.
- Kayserili, Z. (2011). Karbon Nanotüpler ile Bazı Fenol Bileşiklerinin Giderilmesi. Yüksek Lisan Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Li, C., Xu, M., Sun, X., Han, S., Wu, X., Liu, Y. N., ... & Deng, S. (2013). Chemical modification of Amberlite XAD-4 by carbonyl groups for phenol adsorption from wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 229, 20-26, doi: 10.1016/j.cej.2013.05.090
- Lin, S.H. & Juang, R.S. (2009). Adsorption of Phenol and its Derivatives from Water Using Synthetic Resins and Low-Cost Natural Adsorbents: A Review. *Journal of Environmental Management*, 90(3), 1336-1349. doi:10.1016/j.jenvman.2008.09.003

- Mahmiani, Y. (2016). Ftalosiyaniňle Kaplanmıř Titanyumdioksidin Fotokatalitik Uygulamaları. Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Matthews, R. W., & McEvoy, S. R. (1992). A comparison of 254 nm and 350 nm excitation of TiO₂ in simple photocatalytic reactors. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 66(3), 355-366, doi:10.1016/1010-6030(92)80008-J.
- McCall, I. C., Betanzos, A., Weber, D. A., Nava, P., Miller, G. W., & Parkos, C. A. (2009). Effects of phenol on barrier function of a human intestinal epithelial cell line correlate with altered tight junction protein localization. *Toxicology And Applied Pharmacology*, 241(1), 61-70, doi: 10.1016/j.taap.2009.08.002.
- Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E., & Hübner, U. (2018). Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment—A critical review. *Water research*, 139, 118-131. doi: 10.1016/j.watres.2018.03.042
- Mustafaoğlu, D. (2011). Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon Yöntemiyle Fenol Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum.
- Stasinakis, A. S. (2008). Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment—a mini review. *Global NEST journal*, 10(3), 376-385. doi: 10.30955/gnj.000598
- Oturan, M.A.; Aaron, J.J. (2014). Advanced oxidation processesin water/wastewater treatment: principlesand applications. A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(23):2577–2641, 2014. doi: 0.1080/10643389.2013.829765
- Öztürk, F. B. (2018). Elektro-Perokson Hibrit Prosesi ile Fenol Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, *Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gebze.
- Öztürk, H. (2019). Elektroksoydam Elektroksoydam Hibrit Prosesiyle Fenol Giderimi: Reaksiyon Kinetiği ve Metabolitlerin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kocaeli.
- Patel, N. K., Utter, R. G., Das, D., & Pecht, M. (2019). Surface degradation of strontium-based perovskite electrodes of solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 438, 227040, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.227040
- Pelaez, M., Nolan, N. T., Pillai, S. C., Seery, M. K., Falaras, P., Kontos, A. G., Dunlop, P. S. M., Hamilton, J. W. J., Byrne, J. A., O'Shea, K., Entezari, M. H., & Dionysiou, D. D. (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 331-349, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.05.036
- Phan, T. T. N., Nikoloski, A. N., Bahri, P. A., & Li, D. (2018). Heterogeneous photo-Fenton degradation of organics using highly efficient Cu-doped LaFeO₃ under

