

T.C
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MODİFİYE MAGNETİT YAPILARININ HAZIRLANMASI,
KARAKTERİZASYONU VE ANALİTİK UYGULAMALARI**

Yusuf GÖGEN

Danışman: Doç. Dr. K. Volkan ÖZDOKUR
İkinci Danışman Doç. Dr. Çağrı Ceylan KOÇAK

KİMYA
ANABİLİM DALI

ERZİNCAN
2022
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MODİFİYE MAGNETİT YAPILARININ HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU ve ANALİTİK UYGULAMALARI.

Yusuf GÖGEN

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. K. Volkan ÖZDOKUR
İkinci Danışman: Doç. Dr. Çağrı Ceylan KOÇAK

Özellikle sanayileşmenin yaygınlaşması ve küresel nüfusun çoğalmasına paralel olarak sürekli artan kimyasal kullanımı çevre kirliliğine sebep olmakta, toprak ve su sistemleri üzerinde olumsuz etkiler oluşturmaktadır. Ortaya çıkan bu olumsuz durum çevre ve insan sağlığı sorunu haline gelmektedir. Çevre kirliliğinin giderilmesi ve kirlenen bölgelerin remediasyonu halen güncel disiplinlerarası bir araştırma konusudur. Literatürde sıklıkla kullanılan adsorpsiyon, yüzdürme veya membran ayırma gibi geleneksel arıtım yöntemlerinde kirleticiler bir fazdan diğerine taşınır. Fakat yeni, yeşil ve verimli bir giderim yöntemi olan oksidasyon proseslerinde, organik kirleticiler CO₂ ve H₂O'ya kadar parçalanarak kirleticilerin tamamen ortadan kalkması sağlanmış olur. Bu tez kapsamında Prusya mavisi ile modifiye edilmiş magnetit nanoparçacıklar, çok duvarlı karbon nanotüp üzerine dekore edilmiştir. Elde edilen nanokompozit SEM-EDX, XRD, FTIR yöntemleriyle karakterize edilerek çok bilinen bir kirletici olan fenol molekülünün Foto-Fenton reaksiyonu ile parçalanmasında heterojen katalizör olarak kullanılmıştır. Uygulanan optimum koşullarda 100 mgL⁻¹ fenol UV ışığı altında 15 dakikada tamamen parçalandığı gözlemlenmiştir.

2022, 57 sayfa

Anahtar Kelimeler: MW-CNT, Fenol, Foto-Fenton, Modifiye magnetit, Nanokompozit.

ABSTRACT

Master Thesis

PREPARATION, CHARACTERIZATION and ANALYTICAL APPLICATIONS of MODIFIED MAGNETITE STRUCTURES

Yusuf GÖGEN

Erzincan Binali Yıldırım University
Graduate School of Natural Applied Sciences
Department Of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr.K.Volkan ÖZDOKUR
Co-Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Çağrı Ceylan KOÇAK

Environmental pollution has become a global human and environmental health problem, especially with increasing industrialization and the ever-increasing use of chemicals due to the global population, putting great pressure on the soil and water system. Removal of environmental pollution and remediation of polluted areas is still a topic of current interdisciplinary research. In conventional removal methods such as adsorption, flotation or membrane separation, which are frequently used in the literature, pollutants are transported from one phase to another. But in oxidation processes, which is a new, green and efficient removal method, organic pollutants are broken down into CO₂ and H₂O. In this way, it is ensured that the pollutants are completely eliminated. In this thesis, magnetite nanoparticles modified with Prussian blue were decorated on a multi-walled carbon anode. The obtained nanocomposite was characterized by SEM-EDX, XRD, FTIR methods and used as a heterogeneous catalyst in the degradation of phenol molecule, a well-known pollutant, by Photo-Fenton reaction. The conditions of the photo-fenton reaction (catalyst amount, pH, H₂O₂ concentration) were optimized. Under optimal conditions, it was observed that 100 mg L⁻¹ of phenol was completely degraded in 15 minutes.

2022, 57 pages

Keywords: Modified magnetite, MW-CNT, Nanocomposite, Phenol, Photo-Fenton.

TEŞEKKÜR

Laboratuvar çalışmalarım esnasında beni yönlendirmesi, verilerin değerlendirilmesi ve tez yazım aşamasındaki katkılardan ötürü çok değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. K. Volkan ÖZDOKUR’a, saygı değer hocam Sayın Doç. Dr. Çağrı Ceylan KOÇAK’a şükran ve saygılarımı sunuyorum.

Yüksek lisans eğitimine başlamam için beni motive eden, “beşikten mezara kadar ilim tahsil ediniz.” düsturunu bana şiar edindiren, okumanın yaşı yoktur deyip güzel bir anekdotla beni cesaretlendiren, Fen Edebiyat Fakültesi Dekanı Prof. Ekrem KÖKSAL hocama, bölüm başkanımız Sayın Prof. Dr. Osman ÇUBUK hocama, bilgilerinden çokça istifade ettiğimiz Sayın Prof. Dr. Bülent ÇAĞLAR hocama ve yardımlarını benden esirgemeyen bölümdeki bütün hocalarıma minnettarlığımı bildiririm.

Ayrıca tez çalışmalarım esnasında analizlerin yapılması, ölçümlerin alınması, verilerin saklanması hususunda benden yardımlarını esirgemeyen ve cihaz kullanımıyla alakalı her konuda yardımcı olan merkez laboratuvarlar sorumluları; Abdulaziz Güneş ve Harun Arslaner’e ayrıca teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimimi tamamlamam için bana her konuda yardımcı olan; Tercan Devlet Hastanesi yönetimine ve laboratuvardaki mesai arkadaşlarıma, ayrıca manevi desteklerini hep yanımda hissettiğim eşim Betül’e, oğlum Tunahan’a ve kızlarım Efnan ve Ebrar’a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yusuf GÖGEN

Ocak, 2022

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
1.GİRİŞ	1
2.KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.1. Literatürde Fenton Prosesi ile Yapılmış Çalışma Örnekleri	3
3.KURUMSAL TEMELLER.....	7
3.1. Nanoteknoloji.....	7
3.2. Nanoteknoloji Kullanım Alanları.....	8
3.3. Magnetit Yapısı.....	11
3.4. Magnetit Karakteristik ve Kristal yapısı	13
3.5. Manyetit Sentez Yöntemleri	14
3.5.1. Ortak çöktürme yöntemi	15
3.5.2. Termal parçalanma yöntemi.....	15
3.5.3. Hidrotermal sentez yöntemi	16
3.5.4. Ters misel yöntemi.....	16
3.5.5. Mikroemülsiyon yöntemi	16
3.5.6. Poliol yöntemi	17
3.6. Prusya Mavisi.....	17
3.7. Atıksu Arıtma Yöntemleri.....	18
3.7.1. Fiziksel arıtma yöntemi.....	18
3.7.2. Kimyasal arıtma yöntemi	19
3.7.3. Biyolojik arıtma yöntemi	20
3.7.4. İleri arıtma yöntemi.....	20
3.8. İleri Oksidasyon Prosesleri	21
3.8.1. Homojen prosesler	23

3.8.2. Heterojen prosesler.....	23
3.9. Foto-Fenton Prosesi	24
3.10. Fenton Prosesinin Avantajları ve Dezavantajları.....	26
3.11. Fenton Prosesini Etkileyen Faktörler	27
3.11.1. pH etkisi	27
3.11.2. Sıcaklık etkisi.....	27
3.11.3. Demir sülfat miktarı	28
3.11.4. Demir iyonunun türü.....	28
3.11.5. Reaksiyon süresi	28
3.11.6. Hidrojen Peroksit	28
3.12. Fenol ve Fenolik Bileşikler	29
3.13. Fenolik Bileşikler için Tayin Yöntemleri	30
4.MATERYAL ve YÖNTEM.....	31
4.1. Kullanılan Kimyasallar	31
4.2. Magnetit Prusya Mavisi Sentezi	31
4.3. CNT-Magnetit Prusya Mavisi Sentezi	31
4.4. Karakterizasyon Yöntemleri	32
4.4.1. XRD (X-ışınları kırınımı)	33
4.4.2. FTIR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi)	33
4.4.3. SEM (Taramalı elektron mikroskobu)	34
4.5. Fotokatalitik Bozunma Çalışmaları.....	34
5.ARAŞTIRMABULGULARI.....	36
5.1. Fenol Çözeltisi Hazırlama.....	36
5.2. Fenton Reaksiyonu Çalışma Prensibi	36
6.SONUÇveTARTIŞMA	37
6.1. SEM-EDX Analizi	37
6.2. XRD Analizi	42
6.3. FTIR Analizi	43
6.4. Foto Fenton Sonuçları.....	44
6.5. Sonuç.....	48
KAYNAKLAR	50

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1. Nanoteknoloji	7
Şekil 3.2. Nanoteknoloji Kullanım Alanları	9
Şekil 3.3. Doğal Magnetit Fotoğrafı	12
Şekil 3.4. Magnetitin ters spinel kristal yapısı	13
Şekil 3.5. Magnetit mineralinin tetrahedral ve oktahedral yüzeyi	14
Şekil 3.6. Prusya mavisi kimyasal yapısı ve görünümü (Amerikan Kimya Topluluğu)	18
Şekil 3.7. İleri oksidasyon prosesleri	22
Şekil 3.8. Foto-Fenton: a) Işık almayan kapalı ortam. b) UV Işık altında.	26
Şekil 4.1. PM modifiye magnetit ile dekore edilmiş MW-CNT hazırlanması	32
Şekil 4.2. XRD (X-ışınları Kırınımı) Cihazı	33
Şekil 4.3. FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)	34
Şekil 4.4. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Cihazı	34
Şekil 4.5. Spektrometre Cihazı	35
Şekil 6.1. Yalın MW-CNT SEM görüntüsü(100.000X ve 200.00X) büyütme	38
Şekil 6.2. MW- CNT'nin EDX Spekturumu	38
Şekil 6.3. PMM SEM görüntüsü (150.000X ve 200.000X)	39
Şekil 6.4. PMM'ye ait EDX spektrumu ve elementel analiz sonuçları	39
Şekil 6.5. PMM-CNT kompozitinin SEM görüntüsü (100.000X)	40
Şekil 6.6. PMM-CNT kompozitinin SEM görüntüsü (150.000X)	40
Şekil 6.7. PMM-CNT kompozitinin SEM görüntüsü (200.000X)	41
Şekil 6.8. PMM-CNT kompozitinin EDX spektrumu ve sonuçları	41
Şekil 6.9. XRD Spektrumu Pikleri	42
Şekil 6.10. FTIR Spektrumları	43
Şekil 6.11. Katalizör Miktarı	45
Şekil 6.12. Foto-Fenton degradasyonuna pH Etkisi	46
Şekil 6.13. Foto-Fenton degradasyonuna H ₂ O ₂ miktarının etkisi	46
Şekil 6.14. Farklı fenol derişimlerinde katalizörün degradasyon profilleri	47
Şekil 6.15. Degradasyon profillerinin karşılaştırılması	48

SİMGELER ve KISALTMALAR

FTIR	:	Fourier Dönüşümlü Kıızıl Ötesi Spektroskopisi
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
EDX	:	Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
XRD	:	X- Ray Difraktometresi
TGA	:	Termogravimetrik Analiz
APTES	:	3-aminopropiltrietoksisilan
MRI	:	Manyetik Rezonans Görüntüleme
UV	:	Ultraviyole (Morötesi)
Fe₃O₄	:	Magnetit
DNA	:	Deoksiribo Nükleik Asit
Fe	:	Demir
Co	:	Kobalt
Mn	:	Manganez
Ni	:	Nikel
Mg	:	Magnezyum
Cr	:	Krom
Zn	:	Çinko
Ti	:	Titanyum
CP	:	Karbon Pasta
Al	:	Alüminyum
Bi	:	Bizmut
V	:	Vanadyum
C	:	Karbon
Pt	:	Platin
O	:	Oksijen
g	:	Gram
mg	:	Miligram
m	:	Metre
nm	:	Nanometre

1. GİRİŞ

Özellikle sanayileşmenin ve küresel nüfusun çoğalmasına paralel olarak sürekli artan kimyasal kullanımı çevre kirliliğine sebep olmakta, toprak ve su sistemleri üzerinde olumsuz etkiler oluşturmaktadır. Ortaya çıkan bu durum çevre ve insan sağlığı sorunu haline gelmektedir. Çevre kirliliğinin giderilmesi ve kirlenen bölgelerin remediasyonu halen güncel disiplinlerarası bir araştırma konusudur. Literatürde sıklıkla kullanılan adsorpsiyon, yüzdürme veya membran ayırma gibi geleneksel arıtım yöntemlerinde kirleticiler bir fazdan diğerine taşınır. Fakat verimli bir giderim yöntemi olan oksidasyon proseslerinde, organik kirleticiler CO₂ ve H₂O'ya kadar parçalanarak kirleticilerin tamamen ortadan kalkması sağlanır (Legrini vd., 1993).

Kullanılmakta olan sular ve atık sularda bulunan toksik maddelerin giderimi önemli bir sorun oluşturmaktadır. Klasik yöntemlerle yapılan arıtım prosesleri organik kirleticilerin giderimi hususunda çoğu kez yetersiz kalmaktadır. Toksik atık suların ve özellikle organik madde içeren atık suların arıtılmasında kullanılmakta olan klasik arıtma sistemlerinin olumsuz etkilerini ortadan kaldırmak için ön arıtma veya son arıtma işlemi olarak ileri oksidasyon proseslerinin kullanımı son zamanlarda oldukça önem arz etmektedir (Gupta ve Suhas, 2009).

Günümüzde organik kirleticilerin ve toksik maddelerin arıtılması işlemlerinde ileri oksidasyon proseslerinden faydalanılmaktadır. Bu prosesler seçici olmaları, verimli olmaları ve geniş kullanım alanlarına sahip olmaları nedeniyle ümit verici bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Uygulanan ileri oksidasyon prosesleri toksik maddelere ve biyolojik parçalanmalara mukavemetli organik maddelerin zararsızlaştırılarak giderilmesi prensibiyle çalışmaktadır. Bu uygulamanın birçok organik maddenin arıtılmasında etkili bir yöntem olduğu bilinmektedir (Mangas vd., 1998).

Biyolojik bozunma prosesi organik atıkların gideriminde en çok kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde kullanılan toksik karışımlar mikroorganizmalara karşı öldürücü olmalarına rağmen bazı kimyasal maddelerin bozunması esnasında daha toksik ürünler açığa çıkmaktadır. Bu durum çevre ve insan sağlığını tehdit ettiğinden arzu edilen bir durum değildir. Bu sebeple toksik maddelerin zararsız hale getirilmesini amaçlayan uygulamalarla ilgili çalışmalar yoğunluk kazanmıştır (Çatalkaya vd., 2004).

Endüstriyel üretimin ve sanayileşmenin artmasıyla oluşan atık suların çevreye zararsız hale getirilerek bu suların tekrardan kullanıma sunulması birçok araştırmanın ana konusu olmuştur. Yapılan araştırmalar atık suların arıtılarak geri kazanılması ve bu suların endüstride ve diğer alanlarda tekrardan kullanılmasının sağlanması için ileri oksidasyon proseslerine ne kadar ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir. Atık sulardaki kirleticilerin giderilmesinde kullanılan arıtma yöntemleri içerisinde daha az işletim problemi olan ve diğer ileri arıtma yöntemlerine kıyasla daha yüksek arıtma verimi sağlayan ileri oksidasyon yöntemi son dönemlerde endüstriyel atık suların arıtımında da önemli bir yer tutmaktadır (Gogate ve Pandit, 2004).

Yapılan birçok çalışmada fenol ve diğer organik kirleticileri bünyesinde bulunduran atık suların arıtılmasında ileri oksidasyon prosesleri olan; UV/H₂O₂, Fenton ve Foto-Fenton uygulamalarından faydalanılarak kirleticilerin giderilmesi sağlanmıştır. Atık suların arıtılma işleminin gerçekleştirilmesi için; organik maddeler, askıda katı maddeler ve toksik maddelerin çeşitli arıtma prosesleri kullanılarak istenilen düzeye indirgenmesi hedeflenmiştir. Bu prosesler uygulanarak atık suların geri kazanılması ve bu suların endüstride tekrardan kullanılmasına olanak sağlamıştır. Böylelikle endüstride temiz su temin edilmesi, atık su birikimlerinin önüne geçilmesi ve halihazırda bulunan temiz suların kullanımını minimize ederek maliyet giderlerinin düşürülmesinde önemli bir katkı sağlamıştır (Lens vd., 2002).

Bu kapsamda Prusya mavisi ile modifiye edilmiş magnetit nanoparçacıklar, çok duvarlı karbon nanotüp üzerine dekore edilmiş ve karbon nanotüpler hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Elde edilen nanokompozit, SEM-EDX, XRD, FTIR yöntemleriyle karakterize edilerek çok bilinen bir kirletici olan fenol molekülünün Foto-Fenton reaksiyonu ile parçalanmasında heterojen katalizör olarak kullanılmıştır. Ayrıca sularda bulunan en önemli kirleticilerden biri olan fenolün atık sulardan Foto-Fenton yöntemiyle gideriminde etkili olan katalizörün sentezlenmesi ve sentezlenen bu katalizörün karakterizasyonu hedeflenmiştir. Yapılan çalışmada Prusya mavisi ile modifiye edilmiş magnetit nanoparçacıklar, çok duvarlı karbon nanotüp üzerine dekore edilerek çok bilinen bir kirletici olan fenol molekülünün Foto-Fenton reaksiyonu ile parçalanmasında katalizör olarak kullanılmış ve fenol giderimi için etkili bir yöntem olduğu anlaşılmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Literatürde Fenton Prosesi ile Yapılmış Çalışma Örnekleri

Bali (2006)'da yaptığı çalışmasında, boyar madde olarak kullanılan; remazol turkuaz mavisi ve polivinil alkol içeren yapay dokumacılık endüstrisindeki atık sulardaki rengin giderilmesi amacıyla demir koagülasyonlu ve $H_2O_2/Cu(II)/Piridin$ oksidasyon ve koagülasyonu kapsayan fenton prosesi üzerinde araştırmalar yapmıştır. Bu çalışma esnasında; pH, koagülant miktarı, polielektrolit tipi, hidrojen peroksit ve demir gibi etkileşime giren değişkenlerin belirlenmesini araştırmıştır. Çalışma sonucunda Fenton için en uygun reaktifin Fe^{+2}/H_2O_2 olduğu ve 1,21/1 molar dozlarda %96 oranlarında renk gideriminin olduğunu ortaya koymuştur.

Arslan ve Balcı (2010)'daki çalışmalarında fenol tayini için elektrokimyasal yöntem geliştirmişlerdir. Bunun için önce fenol, katekol ve kinonun kare dalga voltammetrisi (SWV) ve döngüsel voltammetri (CV) ile elektrokimyasal davranışları çeşitli elektrot ve destek elektrolitlerle incelemişlerdir. Bu çalışmada en uygun elektrodun altın (Au) elektrot, destek elektrolitin de pH:5, CH_3COOH/CH_3COONa (asetik asit/sodyumasetat) tamponu olduğu görülmüştür. Katekol ve fenol'ün SWV ile elektrokimyasal davranışları incelendiğinde; katekolün +0,24 V'da, fenolün ise -0,20 V'da birer indirgenme piki verdiklerini gözlemlemişlerdir. CV ile yapılan çalışmalarda ise katekol ve kinonun geri dönüşümlü fenolün ise geri dönüşümsüz pikler verdikleri görülmüştür. Atık sularda bulunabileceği düşünülen; Al^{3+} , Sn^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Se^{4+} , As^{6+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Sb^{3+} , Pb^{2+} gibi girişimcilerin etkileri incelemişlerdir. Bunlardan Cr^{3+} , Cd^{2+} ve Sb^{3+} 'un sırasıyla 1/10, 1/7 ve 1/3 oranında girişim yaptığı saptanmıştır. Son olarak bilinen miktardaki fenol derişimini standart ekleme metodu ile tayin ederek metodun uygulanabilirliğini ortaya koymuşlardır.

Kang vd. (2000) yılındaki çalışmalarında dokumacılık sektöründe kullanılan atık sulardaki renk giderimi için fenton prosesi uygulamışlardır. Yaptıkları bu çalışma esnasında optimum şartları; pH: 3,5'de, Fe^{+2} miktarını 20 mg/L ve H_2O_2 miktarını da 100 mg/L olarak belirlemişlerdir. 30 dakika boyunca devam eden reaksiyon sonucunda renk giderim veriminin; %96 olduğu fakat KOİ gideriminin ise %36 seviyelerinde kaldığını belirlemişlerdir.

Huang vd. (2001)'de yaptıkları çalışmada petrokimyasal atık suların arıtılmasında fenton ve elektro-fenton proseslerinin etkinliğini araştırmışlar ve çalışma sonucunda elde ettikleri verileri karşılaştırmışlardır. Her iki fenton yönteminin uygulamasında da optimum pH değeri 3,5 ve Fe^{2+} dozunu 1200 mg/L ayrıca H_2O_2 dozunu ise 600 mg/L olarak kullanmışlardır. Fenton uygulama sonucunda KOİ gideriminin %35, elektro-fenton uygulamasında ise KOİ gideriminin %86 olduğunu ortaya koymuşlardır.

Demirci (2007)'deki çalışmasını, fenton ve Foto-Fenton metotları ile indigo boyası üzerine yapmıştır. Elde ettiği sonuçlarla, pH: 2,8'de yani asidik ortamda, oksidasyon seviyesindeki yükselişin maksimum seviyede olduğu görülmüştür. İndigo boya atık su gideriminde en fazla kullanılan Fe^{+2}/H_2O_2 oranının 1/13 olduğunu belirlemiştir. Foto-Fenton yöntemi UV ışık altında veya solar ışınlamada yapıyor olsa bile reaksiyonun başlangıcında önemli bir değişikliğin olmadığını gözlemlemiştir. Fenton ve Foto-Fenton proseslerinin her ikisinde de kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi ve toplam organik karbon giderimi için etkili olduğunu ortaya koymuştur. Fakat Foto-Fenton prosesinde renk giderim verimi, (TOK: toplam organik karbon, KOİ: kimyasal oksijen ihtiyacı ve AKM: Askıda Katı Madde) fenton prosesinden fazla olduğundan dolayı arıtma işlemlerinde Foto-Fenton prosesi, fenton prosesine göre daha fazla tercih edilmektedir.

Şahinkaya ve Kesek (2021)'de modifiye fenton prosesiyle atık aktif çamurun parçalanmasını incelemişlerdir. Çalışmalarında demir kaynağı için nano yapıdaki demir (II) ve demir (III) oksit kullanmışlardır. Yaptıkları bu araştırmada; pH değeri, kullanılan demir miktarı ve H_2O_2 miktarının optimizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada çözünmüş fazdaki çamurun, KOİ ve protein konsantrasyonuna etkisini ve fenton yönteminin çamurun bulanıklığının giderilmesindeki etkilerini araştırmışlardır.

Çözünmüş fazdaki çamuru parçalamak maksadıyla optimum pH değeri 3 olarak alınmıştır. Demir ve H_2O_2 dozlarını sırasıyla 8 ve 80 g/kg TS olarak belirlemişlerdir. Uygun koşullarda yapılan kinetik çalışmalar sonucunda çamurun parçalanması ile ortaya çıkan çözünmüş KOİ artışının sıfırcı derecedeki değerinin kinetik modele uygunluğu görülmüştür. Ayrıca protein yoğunluğundaki artışın ise birinci derece kinetik modelle uyumlu olduğunu görmüşlerdir. Çalışma sonucunda aktif çamuru parçalamak için fenton prosesinde kullanılabilir katalizör olarak demir (II) ve demir (III) oksidin olduğunu ortaya koymuşlardır.

Saatçi ve Hanay (2013) yılında yaptıkları çalışmalarında; indigo boyar madde bulunduran atık suda renk giderimi maksatıyla araştırma yapmışlardır. Renk giderimi için optimum pH değerinin 4 olduğunu belirlemişlerdir. pH değerinin 2-3 olduğu aralıklarda uygulanan süreye bağlı olarak renk gideriminde tutarsızlıklar olduğunu gözlemlemişlerdir. Ortaya çıkan olumsuz bu durum asidik pH'larda elektrotta bulunan demir'in zaman içerisinde fazlaca çözülmesi sonucu reaksiyon esnasında oluşan OH⁻ iyonuna paralel olarak, sistem pH'sinin bir miktar yükselmesine bağlı olarak H₂O₂ stabilizasyonunun bozularak reaksiyonların tekrar gerçekleşmesiyle açıklanmıştır. İlave edilen H₂O₂ konsantrasyon değerleri optimize edilerek, H₂O₂/Fe⁺² oranlarının molar konsantrasyon miktarına göre standart pH'si tespit edilmeye çalışılmıştır. Bunun için; 69,8; 93,1; 116 ve 140 mM konsantrasyonlarda ve reaksiyon ortamının başlangıç pH değeri 4 olacak şekilde farklı farklı çalışmalar yapmışlardır. Reaksiyon süresine ve ilave edilen H₂O₂ oranına göre renk giderim verimi üzerinde durmuşlardır. Bu çalışmada 69,8 mM H₂O₂ miktarından fazla konsantrasyonlarda renk gideriminin neredeyse %100 olduğunu tespit etmişlerdir.

Liu vd. (2005)'de yaptıkları çalışmada asidik boya, direkt boya ve vat boya ile fenton ve UV/fenton yöntemlerini kullanarak atık sularda renksizleştirme ve indirgenme çalışmaları yapmışlardır. Yaptıkları çalışmada, pH değerinin, demir ve hidrojen peroksit dozlarının etkisini Jar testi yardımıyla belirleyerek toplam organik karbon giderimlerini karşılaştırmışlardır. 15 dakikalık bir süre için fenton ve UV/Fenton karşılaştırmasında FeSO₄.7H₂O/H₂O₂ oranının 1/4 ve pH'sinin yaklaşık olarak 2,5 olduğu ve çalışma sonucunda ulaşılan verimin fenton yöntemi için %99,3 ve UV/Fenton için ise verimin %99,67 olduğunu saptamışlardır.

Gökkuş (2006)'daki çalışmasını 2 adet boyar madde kullanarak yapmıştır. Yaptığı çalışmada; Dispers boyar madde içeren tekstil atık suyuna fenton prosesi uygulamıştır. Sentetik tekstil atık sularının fenton prosesiyle arıtımını amaçlamıştır. Çalışma optimum şartlarını, pH:3, Fe⁺²: 50 mg/L, H₂O₂: 75 mg/L olarak belirlemiştir. Numunelerini hızlı ve yavaş olarak; 120 rpm ve 30 rpm karıştırma hızında çalışmıştır. Dispers sarı 119 boyar madde için için %99,7 renk giderim verimi ve %98,7'de KOİ giderimi elde etmiştir. Dispers kırmızı 167 boyar maddesi için ise renk giderim veriminin %94,9 ve KOİ gideriminin ise %96,1 olduğunu ortaya koymuştur.

Süzen (2015) yılındaki çalışmasında katyonik ve anyonik özelliklere sahip Reaktif black-5 (Rb-5) ve Metilen viyole-5 (Mv-5) boyar maddelerinin sabit sıcaklıkta, 30°C’de fenton prosesiyle renk giderim çalışmalarını yapmıştır. Deneyler esnasında renk giderim tasarımı ve giderim performansını “yanıt yüzey yöntemi” (YYY) ile optimum değerlerini incelemiştir. Çalışmasında reaktif olarak FeSO₄ ve H₂O₂’i kullanmıştır. Kullanılan her iki boya maddesi içinde pH değeri, Fe⁺² ve H₂O₂ dozu ve boyar maddelerin konsantrasyonunu değişken parametreler olarak belirlemiş ve YYY’ni kullanarak belirlemiş olduğu deneysel araştırmaları yapmıştır. Elde ettiği sonuçlar; Rb-5 ve Mv-5 boyar maddeleri için renk giderim veriminin %99’un üzerinde olduğunu göstermiştir. Maksimum giderimin elde edildiği şartların ise iki madde için; pH: 2,5/3,5 iken Fe⁺² dozu: 25/30 ppm, H₂O₂ dozu: 240/250ppm ve boya konsantrasyonlarının ise 120/50 ppm olduğunu ortaya koymuştur.

Lin ve Chen (1997)’de tekstil endüstrisinde ikincil arıtma tesisinden çıkan atık suların giderimi için iyon değişim yöntemi, kimyasal koagülasyon ve fenton proseslerini kullanmışlardır. Atık suyun rengi, bulanıklığı ve KOİ giderimi için fenton prosesi ve kimyasal koagülasyonun etkili olduğunu ortaya koymuşlardır. Atık suda KOİ değerini, suyun sertliği, demir iyonu konsantrasyonu, suyun iletkenliğini ve AKM miktarının önemli ölçüde azaltılarak atık suyun tekrar kullanım standardına ulaşmasının ise iyon değiştirici yöntemle mümkün olduğunu tespit etmişlerdir. Optimum şartların fenton prosesinde; pH:3 ve FeSO₄/H₂O₂ oranının ise 3/4 olduğu, KOİ verimi ve renk gideriminin en yüksek seviyelerde olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca katyon/anyon değiştirici reçinelerin oranlarında 2 olarak bulmuşlardır.

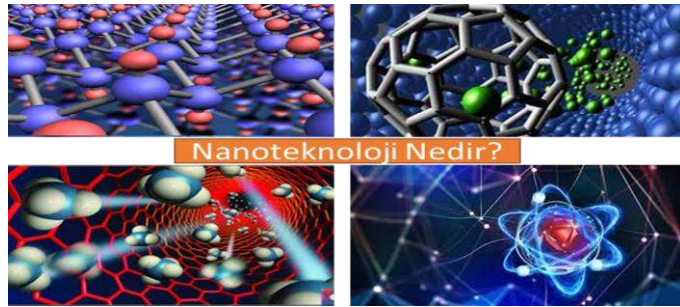
Özgüroğlu ve Şahinkaya (2019)’daki çalışmalarında atık sulara uyguladıkları fenton prosesiyle kimyasal oksijen ihtiyacı, anyonik ve nonanyonik yüzey aktif maddeler için pH, demir ve hidrojen peroksit miktarlarını ayarlamaya çalışmışlardır. Bu çalışmada optimum şartlar için; Fe⁺²: 50 mg/L, H₂O₂: 50 mg/L ve pH değeri için ise 7,4 değerlerini belirlemişlerdir. Optimum şartlar altında yaptıkları çalışmalarda, kimyasal oksijen ihtiyacı, anyonik ve nonanyonik yüzey aktif maddelerin giderilmesinde sırasıyla %75, %99,9 ve %99,5 gibi bir verim elde etmişlerdir. Yaptıkları bu çalışmalar sonucunda fenton ve modifiye fenton proseslerinin arıtmada yüksek verimliliğe sahip olduğunu ortaya koymuşlardır.

3. KURUMSAL TEMELLER

3.1. Nanoteknoloji

Nanoteknoloji; 1 ile 100 nm boyutunda materyaller kullanılarak yürütülen; bilim, mühendislik ve teknoloji alanıdır. Atomik ve moleküler seviyedeki çalışmalardır. Çok küçük anlamına gelen nano kelimesi milyarda 1'i ifade etmektedir. Bu oran göz önünde bulundurulduğunda nano boyuttaki çalışmaların ne kadar küçük ölçeklerde yapıldığını anlamak mümkündür (Allhoff, 2009).

Atomların yapısıyla ve dizilişleriyle uğraşarak yüzlerce hatta binlerce atom grubunun bir araya gelmesiyle nano ölçekli yapılar oluşturulmaktadır. Nanoteknoloji; biyolojik, fiziksel ve kimyasal vakaların tanısı için nano boyuttamateryallerin üretilmesi, yöntemlerin geliştirilmesi, tasarımı, karakterizasyonu ve uygulamalarını içermektedir. Nanoteknoloji; biçimsel hafızalı malzemeler, faz değiştiren materyaller, elektriksel uygulamalar, nano boyut ve nano ölçekli yüzeyler oluşturmak için yapılan çalışmaların tümünü kapsamaktadır. Metal oksitler ve metal organik ağlar (MOF), metal nanopartiküller, karbon allotropları (CNT, grafit, grafenoksit, vb.) ve polimer malzemeler en fazla bilinen nanoteknolojik yapılara örneklerdir. (Bkz. Şekil 3.1)



Şekil 3.1. Nanoteknoloji

Metrenin milyarda birini ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) ifade etmekte kullanılan nano boyutu anlamak için insanın saç teli çap ortalamasının yaklaşık olarak 100.000 nm olduğu düşünüldüğünde ne kadar küçük bir ölçekten bahsedildiği çok daha iyi anlaşılmaktadır. Ortalama 100 ile 1000 kadar atom farklı işlemlerden geçirilerek bir araya gelir ve nano yapıdaki bir objeyi meydana getirirler. Bu bakımdan nanoteknoji “çok küçük maddelerin teknolojisi” olarak bilinir (Özdoğan vd., 2006).

Farklı boyutlarda sentezlenen nanopartiküllerin çapları 100 nm veya daha küçük boyutlarda olduklarında üstün özellikler gösterirler. Nanopartiküllerin yüksek verimde sentezlenebilmesi için saf ve homojen boyutta dağılım göstermeleri gerekmektedir. Nano malzemelerin; nanopartiküller, nanokristaller, nanoteller, nanoçubuklar, nano ince filmler ve nanotüpler gibi farklı şekillerde hazırlanmaları mümkündür (Qu vd.,2001). Nanoteknolojik yapılar parçacık, kristal, tüp, küme ve tabaka şeklinde birçok yapıyı içerisinde bulundurur. Nanoteknoloji nanoboyuttaki birçok malzemeyi bünyesinde barındırdığından, nano cihaz ve malzemelerin tasarlanması, üretimi ve işlevsel olarak kullanımında içermektedir (Jamieson vd., 2007).

Nano boyutlu yapıların üstün fiziksel özelliklerinden faydalanılarak çok çeşitli alanlarda farklı malzemeler üretilmektedir. Nanoteknolojinin elektronik, mekanik, biyoteknoloji, tıp, farmakoloji, makine, savunma ve tekstil sanayileri, optik, biyomedikal alanlar ayrıca bilişim ve iletişim alanları gibi çok geniş uygulama sahaları bulunmaktadır. Nanoteknolojiyi diğer uygulamalardan farklı kılan husus nano boyuttaki yapılarıyla alakalıdır. Nano boyutlu inorganik nano malzemelerin kullanımının yaygınlaşmasıyla birlikte nano ölçekteki malzemelere olan ilgi her geçen gün giderek artmakta ve bu konudaki araştırmalar hız kazanmaktadır (Gençer, 2009).

Kullanılan malzemenin türüne göre nanoparçacıklar; polimerik, metalik ve yarı iletken nanopartiküller olarak gruplandırılırlar. Metalik nano yapılardan oluşan manyetik nanopartiküller mıknatısa duyarlılık gösterirler. Demir, nikel, kobalt gibi manyetik metallerin karıştırılmasıyla alaşımlar oluşmaktadır (Liu, 2006). Farklı materyallerle sentezlenen ve birbirinden farklı özellikler gösteren nanoparçacıklar; bileşiklerin sentezlenmesi, analizi ve karakterizasyonunu nano ölçekte gerçekleştirdiğinden dolayı nanokimyanın vazgeçilmez alanlarından biri haline gelmiştir (Nagarajan vd., 2008).

3.2. Nanoteknoloji Kullanım Alanları

Nanoteknolojinin yararları gün geçtikçe ortaya çıkmakta ve kullanım alanları oldukça yaygın hale gelmektedir. Nanoteknolojik malzemeler her geçen gün gelişmeye devam etmekle birlikte günümüzde pekçok teknolojik alanlardananoteknolojik materyallerin kullanımı ile karşılaşmak aşikârdır. Bu nanoteknolojik materyaller çok değişik alanlarda kullanıldığından çok fazla farklılıklar göstermektedirler.

Nanoteknolojik malzemelerin kullanımı her alanda yaygın olduğundan kullanım alanlarını sınırlandırmak pek de mümkün gözükmemektedir. Kısacası nanoteknolojik malzemelerin kullanımı; metalürjide, fizikte, kimyada, matematikte, eczacılıkta, tıpta, bilgisayar ve elektronikte görmek mümkündür. Nanoteknoloji; imalat sektöründe, çevre ve enerjide, havacılık ve uzay araştırmalarında, savunma sektöründe, biyoteknolojide, tarım ve gıdada, mikrosensörlerin üretiminde, mikromakinaların yapımında, lazer yapımında, optoelektronik devrelerin diazınında, en ufak değişiklikleri bile fark ettiği için bir çip içerisine entegre edilerek trafik sensörü olarakta kullanılmaktadır. Ayrıca otomobillerin tanınmasında ve manyetik alanlarına bakarak tiplerinin belirlenmesinde yine nanotoknolojik malzemler kullanılmaktadır (Singh vd., 2009). Aşağıdaki görselde nanoteknolojinin kullanım alanları verilmiştir. (Bkz. Şekil 3.2)



Şekil 3.2. Nanoteknoloji Kullanım Alanları

Sağlıkta nanoteknolojinin uygulanması maksatıyla nano boyuttaki malzemelerin ve robotların geliştirilmesi çalışmaları yürütülmüştür. Elde edilen yeni teknolojiler sayesinde hücresel ve moleküler seviyede onarımlar hedeflenmiştir. Geliştirilen bu nanoparçacıklar vasıtasıyla hücreler arasında madde taşınımına imkân sağlanacaktır. Ayrıca nanoteknolojik aletlerdiagnostik urlarda ve mikrocerrahide de kullanılmaktadır. Nanoteknolojik malzemeler canlı hücrelere moleküler seviyede müdahale etme imkânı sağlayacaktır. Bu teknolojiler sayesinde canlı organizmalarla etkileşime geçilerek teşhis ve tedavi olanaklarını kolaylaştıracaktır (Özdoğan vd., 2006b).

Kanser tedavisinde nanoparçacıklar kullanılarak sadece hasarlı hücrelerin imhası hedeflenip normal hücrelere zarar verilmeden tedavinin gerçekleşmesi amaçlanmıştır. Nanoparçacıklar kanserli dokulara bağlanarak ölü hücrelerin ısı vasıtasıyla ortadan kaldırılmasını mümkün kılacaktır. Muhtemelen çok yakın bir gelecekte nanorobotlar insan damarları içerisinde gezerek kanserli hücrelerinin, virüslerin ve vücut içerisindeki zararlı bakterilerin imhasını sağlayacaktır (Guvd., 2010).

Ayrıca nonofiber teknolojiler cilt'in çabuk deforme olmadan genç kalmasını sağlamak, yaşlanmaya bağlı olarak deride oluşan olumsuz etkileri yavaşlatmak ve cilt sorunlarını çözmek amacıyla kullanılmaktadır. Cilt yüzeyinde bulunan yara ve yanıkların tedavi edilmesi için kullanılırlar. Gözenekli yapılara sahip olmalarından akıntılı yaralarda nanofiberlerin kullanılması yaraların çabuk iyileşmesinde büyük bir etkiye sahiptir. Bu özelliklerinden ötürü yaraların erken kabuk bağlamasını önler ve bu sayede yaradan akan sıvısının dışarı atılmasını sağlayarak cilt altında birikmesine engel olur ve yaraların enfekte olmasının önüne geçilir. Böylece vücudun iltihap alma riskini azaltıp yaralı bölgenin en kısa süre içerisinde iyileşmesini sağlar. Nanoparçacıklar virüsler için de kullanılmaktadır. Bu parçacıklar virüsleri öldürmede etkilere olmasalarda, yapılarında taşıdıkları enzimler sayesinde virüslerin çoğalmasına engel olurlar (Çakmak, 2011).

Dokumacılık sektöründe, nanoteknoloji çeşitli ebatlarda farklı tekstil malzemelerinin üretilmesinde kullanılmaktadır. Kumaş üretiminde ve bu kumaşların işlenmesinde yine nanoteknolojik uygulamalardan faydalanılmaktadır. Doğal ve sentetik olarak üretilen tüm tekstil ürünlerinin yapı taşları nonapartiküler lif oluşturacak şekilde dizilirler ve bu lifler ipliğin yapısını teşkil eder. Tekstil sanayisinde kullanılan malzemelerin verimliliği ve fonksiyonları nanoteknoloji sayesinde geliştirilmektedir. Kumaş yüzeyine, lifler ve iplere üstün özellik sağlayan nanokompozitlerin kullanımında yine nanoteknolojiden faydalanılmaktadır (Kut ve Güneşoğlu, 2005).

Savunma sanayinde nano malzemelerle yapılmış aygıtlar daha hafif, daha sağlam ve daha uzun ömürlü olmaktadır. Nano algılayıcılar ile zararlı gazlar ve radyoaktif serpinti tespit edilebilmektedir. Nano ve mikro mekanik aygıtların birleştirilmesi ile nükleer savunma sistemleri kontrol edilebilmektedir. Ayrıca askeri amaçla kullanılan nanoteknoloji sayesinde çabuk kirlenmeyen ve yıpranmayan kumaşların üretilmesi yaygınlaşmaya devam etmektedir (Roco, M.,2011).

Nanoteknolojiden faydalanılarak yapılan polimerlerle çok daha verimli ampuller üretilmiştir. Nanopartiküllerin rüzgâr tribünlerinde kullanılmasıyla kanat ağırlıkları azaltılarak daha verimli sonuçlar elde edilmiştir. Hafifliklerinden faydalanılarak karbon nanotüpler tribün kanatları yapımında kullanılmış ve verim artırılmıştır. Bunların yanı sıra karbon nanotüplerle üretilen elektrik kablolarının iç direncinin normal üretilen kablolarla nazaran çok daha fazla olduğu görülmüştür (Anonim,2014).

3.3. Magnetit Yapısı

Magnetit; spinel yapısında ferromanyetik Fe_3O_4 formülüyle gösterilen bir demir mineralidir. Kimyasal formülü $FeO.Fe_2O_3$ şeklinde de gösterilen magnetit iki farklı değeriğe sahip Fe atomu içermektedir. Magnetit Fe_3O_4 molekül yapısında olup bu yapı içerisinde bulunan, Fe iyonlarından birisinin değerinin +2 ve diğer ikisinin değerinin ise +3 olduğu bilinmektedir. Magnetit maddelerin diğer mıknatıslık özelliği olan maddelere kıyasla önemli bir üstünlüğünde ileri oksidasyona uğramamasıdır.

Fe atomu; 3d orbitalinde bulunan 4 adet paylaşılmamış elektronlar sebebiyle güçlü manyetik moment oluşmaktadır. Kristal yapıları sahip olduklarından dolayı farklı manyetik durumlar ortaya çıkmaktadır. Polarize olmuş her bir elektron kristal örgü içerisinde komşusuna kıyasla paralel yada antiparalel konumda pozisyon alır ve bu tür durumlar ölçelebilen manyetik momentin oluşmasını sağlar (Figuerola vd.,2010). Mıknatıs taşı siyah renkte veya demir siyahı rengine olabildiği gibi, bazende koyu kahverenkte ve metalik görünümündedir. Magnetit demir ağırlıklı olmakla birlikte yapısında; Al, Co, Ni, Cr, Mn, Mg, Ti, V ve Zn bulundurur (Reguera vd., 2019).

Manyetik nanopartiküllerin istenilen yapı ve boyutta sentezlenebilmesi için farklı yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden bir tanesi Fe(II) ve Fe(III) tuzlarının birlikte çöktürülmesi şeklindedir. Diğer bir yöntem ise yüksek sıcaklıkta Fe(III)'ün Fe(II)'ye indirgenme reaksiyonudur (Majewski ve Thierry, 2007). Sentezlenen manyetik nanopartiküllerin boyutları, çapları ve yüzey alanları birbirinden farklı özellikler göstermektedir. Nanopartiküllerin önemli özelliklerinden biriside boyutlarının çok küçük olmasıdır. 10-20 nm boyutunda veya daha küçük olmaları ve büyük yüzey alanlarına sahip olmaları onlara üstün özellikler kazandırmaktadır (Sakallıoğlu, 2013). Görselde doğal magnetite ait fotoğraf verilmiştir. (Bkz. Şekil 3.3)



Şekil 3.3. Doğal Magnetit Fotoğrafi

Demir oksitler insanoğlu tarafından kullanılan ilk doğal manyetik maddeler olması münasabetiyle önemli bir konuma sahiptirler. Manyetik maddeler farklı kimyasal özellikleri bünyesinde bulundurlar. Manyetit yapısı oksijen atomlarının bütün eksenler boyunca her biri diğerine ters konumda pozisyonlanmış bir küp içerisinde düzenli bir şekilde yerleşmiş hücre merkezli şekil ve ters spinel kristal yapıdan meydana gelmektedir (Sarıbuğa, 2014). Laboratuvarında sentezlenen manyetit nanoparçacıkların çapları ortalama 30 nm'den küçük olduğunda süperparamanyetik özellikler gösterirler. Süperparamanyetik özellik, nanoparçacıklar arasındaki manyetik bağlantı kuvvetlerini ortadan kaldırmak için manyetik alanlarda yeteri kadar termal enerji olduğu durumlarda ortaya çıkmaktadır (Mahmed, 2013).

Doğal mıknatıslık özelliğine sahip olmaları ve laboratuvar ortamında sentezlenmelerinin kolay olması, magnetit nanoparçacıkları araştırmacılar açısından cazip hale getirmiştir. Magnetit nanoparçacıklar mıknatıs tarafından kuvvetle çekildiğinden manyetik ayırıcı veya manyetik seperatörlerle manyetit gangdan ayrılarak yüksek kalitede konsantre elde edilmektedir (Halliday vd.,1991). Manyetik partiküllerin süperparamanyetik özelliği, yapı içerisindeki partiküllerin manyetik momentlerinin serbest hareket etmesini sağlar. Bu sayede partiküller arası manyetik etkileşim azalır. Manyetik partiküllerin şekil ve boyut benzerliği uygulamalarda avantajlar sağlamaktadır (Gupta, 2005).

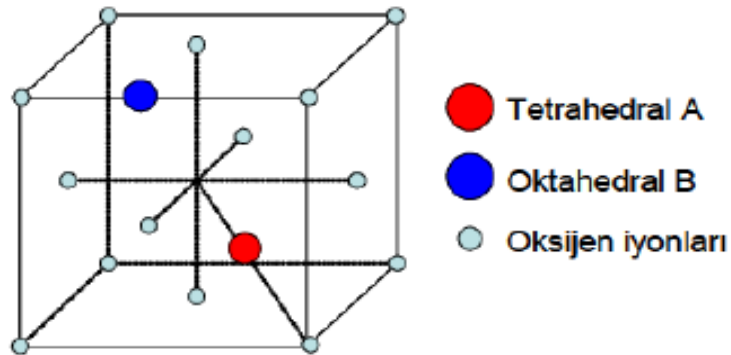
Manyetik nanopartiküller yüksek çekim gücüne sahip ve zararsız olmaları nedeniyle pek çok alanda kullanılmaktadır. Biyosensörlerde, biyomedikal uygulamalarda, görüntüleme sistemlerinde, optik ve hipertermi tedavisinde kullanılırlar. Kozmetikte; bakterilerin ve virüslerin temizlenmesi maksadıyla da kullanılır. Ayrıca güneş kremleri ve losyonlarda kullanımları yaygındır. Endüstriyel ve çevresel uygulamalarda, elektronik ve enerji sektöründe kullanıldığını görmek mümkündür (Kievit ve Zhang, 2011).

Otomotiv sektöründe; motor parçalarının üretilmesi ve yakıt sistemlerinin geliştirilmesi amacıyla kullanılır. Elektronikte kullanılan aygıtların depolama kapasitelerini artırmak, ağırlıklarını en aza indirmek ve enerji tüketimlerini daha verimli kılmak için manyetik nanoparçacıklar yaygın olarak kullanılmaktadır.

Gıda sanayinde; oksijenle teması minimize ederek bakterin oluşumunu önlemek ve nemlenmenin önüne geçilerek yiyeceklerin bozulmadan taze kalmasını ve uzun süre saklanmasını sağlamak amacıyla kullanılır. Uzay çalışmalarında nanopartiküller; ısıya karşı dayanıklı olmaları ve hafif olmaları sebebiyle uzay istasyonları ve roket yapımında önemli bir konuma sahiptirler. Katalizör sistemlerinin geliştirilerek maliyet giderlerini azaltmak, kirliliği minimize etmek, enerjiden tasarruf sağlamak, kirli suları arıtma tekniklerini geliştirmek, nano ölçekli filmler geliştirerek güneş gözlüğü ve diğer cam materyallerde ultraviyole ışıklara karşı koruyucu tabaka oluşturmak, kendi kendini temizleyen malzemeleri üretebilmekve yenilenebilir enerji sistemlerinin verimliliğini arttırabilmek maksatıyla kullanılmaktadır (Guan vd., 2019).

3.4. Magnetit Karakteristik ve Kristal yapısı

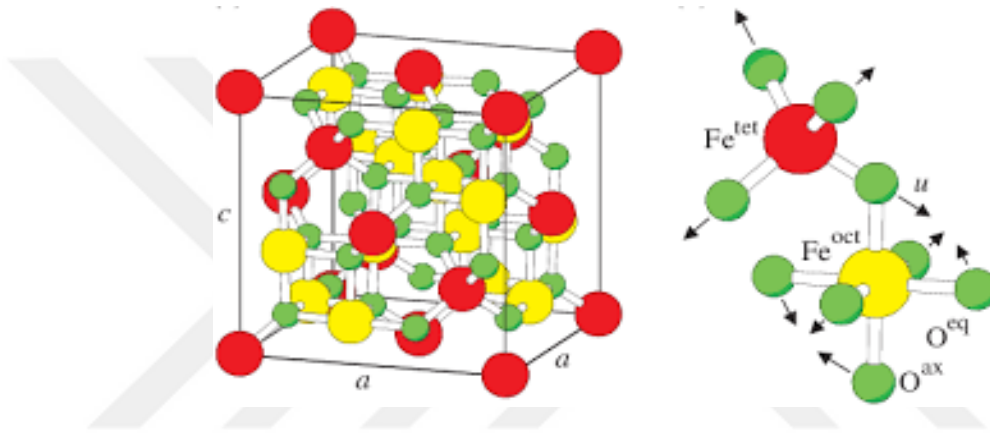
Magnetit spinel $MgAl_2O_4$ yapıda olup, tetrahedral ve oktahedral pozisyonlarda demir iyonları içermektedir. Oksijen atomlarının kapalı kübik bir paket halinde dizildiği yapıya sahiptirler (Salabas ve Schüth, 2007). Oksijen iyonları kapalı kübik bir sistem içerisinde düzenli bir şekilde sıralanmışlardır. Bir birimlik manyetit hücrede tam olarak 8 adet Fe^{2+} ve 16 adet Fe^{3+} katyonu ile 32 adet O^{2-} anyonu olmak üzere toplamda 56 atom bulunmaktadır (Cornell, 2003). Şekil 3.4’de bu yapı verilmiştir.



Şekil 3.4. Magnetitin ters spinel kristal yapısı

Magnetit yapısındaki tetrahedral ve oktahedral ara alanlara dağılmış Fe katyonlarından oluşmaktadır. Fe^{3+} iyonlarının yarısı ve Fe^{2+} iyonunun tamamı oktahedral alanları doldurken, geriye kalan diğer Fe^{3+} iyonlarıda tetrahedral alanları doldurmaktadırlar (Schwertmann ve Cornell, 2000). Bu yapı şematik olarak gösterilmiştir. (Bkz. Şekil3.5)

Stokiyometrik olarak magnetit yapısında bulunan $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ oranı 0,5'dir. Fakat yapıda bulunan Fe^{2+} iyonları ortamdaki oksijen varlığına bağlı olarak oksidasyona uğradığından bu oran 0,5'ten küçük olacaktır. Oluşan bu yapı stokiyometrik olmayan manyetit yapı olarak adlandırılmaktadır (Hagg, 1935; Gorski ve Scherer, 2010).



Şekil 3.5. Magnetit mineralinin tetrahedral ve oktahedral yüzeyi

3.5. Manyetit Sentez Yöntemleri

Çok farklı boyutlarda sentezlenmesi mümkün olan nanoparçacıklar çok geniş bir kullanım yelpazesine sahiptirler. Manyetik nano parçacıklar, geniş kullanım alanlarına sahip olmaları sebebiyle araştırmacılar tarafından ilgi odağı haline gelmişlerdir. Manyetik nanopartiküller farklı yapılarda oluşturulabilirler. Bunlar demir oksit olan (magnetit, maghemit), spinel yapıda ferrimagnetler, toz metaller ve alaşımlardır. Manyetit nanopartiküllerin sentezi pek çok metodla yapılabilmektedir. Bunlardan en yaygın kullanılan yöntemler; ortak çöktürme yöntemi Wu (2007), termal parçalanma Park (2004), hidrotermal sentez Rabenau (1985), mikroemülsiyon teknikleri Chhabra (1996) ve poliol yöntemi Sun (2002), ters misel yöntemi Knauth ve Schoonman (2002) bu yöntemlerden bazılarıdır. $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ ün ortak çöktürme yöntemiyle sentezi en yaygın kullanılan tekniktir. Bu tekniğin fazlaca kullanılmasının nedeni kolay uygulanabilirliği ve verimin fazla olmasıdır (Tartaj, 2005).

3.5.1. Ortak çöktürme yöntemi

Bu yöntemle magnetit sentezi belli miktarlarda karıştırılan Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının yüksek pH ortamında manyetik karıştırıcı altında çöktürülmesiyle sentezlenmektedir. Ortak çöktürme yöntemi magnetit nanoparçacıkların ve ferritlerin sentezlenmesinde kullanılmaktadır. Bu yöntemde +2 değerliğe sahip metaller olan (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} v.b) ve Fe^{3+} tuzlarının bazik bir ortam sağlanarak inert atmosferde çöktürülmesi prensibine dayanmaktadır. Sentezlenen nanoparçacıkların boyutu; reaksiyon ortamının pH'si, karıştırma hızı, sıcaklığı, kullanılan bazın çeşidi, kullanılan azot gazının kabarcıklanması, iyonik şiddet hatta işlem sırası gibi birden çok parametreye bağlı olarak değişiklikler göstermektedir. Oda sıcaklığı veya daha yüksek sıcaklıklarda sentezlenebilmektedirler (Majewski ve Thierry, 2007).

Ortak çöktürme sentez yöntemini avantajlı kılan şey reaksiyon sıcaklığının ve reaksiyon süresinin diğer proseslere kıyasla daha kısa olması, sentezlenen maddenin ise daha verimli olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca bu sentez yönteminde solventlerin çevreye karşı kirletici bir yönünün olmaması yöntemi diğerlerinden daha kullanılır hale getirmekte ve daha cazip kılmaktadır (Faraji vd., 2010).

3.5.2. Termal parçalanma yöntemi

Bu yöntemde ağır yağ molekülleri katalizör yardımı olmadan yüksek sıcaklıklarda daha küçük yapılara ayrılırlar. Parçalanma verimi yüksek sıcaklık ve zamana bağlıdır. Ayrıca kullanılan çözücünün cinsi, kullanılan surfaktan maddenin kalitesi ve miktarı, kullanılan öncül madde, parçacık boyutunu ve morfolojisini belirleyen en önemli etkenlerdir. Bu sentez tekniği ile diğer manyetik nanoparçacıklar olan; $CoFe_2O_4$, Cr_2O_3 , MnO , Co_3O_4 ve NiO 'de sentezlenebilmektedir (Salabas ve Schüth, 2007). Termal parçalanma yönteminde demir-oleat bileşikleri yüksek kaynama noktalı organik çözücülerde oleik asit ile birlikte işlem görerek kaynatılmaya bırakılır. Oluşan yapı termal yolla parçalanmaya çalışılır. Açığa çıkan demir ortamda bulunan oksijen varlığıyla manyetit'e dönüşmektedir. Manyetit ortamdaki surfaktandan dolayı fazla büyümmez. Sentezlenen nanoparçacıklar monodisperstir ve klorfon hekzan gibi organik çözücüler de çok iyi dispers olurlar. Parçacık boyutu sıcaklığa ve kaynama süresine bağlı olarak 5-22 nm arasında değişir (Park, 2004).

3.5.3. Hidrotermal sentez yöntemi

Hidrotermal yöntem normal koşullarda tam olarak çözünmesi mümkün olmayan maddeleri çözmek ve kristal oluşturmalarını sağlamak maksadıyla yüksek sıcaklık ve basınçta sulu çözücüler veya mineralleştiriciler yardımıyla yapılan bir reaksiyon şeklidir. Bu yöntem farklı kimyasal bileşiklerin ve malzemelerin üretimi için kullanılan bir metottur. Normal koşullarda yeteri kadar çözünmeyen substansların çözünmesini sağlamak için yüksek sıcaklık ve basınçta yapılan heterojen bir sentez yöntemidir. Hidrotermal sentez 200 °C üzerindeki sıcaklıkta, yüksek basınçta, sulu otoklavda veya reaktörlerde gerçekleşir. Bu sentez yönteminde çözücü olarak su kullanıldığında hidrotermal yöntem, alkol veya organik madde kullanıldığında ise solvotermal yöntem olarak adlandırılır. Bu yöntemde yüksek basınç ve sıcaklıklarda metal tuzları hidrolize edilir ve kurutulurlar. Bu işlem sonucunda nano kristaller oluşur (Tavakoli, 2007).

3.5.4. Ters misel yöntemi

Ters misel yönteminde; yağ ortamında dağılmış olan nano boyuttaki su taneciklerinin yüzey aktif maddeler yardımıyla kararlı hale getirilmesi amaçlanmıştır. Bu metotla su/yağ ara yüzeyinde kararlı hale gelen nano boyuttaki su molekülleri yağ ortamında dağılmış form oluştururlar. Bu yöntem moleküler bazda heterojen olmasına rağmen termodinamik bakımdan yararlı bir yapıya sahiptir. Dar boyut dağılımı gösteren nano boyuttaki taneciklerin sentezi için su kürecikleri, nano reaktör olarak çalışması ile uygun tepkime ortamı oluşturmaktadır. Yöntemin avantajları; yüksek sıcaklık ve basınç olmadığı için özel bir donanım gereksinim duyulmaması ve kimyasal tepkimelerin seri bir şekilde gerçekleşmesidir (Knauth ve Schoonman, 2002).

3.5.5. Mikroemülsiyon yöntemi

Mikroemülsiyon yöntemi; çözünmeyen iki sıvı maddenin termodinamik olarak çözünmesini sağlamak maksadıyla maddelerin izotropik özelliklerinden faydalanılarak ayrılması prensibine dayanmaktadır. Oluşan miseller nanoparçacıkların formasyonunda nanoreaktör görevi görürler. Bu miseller sayesinde oluşan iki faz arasındaki kararlılığın sağlanması amaçlanmaktadır.

Nanoparçacıklar misellerin içerisinde büyürler ve eklenen çözücüler yardımıyla (etil alkol ve aseton vb.) çöktürülmeleri sağlanır. Misellerin çapları suyun ve surfaktanların molar oranına göre değişmektedir. Oluşan nanoparçacıkların büyüklükleri misellerin iç hacmine göre değişiklik gösterirler (Paul, 2001).

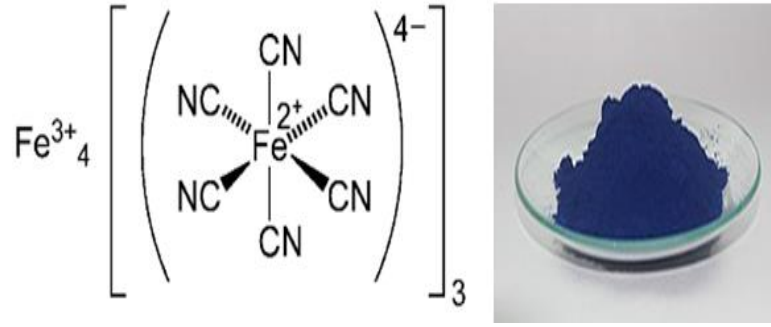
3.5.6. Poliol yöntemi

Poliol yöntemi; nano boyuttaki metal parçacıkların üretilmesini gerçekleştirmek için geliştirilmiş bir yöntemdir. Bu yöntem metalik nanoparçacıkların çözelti içerisinde sentezlenmesine imkân sağlayan susuz bir teknik olarak bilinmektedir. Poliol yönteminde, polihidroksilik alkol çözeltisi içerisinde çözünebilen metal türleri çözdürülür. Metallerin çözdürülmesi için birçok poliyol kullanılmaktadır. En yaygın kullanılan poliyoller; glikol, etilen glikol, dietilen veya bunların karışımlarından oluşan maddelerdir (Park vd.,2007).

Bu yöntem için kullanılan poliyol çözeltisi, başlangıç materyali olarak kullanılan metal tuzlarının çözünmesi görevini üstlenir. Sentez sonunda elde edilen en baskın oksidasyon ürünü diasetil maddesidir. Poliol presibinde parçacık boyutlarını etkileyen en önemli etken sıcaklık olmasına rağmen, pH değeri, metalin ve poliyolun konsantrasyonunda boyutların oluşmasında etkili olmaktadır (Gürkaynak vd., 2005).

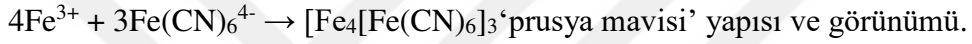
3.6. Prusya Mavisi

Prusya mavisi 1706 yılında Berlin’de bir boya üreticisi olan “Johann Jacob Diesbach” tarafından kırmızı renk elde etmeye çalışırken tesadüfen bulmuş olduğu bir pigmenttir. Prusya mavisi (Berlin mavisi, Çin mavisi, Çelik mavisi veya Paris mavisi) olarak da bilinmektedir. Demir ferrosiyanür $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ tuzlarının oksidasyonu ile üretilen prusya mavisi ilk modern sentetik pigmentlerden olup mikrokristal yapıya sahip mavi bir tozudur. Koloidal çözelti oluşturma eğilimindedir. Farklı miktarlarda başka iyonlar içerir ve görünüşü hassas bir şekilde koloidal partiküllerin boyutuna bağlıdır. Prusya mavisi tıpta; talyum ve sezyum gibi radyoaktif madde ve ağır metal zehirlenmelerinde panzehir olarak kullanılır. Ayrıca temizlikte, kozmetik ürünlerinde, ev boyalarında ve tekstil boyaları gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Heintz, R. A.,1997).



Şekil 3.6. Prusya mavisi kimyasal yapısı ve görünümü (Amerikan Kimya Topluluğu)

Prusya mavisi sentezi $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 'ün ortamdaki Fe(III) iyonları ilavesiyle prusya mavisi oluşturması prensibine dayanmaktadır. Prusya mavisi yapısı ve görünümü Şekil 3.6'da verilmiştir. Bu yöntemin temelini oluşturan reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.



3.7. Atıksu Arıtma Yöntemleri

Kullanım sonucunda kirlenen suların boşaltıldığı ortamın kimyasal, fiziksel, ekolojik ve bakteriyolojik özelliğini değiştirmeyecek duruma getirmek maksadıyla atık sulara uygulanan proseslerin incelenmesini içermektedir. Atık su içerisindeki kirleticilerin giderilmesini sağlamak amacıyla suyun karakteristik yapısına göre arıtım işlemi uygulanmaktadır. Atıksuların arıtımı işleminde; fiziksel, kimyasal, biyolojik ve ileri arıtma yöntemleri kullanılmaktadır. Arıtma işleminde hangi yöntemin uygulanacağını belirlenmesi için atık suyun özelliğinin iyi belirlenmesi gerekmektedir. Atık suların karakteri özel bileşenler bakımından sürekli değişiklik gösterdiğinden karakterizasyon çalışmaları yeni arıtma metotlarının belirlenmesinde etkili olmaktadır (Eroğlu, 1995). Atık suların arıtılma işlemleri dört ana başlık altında incelenmektedir.

3.7.1. Fiziksel arıtma yöntemi

Fiziksel arıtma yöntemi; yüzer maddeler ve çökebilir kirletici maddelerin atık su içerisinde fiziksel işlemler kullanılarak ayrıştırılması prosesine dayanmaktadır. Bu maksatla kullanılan sistemler; ızgaralar, elekler, kum tutucular, yüzdürme sistemleri, çöktürme ve dengeleme havuzlarından oluşmaktadır.

Izgaralar yardımıyla büyük boyutlu maddeler atık sulardan ayrıştırılarak pompalara ve diğer sistemlere zarar vermelerinin engellenmesi amaçlanır. Eleklerle; atık suda bulunan katı maddelerin tutulması hedeflenir ve sistem içerisine girmelerine mani olunur. Kum tutucularla; atık su içinde bulunan kumların ve çakılların ayrıştırılarak makinelere ve teçhizatlara zarar vermemesi hedeflenir. Bu sayede çöktürme havuzlarında birikecek olan kumların ve çakılların birikmesi engellenir. Yüzdürme sistemlerinde; atık suda bulunan ahşap parçaları, sabun, yağ, gres gibi sudan daha hafif maddeleri ayrıştırmak amacıyla bu yöntem kullanılmaktadır.

Çöktürme havuzları; yüzdürme sisteminin tam tersi bir prosedürle çalışmaktadır. Yoğunlukları sudan daha fazla olan maddelerin çöktürülerek ayrıştırılması işleminde kullanılır. Bu işlem sayesinde kirleticilerin diğer arıtma ünitelerine geçişine mani olunur. Dengeleme havuzları; atık suların debisini ve kirlilik yüklerini sabitleştirmek için kullanılmaktadır. Yapılan bu uygulamalarla işletim sistemlerinin zarar görmesinin önüne geçilir ve maliyet giderlerinin azaltılması sağlanmış olur.

3.7.2. Kimyasal arıtma yöntemi

Kimyasal arıtma yöntemi; kirliliğin asıl kaynağını teşkil eden çözölmüş askıda ve koloidal maddelerin giderimini sağlamak maksadıyla kimyasal reaksiyonlar kullanılarak yapılan bir arıtma tekniğidir. Kimyasallar yardımıyla atık sulardan ayrıştırılması istenilen maddeler çöktürülerek çamur haline gelir ve atık sudan ayrılması sağlanır. Bu uygulama genellikle yoğun miktarda kirletici barındıran kirli suların arıtılması işleminde kullanılır.

Kimyasal arıtma yönteminin uygulamaları; koagölasyon, nötralizasyon ve flokülasyon'dur. Koagölasyon; koagölant maddelerin elverişli pH'da atık suya eklenmesiyle atık suda bulunan koloidal ve AKM'lerin birleşerek floklar oluşturması işlemidir. Nötralizasyonda; asitik ve bazik yapıdaki atık suların uygun pH'si ayarlanması maksatıyla asit ve baz ilave edilmesi işlemidir. Flokülasyon işleminde ise atık suyun uygun bir hızla karıştırılarak koagölasyon oluşturulmasıdır. Yani küçük taneciklerin birleşerek kolayca çöktürülmesi işlemidir. Uygulanan bu üç arıtma prosesi; fosfor gideriminde, katı madde ve ağır metaller gibi insan sağlığına zarar veren unsurların bertaraf edilmesinde en önemli arıtma yöntemleridir.

3.7.3. Biyolojik arıtma yöntemi

Bu yöntem; atık sularda bulunan çözülmüş organik maddelerin biyolojik yöntemlerle ayrıştırılarak giderilmesi işlemidir. Biyolojik arıtma yöntemi; arıtım sisteminin havalandırılması sonucunda organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından parçalanması prensibiyle çalışmaktadır. Mikroorganizmaların arıtma görevini yerine getirmesi için; pH değerinin, sıcaklığın, çözülmüş oksijenin ve toksik maddelerin denetim altında tutulması önem arz etmektedir. Bu yöntem; aktif çamur, stabilizasyon havuzları, havalandırılmalı lagünler, damlatılmalı filtrelerden oluşmaktadır. Aktif çamur sistemi; havalandırma havuzları, çöktürme, dengeleme havuzları ve dezenfeksiyon birimlerinden oluşmaktadır. Bu sistemde bakteriler organik maddelerin parçalanmasını sağlayan mikroorganizmalardır (Liu, 2003).

Stabilizasyon havuzları prosedürü basit bir sistem olup fazla mekanik ekipmana ihtiyaç duyulmamaktadır. Sistem; aerobik, anaerobik ve fakültatif stabilizasyon havuzlarından oluşmaktadır. Havalandırılmalı lagünler sisteminde, havalandırma için doğal alanlar kullanılmaktadır. Bu sistemde gerek duyulan oksijen ihtiyacının sağlanmasında difüzör veya havalandırma işlemlerinden faydalanılmaktadır. Damlatılmalı filtreler yönteminde; atık sular filtre içerisine yerleştirilen doğal maddelerin içerisinden geçerken malzemeler üzerinde mikroorganizmalar oluşmaktadır. Oluşan bu mikroorganizmalar atık sulardaki organik maddeleri tüketmektedir.

3.7.4. İleri arıtma yöntemi

Normal arıtma yöntemleri kullanılarak arıtılmış atık sularda kalan asılı katı maddeler (AKM), organik maddeler, çözülmüş maddeler gibi ayrıştırılması zor olan kirleticilerin giderimi için ekstradan arıtma işlemi gerekmektedir. Uygulanan bu işlemler ileri arıtma proseslerini oluşturmaktadır. Bu sistemde kirletici maddeler; AKM'ler, inorganik maddeler (kalsiyum, potasyum, sülfat, nitrat vb.) veya sentetik organik bileşiklerden meydana gelmektedir. Yöntemin uygulamaları; fosfor ve azot giderimi, dezenfeksiyon, adsorbsiyon, filtrasyon, iyon değiştirme, ters osmoz ve ultrafiltrasyondan müteşekkildir. *Dezenfeksiyon:* atık sularda bulunan bakterilerin hücre duvarlarının parçalanması ve virüslerin uzaklaştırılması işlemidir. Atık sularda bulunan patojen mikroorganizmaların ortadan kaldırılması maksatıyla bu işlem uygulanmaktadır.

Dezenfeksiyon işleminde kimyasal olarak en fazla klor kullanılmaktadır. *Fosfor giderimi*, atıksularda çözünmüş formda bulunan katı haldeki fosforun ön çöktürme yöntemiyle giderilmesi işlemidir. Fosfor bileşiklerinin giderimi amacıyla fiziksel, biyolojik ve kimyasal yöntemlerin bir arada veya ayrı ayrı kullanılması mümkündür. *Filtrasyon sistemi*; kimyasal ve biyolojik arıtmayla yeteri kadar giderilemeyen AKM'lerin ve kolloidlerin giderilmesi amacıyla kullanılmaktadır.

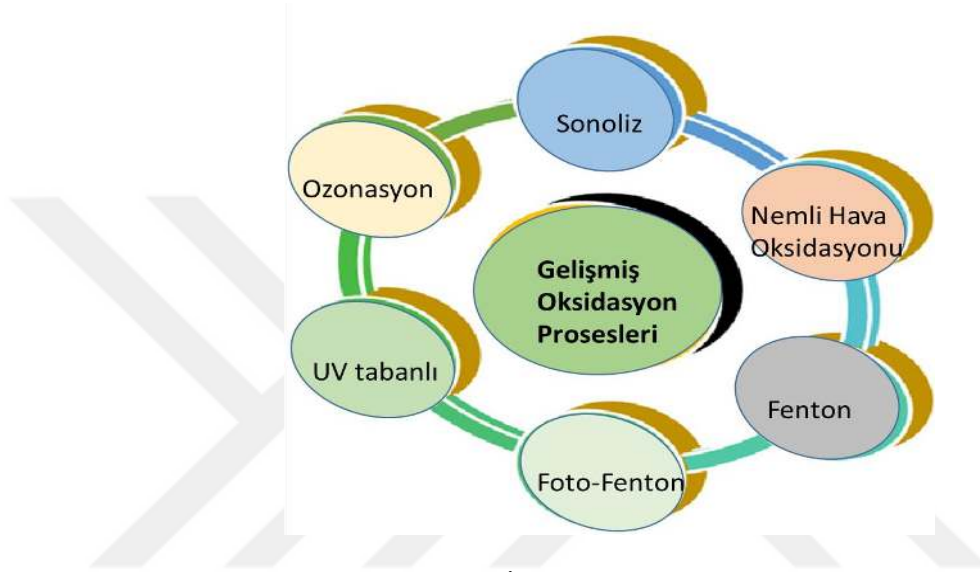
Adsorbsiyon işlemi; atık suda çözünmüş maddelerin uygun bir arayüzeyde toplanması prensibiyle çalışmaktadır. *İyon değiştirme*; endüstriyel atık sularda kullanılan atık su bünyesinde bulunulması istenmeyen anyon ve katyonların uygun bir anyon ve katyon tutucu kolundan geçirilerek arıtılma işlemine tabi tutulmasıdır. *Ters osmozda*; özellikle endüstriyel atık su arıtımı için kullanılan çözünmüş organik ve inorganik maddelerin atık sudan ayrılarak suyun geri kazanılması amaçlanmıştır. *Ultrafiltrasyon sistemi* ise ters osmaz yöntemine benzer yarı geçirgen film tabakaları (mebranlar) kullanılarak uygulanan basınçlı bir filtrasyon yöntemidir.

3.8. İleri Oksidasyon Prosesleri

İleri oksidasyon prosesinde hidroksil radikalleri, organik maddelerin oksidasyonundan sorumlu en önemli reaktif ara ürünler olduğu bilinmektedir. Hidroksil radikalleri suda bulunan birçok organik ve inorganik madde ile seçicilik ayırt etmeden reaksiyona girmektedir. İleri oksidasyon prosesleri doğal sularda diğer proseslerle bozunması zor olan sentetik ve doğal organik bileşikler için kuvvetli bir oksidandır. Bu tür sularda bulunan toksik ve organik maddelerin tam olarak arıtılması için biyolojik arıtma yöntemleri yetersiz kalmaktadır. Bu amaçla tam bir arıtım elde edebilmek için ileri oksidasyon yöntemlerinden olan kimyasal arıtma yöntemi uygulanmaktadır. İleri oksidasyon yöntemleri reaktif oksijen türleri oluşumu prensibine dayanmaktadır (Gürtekin, E. ve Şekerdağ, N.,2008).

İleri oksidasyon proseslerinde (İOP); hidroksil radikallerinin ($\text{OH}^{\bullet}$) üretilmesi sonucu basınçlı su ve ortam sıcaklığından faydalanılarak organiklerin oksidatif yolla parçalanması hedeflenmiştir. $\text{OH}^{\bullet}$ radikalleri, O_3 ve H_2O_2 'den daha hızlı reaksiyona girdiğinden maliyet giderlerini azaltır ve sistem boyutunun küçülmesini sağlar (Loraine ve Glaze, 1992).

H₂O₂'ler; nehirlerin, göllerin, denizlerin, atmosferdeki su damlalarının bir bileşeni ve aynı zamanda önemli bir OH• radikali kaynağıdır. Su da bulunan organik bileşenlerden fotokimyasal olarak H₂O₂'ler meydana gelmektedir H₂O₂'in doğrudan fotoliz olması OH•radikallerini meydana getirmektedir. Ancak H₂O₂ güneş ışınlarını zayıf şekilde absorbladığından bu proses hidroksil radikallerinin oluşum hızını yavaşlatmaktadır (Cooper ve vd.,1983). İleri oksidasyon prosesleri Şekil 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. İleri oksidasyon prosesleri

Bu prosesde oksidasyon radikalleri olarak kullanılan hidroksil radikalleri yüksek termodinamik oksidasyon potansiyeline sahiptirler. pH değerinin 11'den büyük olduğu durumlarda; O₃/H₂O₂ (Ozon/Hidrojen peroksit), O₃/UV (Ozon/ Ultraviyole, H₂O₂/UV (Hidrojen peroksit/Ultraviyole), vakum ultraviyole, fenton, foto-fenton, fotokimyasal oksidasyon ve fotokataliz yöntemleri gibi ileri oksidasyon proseslerinin yüksek oksidasyon kapasiteli radikaller üretmeleri bu proseslerin endüstriyel atık suların arıtılmasında başarıyla uygulanabilirliğini ortaya koymaktadır (Legrini vd., 1993).

İleri oksidasyon yöntemlerinin verimliliği, oksidasyon dozuna, pH değerine, ışınlama şartlarına ve temas süresine bağlı olarak değişmektedir. Bu yöntemin başlıca avantajları; su kalite değişkenlerine karşı esnek olması ve kirleticilerin yüksek hızlarda oksidasyona uğramasıdır. Dezavantajları olarakta; işletim maliyetlerinin yüksek olması, kullanılan kimyasallardan dolayı (H₂O₂, O₃)yüksek enerji kaynağına ihtiyaç duyulması, özel ekipman ve emniyet gerektirmesi olarak karşımıza çıkmaktadır (Kochany vd.,1992).

İleri oksidasyon yöntemlerinde farklı reaksiyonlar kullanılmasına rağmen sonuç olarak hepsi benzer kimyasal özellikler göstererek hidroksil radikalleri üretirler. OH^{*} radikalleri sıra dışı reaktif türler olup organik maddelerin birçoğu için karşı atak oluşturarak bu maddeleri parçalarlar (Farhataziz ve Bross 1977, Hoigne ve Bader 1983). Kullanılmakta olan ileri oksidasyon proseslerinin çoğunda UV ışık veya görünür ışık kullanılarak OH^{*} radikallerinin üretilmesi amaçlanır. Bu teknolojiler genellikle homojen ve heterojen prosesler olarak ikiye ayrılmaktadır (Legrini, 1993; Bolton, 2001).

3.8.1. Homojen prosesler

Homojen prosesler genellikle UV ışını absorbe eden bileşiklerin parçalanmasında kullanılır. Bu yöntemle yapılan atık su arıtımında; oksidasyon, ozon, hidrojen peroksit, oksijen, sodyum hipoklorit gibi oksitleci kimyasalların kullanılması sonucu kirleticilerin daha oksijenli bir faza dönüştürülür (Eckenfelder, 1989). UV radyasyonu/H₂O₂ yönteminde H₂O₂ kuvvetli bir oksidan olarak görev alır. UV ışığı, oksidan bir molekülü parçaladığında meydana gelen serbest radikaller daha enerjik oksidan olarak ortaya çıkmaktadır. Hidrojen peroksit UV ışınlamasına maruz kaldığında fotokimyasal olarak daha kararsız bir yapı haline gelmektedir. UV ışığı ile H₂O₂' in ışınlaması sonucunda çok sayıda kimyasal madde ile reaksiyona girdiği bilinen hidroksilradikalleri oluşmaktadır (Prat vd.,1988).

3.8.2. Heterojen prosesler

Yarı iletken partiküllerin fotolizi olarakta bilinen heterojen prosesler; UV ışığı ve yarı iletken parçacıkların varlığında kirleticilerin fotokatalitik olarak bozunması prensibine dayanmaktadır. Bu yöntemde organik kirleticileri parçalamak maksatıyla metal oksitler genellikle katalizör görevini üstlenirler. OH^{*} radikalleri oksidan olarak görev yapar. Birçok metal oksidin yarı iletken maddeler olduğu bilindiğinden şimdiye kadar ki fotokatalitik bozunma proseslerinde; Fe₂O₃, In₂O₃, SrTiO₃, K₄NbO₁₇, ZnFe₂O₄, WO₃, MoO₃, MoS₂, V₂O₅, SiC ve TiO₂ gibi çok sayıda bileşik organik kirleticilerin ve toksik maddelerin bozunmasında katalizör olarak kullanılmıştır. Bunlar arasında fotokatalitik prosesler için en uygun ve aktif olan yarı iletkenin, TiO₂ olduğu bilinmektedir. Bu bileşik kararlı bir yapıdadır ve daha az korozyona sebep olur (Davidson vd., 1984).

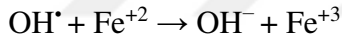
3.9. Foto-Fenton Prosesi

Foto-Fenton prosesi; fenton prosesinin fotokatalitik olarak geliştirilmiş bir versiyonudur. Bu yöntemde UV ışınları, Fe^{+3} 'ün Fe^{+2} 'ye indirgenmesini sağlayarak hidroksil radikallerinin oluşum hızını ve kirleticilerin giderim verimini artırmaktadır. Hidrojen peroksitler ortamda bulunduğunda devamlı olarak $OH^{\bullet}$ radikalleri oluşturacağından redoks döngüsü devam etmektedir. Fe^{2+} , H_2O_2 ve UV ışınının kombinasyonu Foto-Fenton prosesini oluşturmaktadır (Trovó, 2011).

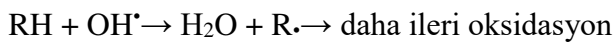
İleri bir oksidasyon prosesi olan fenton prosesi düşük pH'larda (asidik şartlarda) Fe^{+2} iyonunun hidrojen peroksit ile reaksiyonuna dayanmaktadır. Bu reaksiyon sonucunda hidroksil radikalleri oluşmaktadır.



Reaksiyon ortamında bulunan demir iyonu H_2O_2 'in ayrışmasını başlatarak kataliz eder ve $OH^{\bullet}$ radikallerin oluşmasını sağlar. Sulu çözeltilerde radikal oluşumu bir kompleks reaksiyon zinciri şeklinde gerçekleşir.



Hidroksil radikalleri protonları çıkararak organikleri okside etmektedir ve çok iyi reaktif olan organik radikaller üretilmektedir.



Fenton prosesinin verimliliği Fe^{+2}/H_2O_2 dozu, ortamın pH'si, sıcaklık ve kirleticilerin derişimine bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. pH değerinin 2'den küçük olduğu durumlarda kopleks demir bileşikleri oluşmakta ve reaksiyon hızını yavaşlatmaktadır. pH değeri 4'ün üzerinde olduğunda ise ferrik-hidroksi bileşikleri oluşmakta ve bu bileşikler radikal oluşum hızını azaltmaktadır. Fenton prosesi hidrojen peroksit ve demir oranına bağlı olarak değişik arıtma fonksiyonlarına sahiptir. Demir miktarının hidrojen peroksit miktarından fazla olduğu durumlarda arıtım işleminde oksidasyon yerine kimyasal koagülasyon etkili olmaktadır. Reaksiyon ortamında aşırı miktarda hidrojen peroksit bulunması durumunda, H_2O_2 hidroksil radikalleriyle reaksiyona girerek arıtım performansını düşürmektedir (Sönmez G., 2015).

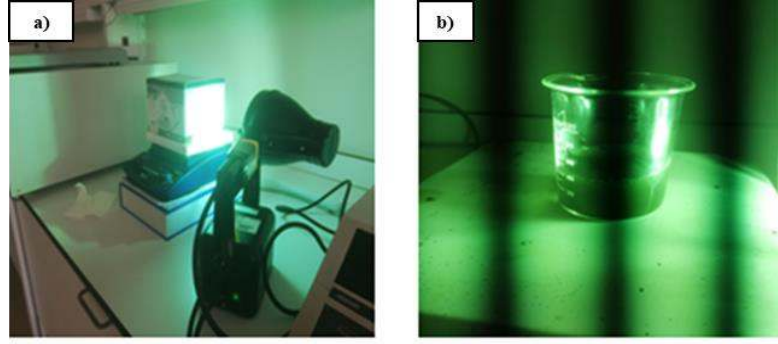
Bu prosesinin başlıca avantajı oksidasyon ve koagülasyonu aynı anda bünyesinde barındırmasıdır. Bu özelliği atık sularda bulunan organik kirleticileri oksidasyon yoluyla artırırken, koagülasyon yoluyla da ikinci bir giderimini sağlamaktadır. Foto-fenton prosesibu nedenle çift arıtım mekanizmasına sahip bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır (Gülkaya vd., 2000).

Foto-Fenton prosesindeki işletme maliyeti klasik fenton prosesine göre çok daha düşüktür. Bu yöntem düşük pH'larda Fe^{2+} iyonunun ve hidrojen peroksitin katalitik olarak parçalanmasıyla gerçekleşmektedir. Silsile yoluyla oluşan reaksiyonlar sonucunda en güçlü ikinci oksidant radikal olan hidroksil radikalleri oluşmaktadır. Oluşan bu hidroksil radikalleri organik ve inorganik yapıları oksitleyebilen ve seçicilik özelliği bulunmayan yapılardır (Özdemir ve Sahinkaya., 2007).

Fenton prosesinde asıl gaye reaksiyon ortamında yüksek oksitleme özelliğine sahip hidroksil radikallerinin üretilmesi sağlamaktır. Foto-Fenton yönteminde yüksek verimli sonuçlar elde edebilmek için optimum şartların oluşması ve bu şartların kurunması önem arz etmektedir (Neyens ve Baeyens, 2000).

Foto-Fentonprosesi, fenton proseslerine kıyasla daha fazla miktarda hidroksil radikali üretir ve organik kirleticilerin bozunma hızını ve mineralizasyonunu önemli ölçüde artırır. Aşağıdaki görselde Foto-Fenton prosesinin kapalı (karanlık) ortam ve UV ışık altındaki (ışıklı ortam) uygulamaları görülmektedir. (Bkz. Şekil 3.8)

Foto-Fentonprosesindeki parçalanma hızı klasik fenton prosesine göre daha büyüktür. Fenton prosesi genel olarak dört aşamada gerçekleşmektedir. Bunlar: *pH ayarlama*; reaksiyon ortamı için asidik koşulların ayarlanmasını sağlamaktır. Bunun için pH: $2 < pH < 5$ aralığında sabit tutulmalıdır. *Oksidasyon reaksiyonları*; fenton reaktifleri olan Fe^{2+} tuzları ve H_2O_2 eklenilerek $OH^\bullet$ radikallerinin oluşması sağlanır. Bu olay esnasında Fe^{2+} iyonu Fe^{3+} 'e yükseltgenir. *Nötralizasyon ve koagülasyon*; reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra çözünmüş durumdaki Fe komplekslerini çöktürmek için pH değeri 7-8 civarına ayarlanmaktadır. Bu değer Fe^{3+} floklarının çözülebilmesi için en uygun aralık olarak kabul edilmektedir. *Çöktürme*; oluşan demir hidroksil floklarının çökmesi için atık su durgun şartlarda bekletilir. Çökelpinin oluşması sağlanarak temiz su ve çamur birbirinden ayrıştırılır (Bidga, 1995).



Şekil 3.8. Foto-Fenton: **a)** Işık almayan kapalı ortam. **b)** UV Işık altında.

Fotokimyasal olarak Fe^{2+} 'ye indirgenen ve fenton reaksiyonlarında tekrar Fe^{3+} 'e yükseltgenen demir iyonlarının çevrimi nedeniyle daha az Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonuna ihtiyaç duyulmaktadır (Alaton ve Gürses, 2004). Oksidasyonun tam olarak tamamlanması sonucunda kirleticiler genellikle CO_2 ve H_2O 'ya indirgenir. İleri oksidasyonla yüksek oksidasyon hızlarına sahip oksitleyici radikallerin üretilmesinin başarılmamasıyla kirleticilerin stabilizasyonu mümkün olabilecektir (Legrini vd., 1993).

3.10. Fenton Prosesinin Avantajları ve Dezavantajları

Fenton prosesinin önemli avantajlarından birisi oksidasyon ve koagülasyon yöntemini bir arada bulundurmasıdır. Ayrıca atık sulardaki oksijen miktarını da artırmaktadır. Bütün atık su arıtım sistemlerine kolaylıkla adapte edilebilen basit bir yöntemdir. Kullanılan kimyasalların temini kolaydır. Yatırım maliyetleri düşüktür ve diğer proseslerle uyum içindedir. Biyolojik arıtmalar için toksisitenin azaltılmasında önemli rol oynamaktadır. Uygulama süresi diğer yöntemlere göre daha kısa, verimlilik oranı ise daha yüksektir. Kimyasal olarak inert çamur arıtmayı gerçekleştirir. Farklı yapıdaki kirleticilerin arıtılmasında kararlıdır (Öztürk, 2007 ve Özcan, 2010).

Bu sistemin dezavantajları; çözelti pH değerinin 2-5 aralığına düşürülmesi için çok fazla miktarda kimyasalın kullanılmasıdır. Fenton yönteminde koagülasyon işlemide gerçekleştiğinden, atık suda bulunan kirleticiler çamur olarak çökmekte ve çamur problemi ortaya çıkmaktadır (Kocaer ve Alkan, 2002). Biriken bu çamurun bertaraf edilmesi yüksek maliyetlere sebebiyet vermektedir. Ayrıca kullanılan kimyasalların tehlikeli olması, depolama ve taşıma gibi maliyetlerinin yüksek olması bir dezavantaj olarak karşımıza çıkmaktadır (Öztürk, 2007 ve Özcan, 2010).

3.11. Fenton Prosesini Etkileyen Faktörler

Foto-Fenton prosesi; demir ve hidrojen peroksit yoğunluğundan, sıcaklık, pH aralığından, organik ve inorganik kirleticilerin miktarından ve atık suyun karakterinden etkilenmektedir. Fenton prosesinde kirleticilerin parçalanma işleminde pH değeri etkin bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır. Asidik ortamlar reaksiyon veriminde her zaman daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bu parametreler reaksiyon verimini olumlu ya da olumsuz yönde etkilemektedir (Lin ve Lo, 1997; Kang ve Hwang, 2000).

3.11.1. pH etkisi

Fenton prosesinde kirleticilerin parçalanmasında pH parametresinin önemi büyüktür. Yapılan birçok fenton prosesinde pH değeri genelde 3 olarak optimize edilmiştir. Düşük pH'larda demir oluşumu meydana geldiğinden daha az OH[•] radikali üretilmektedir. Yüksek pH'larda ise Fe²⁺ floklarının oluşmasından dolayı parçalanma hızı azalmaktadır (Neyens ve Baeyens, 2003). Asidik ortamlarda verim yüksekken, bazik ortamlarda fenton verimi düşmektedir. Bu olayın nedeni Fe²⁺ iyonunun Fe³⁺ floklarına dönüşmesi ve katalitik etkinliğini kaybetmesidir (Kang ve Hwang, 2000). Yüksek pH değerlerinde H₂O₂'nin oksitleme gücü azaldığından kararsız hala gelmektedir. Demir kaynağı olarak kullanılan FeO₄.7H₂O'nun ilave edilmesiyle ortamın pH'si düşmektedir. Bunun sebebi asidik karakterli olmasıdır. Hidrojen peroksit eklenmesiyle pH değeri daha fazla düşmektedir (Wenkatadri ve Peters, 1993). Fenton prosesi için en uygun pH değeri 3 olarak kabul edilmektedir. Verimli bir giderim elde etmek için sistem pH değerinin sürekli kontrol edilmesi şarttır (Kwon vd., 1999).

3.11.2. Sıcaklık etkisi

Fenton prosesinde reaksiyon verimi yüksek sıcaklıklarda, düşük sıcaklıklara nispeten daha iyi gerçekleşmektedir. Sıcaklık reaksiyon oluşum hızını ve H₂O₂'in dönüşüm süresini de etkilemektedir. Belli bir sıcaklığa kadar reaksiyon hızı artarken, 40 °C üzerindeki sıcaklıklarda hidrojen peroksit'in su ve oksijene parçalanmasının artması nedeniyle soğutma işleminin yapılması gerekmektedir. Optimum sıcaklık 20-40 °C aralığında tutulması reaksiyon verimini artırmaktadır (Nesheiwat ve Swanson, 2000).

3.11.3. Demir sülfat miktarı

Demir Sülfat konsantrasyonunun artması veya azalması renk giderimini etkilemektedir. Yüksek konsantrasyonlarda etki daha fazla olmaktadır. Demir sülfat dozunun artması, redoks reaksiyonun tamamlanmasına ve koagülasyona sebep olmaktadır. Reaksiyon ortamındaki Fe miktarı artıkça reaksiyon hızında da artma görülmektedir. Ancak belli bir miktardan sonra ilave edilen demir iyonunun renk giderim verimini artırıcı bir özelliğinin bulunmadığı gözlemlenmiştir (Kwon vd., 1999; Bali vd., 2003).

3.11.4. Demir iyonunun türü

Reaksiyon için yeterli miktarda organik madde ve hidrojen peroksit bulunması halinde katalitik dönüşüm zinciri oluşmaya başlamaktadır. Reaksiyonları katalizlemek için Fe^{2+} ve Fe^{3+} tuzlarının olması bu durumda önemli değildir. Ancak düşük hidrojen peroksit konsantrasyonlarında Fe^{+2} 'nin etkili olduğu saptanmıştır (Mahiroğlu, 2006).

3.11.5. Reaksiyon süresi

Reaksiyon süresi atık suyun karakteristik yapısına, içerisinde bulundurduğu kirleticinin yüküne ve organik maddelerin yapılarına bağlı olarak değişmektedir. Reaksiyonların tamamlanma süresi organik içeriği düşük olan atık sularda 1 saat veya daha kısa bir zaman içerisinde gerçekleşirken, organik içeriği yüksek olan atık sularda bu süre 10 ile 24 saat gibi uzun bir zaman aralıklarında gerçekleşmektedir (Montaser vd., 2001).

3.11.6. Hidrojen Peroksit

Kirletici oranı fazla olan atık suların arıtılmasında başlangıç miktarı olarak H_2O_2 ve Fe iyonu yoğunluğunun fazla tutulması kirleticilerin parçalanmasını kolaylaştıracaktır. Kirleticilerin parçalanma hızları genellikle H_2O_2 miktarının artmasına bağlı olarak artış göstermektedir. Ancak belli bir noktadan sonra fazla olan H_2O_2 , hidroksil radikalleriyle reaksiyona girerek oksidasyon veriminin düşmesine sebep olmaktadır. Bundan dolayı arıtma proseslerinin başlangıç konsantrasyonlarının optimize edilmesi gerekmektedir. Ayrıca aşırı hidrojen peroksit konsantrasyonu kimyasal oksijen ihtiyacının artmasına da sebebiyet vermektedir (Bouasla vd., 2010).

3.12. Fenol ve Fenolik Bileşikler

Fenol bileşikleri aromatik halkaya bir veya daha fazla OH⁻ grubunun bağlanmasıyla oluşan aromatik bileşiklerdir. Saf halde bulunan fenol hafif pembeye çalan beyaz renkte veya renksizdirler. Kristal katı bir yapıya sahiptirler. Kendilerine özgün kokusu olan fenoller keskin bir koku yayarlar. Fenollerin havadaki tespit limiti 40 ppb iken sudaki tespit sınırları 1-8 mg/L'dir. Suyu oranla çok daha yavaş buharlaşırlar. Sudaki çözünmeleri yavaştır ve orta dereceli bir çözünürlüğe sahiptirler. Fenoller büyük çevresel önemi olan bir analit sınıfıdır. Fenol ve türevleri toksik maddelerdir. Fenoller aromatik yapılarından dolayı parçalanmaları zordur. Kararlı bir yapıya sahiptirler ve karsinojen etki gösterirler (EPA, 2002).

Fenoller, benzen halkasına OH⁻ grubunun bağlanmasıyla oluşan 4.000'den fazla çeşidi bulunan sebze ve meyve gibi doğal ürünlerin önemli bileşenleri olarak doğada var olan maddelerdir. Oksidasyon reaksiyonları gıda endüstrisinde olduğu kadar insan fizyolojisinde önem arz etmektedir. Fenolik bileşikler metalik iyonları bağlayarak oksijeni nötralize eder ve yaşlanmaya sebep serbest radikalleri bağlarlar. Doğal olarak elde edildikleri gibi laboratuvar ortamında da sentezlenirler (McDonald vd., 2001). Fenoller, sulu ortamlarda hümit maddelerin biyolojik bozunma ürünleri olarak bulunur (Bruzzoniti vd.,2000). Fenoller ilk olarak kömür katranından izole edilmiştir. Günümüzde ise sentetik olarak imal edilmektedir. Fenol kontrplak yapıstırıcıda kullanılan; fenolik reçinelerin üretiminde, inşaat sektöründe, otomotiv ve beyaz eşya endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca bakteri ve mantarlar için toksik özellik gösterdiğinden dezenfektan amacıyla da kullanılır (Poljansek ve Krajnc, 2005).

Fenolik bileşikler metalik iyonları bağlayarak oksijeni nötralize ederler. Ayrıca bu bileşikler yaşlanmaya sebebiyet veren ve yaşlılığa bağlı olarak gelişen hastalıklara yol açtığı bilinen serbest radikalleri bağlarlar. İnsan vücudunda doğal olarak üretilen serbest radikaller yüksek aktivitedeki bileşikler olup sigara içilmesi ve radyasyona maruz kalınması durumlarında artış göstermektedir (McDonald vd., 2001). Anestezik etkisi nedeniyle geçici olarak merkezi sinir sistemini baskılayan ve kasları gevşeterek refleks aktivitesini azaltan ilaçlarda fenolik bileşikler kullanılmaktadır. Antiseptik losyonlarda, kulak ve burun damlalarında, boğaz pastillerinde ve spreylerinde fenolik bileşikler yaygın olarak kullanılmaktadır (Amore ve Hautala, 1983).

3.13. Fenolik Bileşikler için Tayin Yöntemleri

Fenol tayininde farklı yöntemler kullanılmakla beraber en yaygın kullanılan analitik yöntem spektrofotometri yöntemidir. Bu yöntem fenollerin 4-aminoantipirin ile oksidatif bağlanması prensibine dayanır. Bu yöntemde fazla miktarda kloroform gibi toksik çözücülerin kullanılması büyük dezavantajdır (Amerikan Halk Sağlığı Derneği).

Sularda bulunan fenolik kirleticiler çoğunlukla benzer yapıdadırlar. Konsantrasyon seviyelerinin düşük olmaları ve reaktivitede benzerlikler göstermeleri fenolik bileşiklerin ayrılmalarını zorlaştırmaktadır. Bu sebeplerden dolayı fenollerin analizi için gaz kromatografisi (GC) yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca; yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), kütle spektrometrisi ve floresan algılama yöntemi de fenollerin tayininde kullanılmaktadır (Zhao vd., 2001).

Ayrıca fenol tayininde elektrokimyasal tekniklerde kullanılır. Bu teknikler ucuz olmaları ve pratik analitik performans özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir. Fenol tayini için elektrokimyasal yöntemin dezavantajı, elektrot yüzeyinin aktif yüzey varlığından zarar görüyor olmasından kaynaklanmaktadır (Spataru vd., 2010).

4. MATERYAL ve YÖNTEM

4.1. Kullanılan Kimyasallar

Labortuvar çalışmalarında kullanılan; demir (III) nitrat nonahidrat $[(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})]$, PEG (polietilen glikol), etilen diamin tetra asetik asit (EDTA), Etilen glikol $(\text{CH}_2\text{OH})_2$, amonyak çözeltisi (ağırlıkça %32), Etilen glikol, fenol katısı %35,5'lik hidrojenperoksit (H_2O_2) (Sigma-Aldich) firmasından, %99'luk saflıkta potasyum ferri siyanür $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (AFG Bioscience) firmasından, Aseton $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$ (Merck) firmasından, Etanol $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ (Tekkim) firmasından satın alınmıştır. Deneyler esnasında kullanılan safsu Erzincan Binali Yıldırım Üniversite merkez laboratuvarından temin edilmiştir.

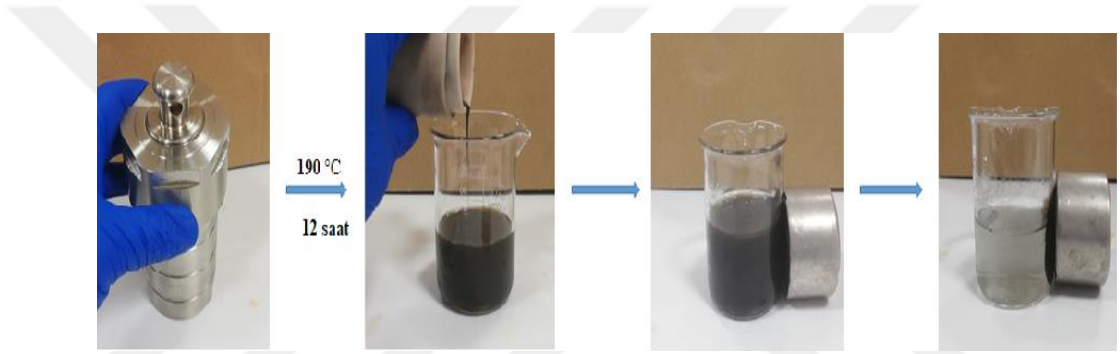
4.2. Magnetit Prusya Mavisi Sentezi

Manyetit prusya mavisi (PB) nanoparçacıkları, yüzey aktif madde olan polietilen glikol (PEG) varlığında, demir (III) nitrat nonahidrat $[(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})]$ ve Potasyum ferrisiyanür $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 'ün etilen glikol (EG) tarafından tek kap hidrotermal indirgenmesiyle sentezlenmiştir. İlk önce demir (III) nitrat nona hidrattan (8,0 mmol; 1,939 g) alınılarak 40 mL EG içerisinde çözündürülmüştür. Ardından mekanik karıştırıcı altında 1,0 g PEG-600 ilave edilmiştir. Hazırlanan çözeltiye 0,67g potasyum ferri siyanür ilave edildikten sonra 1 saat boyunca manyetik karıştırıcıda kuvvetlice karıştırılmıştır. Sonrasında çözelti teflon astarlı paslanmaz çelik otoklav kabına aktarılmıştır. Otoklav ısıtılmış ve çözelti 190 °C'de 12 saat kadar bekletilmiştir. Otoklav'dan çıkartılan numune oda sıcaklığında soğutulmaya bırakılmıştır. Çökelti manyetik ayırıcı yardımıyla çözeltiden ayrılmıştır. Numune distile su ile 4-5 defa iyice yıkandıktan sonra birkaç defa da etil alkolle yıkanmıştır. Sonrasında numune 60 °C'de 3-4 saat süreyle etüvde bekletilerek kurutulmuştur.

4.3. CNT-Magnetit Prusya Mavisi Sentezi

Manyetit prusya mavisi (PB) nanoparçacıkları, yüzey aktif madde olarak polietilen glikol (PEG) varlığında, demir (III) nitrat nonahidrat $[(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})]$ ve Potasyum ferrisiyanür $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 'ün etilen glikol (EG) tarafından magnetit sentezi gibi hidrotermal indirgenmesi metoduyla sentezlenmiştir.

İlk önce demir (III) nitrat nona hidrattan (8,0 mmol; 1,939 g) alınarak 40 mL EG içerisinde çözündürülmüştür. Sonrasında mekanik karıştırıcı altında 1 g PEG-600 ilave edilmiştir. Ardından çözeltiye 0,67 g potasyum ferri siyanür ve 1 g karbon nanotüp (CNT) ilave edilerek 1 saat boyunca manyetik karıştırıcıda yüksek hızla karıştırılmıştır. Daha sonra çözelti teflon astarlı paslanmaz çelik otoklav kabına aktarılmıştır. Otoklav ısıtılmış ve çözelti 190 °C'de 12 saat kadar tutulmuştur. Otoklav'dan çıkartılan numune oda sıcaklığında soğutulmaya bırakılmıştır. Çökelti manyetik ayırıcı yardımıyla çözeltiden ayrılmıştır. Numune distile su ile 4-5 defa iyice yıkandıktan sonra 1 defa da etil alkolle yıkanmış ve kurutma işlemi 60 °C'de 3-4 saat süreyle etüv de bekletilerek yapılmıştır. Hazırlama ve saflaştırma işlemleri Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. PM modifiye magnetit ile dekore edilmiş MW-CNT hazırlanması

4.4. Karakterizasyon Yöntemleri

Numunelerin XRD görüntüleri; PANalytical Empyrean difraktometre üzerinde Ni filtrelenmiş $\text{CuK}\alpha$ radyasyonunu kullanarak ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$; 45 kV ve 40 mA) alınmıştır. Sentezlenen magnetit ve modifiye magnetit parçacıklarının; FTIR spektrumları Thermo Nicolet 6700 spektrofotometre ile 4 cm^{-1} çözünürlükte $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde ölçülmüşlerdir.

Numunelerin boyut ölçümleri ve morfolojik yapıları SEM/EDX görüntüleri taramalı elektron mikroskobu (Quanta FEG 450-FEI) kullanılmak suretiyle aydınlatılmıştır. Numune ölçümleri EXSTAR TG/DTA 7300 cihazı kullanılarak yapılmıştır. Termal analiz eğrileri EXSTAR TG/DSC 7020 cihazıyla alınarak kütlenin zamana veya sıcaklığa karşı TGA eğrisi çizilmiştir.

4.4.1. XRD (X-ışınları kırınımı)

Sentezlen her bir kristal yapı kendine has atomik dizinimlere sahiptir. Bu kristaller diziliş şekillerine göre X-ışınlarını kırarlar. Oluşan bu kırınımalar her bir kristal için adeta bir kimlik mesabesindedir. Bu kimliği insanlardaki parmak izi tanımlamasına benzetmek daha doğru bir yaklaşım olacaktır. Çünkü her kristal bünyesinde kendine özgü nitelikler bulundurmaktadır. XRD yöntemi ile yapılan analizler esnasında numunenin yapısı bozulmaz. Böylece aynı numunenin tekrardan kullanılmasına imkan sağlar ve az bir miktardaki numuneyle bile ölçümler almak mümkündür.