- visible light. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 61, 53-64. doi: 10.1016/j.jiec.2017.11.046
- Riaz, S., & Park, S. J. (2020). An overview of TiO₂-based photocatalytic membrane reactors for water and wastewater treatments. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 84, 23-41, doi: 10.1016/j.jiec.2019.12.021
- Said, K. A. M., Ismail, A. F., Karim, Z. A., Abdullah, M. S., & Hafeez, A. (2021). A review of technologies for the phenolic compounds recovery and phenol removal from wastewater. *Process Safety and Environmental Protection*, 151, 257-289, doi: 10.1016/j.psep.2021.05.015
- Samzadeh, A., Dehghani, M., Baghapour, M. A., Azhdarpoor, A., Derakhshan Z., Cvetnić, M., Bolanča, T., Giannakis, S., Cao, Y. (2022). Comparative photo-oxidative degradation of etodolac, febuxostat and imatinib mesylate by UV-C/H₂O₂ and UV-C/S₂O₈²⁻ processes: Modeling, treatment optimization and biodegradability enhancement. *Environmental Research*, 212, Part D, 113385, doi: 10.1016/j.envres.2022.113385
- Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, M. V., Arabindoo, B., Palanichamy, M., & Murugesan, V. (2003). Solar Photocatalytic Degradation of Azo Dye: Comparison of Photocatalytic Efficiency of ZnO And TiO₂. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 77(1), 65–82, doi: 10.1016/S0927-0248(02)00255-6.
- Shu, L., Sunarso, J., Hashim, S. S., Mao, J., Zhou, W., & Liang, F. (2019). Advanced perovskite anodes for solid oxide fuel cells: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(59), 31275-31304, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.09.220
- Sun, X., Wang, C., Li, Y., Wang, W., & Wei, J. (2015). Treatment of phenolic wastewater by combined UF and NF/RO processes. *Desalination*, 355, 68-74, doi: 10.1016/j.desal.2014.10.018
- Şahin, O. (2009). Fenol İçeren Atıksuların Elektrokimyasal Metot ile Arıtımı. Yüksek Lisans Tezi, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gebze.
- Taran, O. P., Ayusheev, A. B., Ogorodnikova, O. L., Prosvirin, I. P., Isupova, L. A., & Parmon, V. N. (2016). Perovskite-like catalysts LaBO₃ (B= Cu, Fe, Mn, Co, Ni) for wet peroxide oxidation of phenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 180, 86-93. doi: 10.1016/j.apcatb.2015.05.055
- Ulu, H.B., Değermenci, N., Dilek, F.B. (2020). Removal of Chloridazon Pesticide from Waters by Fenton and Photo-Fenton Processes. *Desalination and Water Treatment*, 194 (2020) 429–438, doi: 10.5004/dwt.2020.25905
- Ucun, H. (2008). Püskürtme Çevrimli (Jet-loop) Membran Biyoreaktörde Fenol İçeren Atıksuların Arıtılması. Doktora Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum.

- Umar, M., & Aziz, H. A. (2013). Photocatalytic degradation of organic pollutants in water. *Organic pollutants-monitoring, risk and treatment*, 8, 196-197, doi: 10.5772/53699
- Usta, H. (2016). Grafting Of Poly(Acrylamide) Onto Crosslinked Poly(Hema-Co Mma) Resin For Removal Of Phenol And Bisphenol A. *Istanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul
- Wang, G., Cheng, C., Zhu, J., Wang, L., Gao, S., & Xia, X. (2019). Enhanced degradation of atrazine by nanoscale $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskite activated peroxymonosulfate: Performance and mechanism. *Science of the Total Environment*, 673, 565-575. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.04.098
- Wang, H., Zhang, L., Chen, Z., Hu, J., Li, S., Wang, Z., Liu, J., & Wang, X. (2014). Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. *Chemical Society Reviews*, 43(15), 5234-5244, doi: 10.1039/C4CS00126E
- Xiao, H., Xue, C., Song, P., Li, J., & Wang, Q. (2015). Preparation of porous LaFeO_3 microspheres and their gas-sensing property. *Applied Surface Science*, 337, 65-71, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.02.064
- Yener, J., Aksu, Z. (1999). Atıksulardaki Fenol ve Klorofenollerin Aktif Karbon ve Kurutulmuş Aktif Çamur Adsorpsiyonu. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences* 23, 93 – 104.
- Yeşilöz, R. (2016). Yüzey Baskılanmış Bakteriyel Selüloz Nanofiberler ile Fenol Uzaklaştırılması. Doktora Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Yıldız, T. (2018). ZnO-TiO_2 İkili Fotokatalizör Sistemi ; Etkinliğinin Reaktif Turuncu 16 Azo Boya Üzerinde Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gebze.
- Yılmaz, H. (2015). Farklı İnce Film Fotokatalizörlerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Fotokatalitik Aktivitesi Üzerine Ultrases Enerjisi Etkisinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum.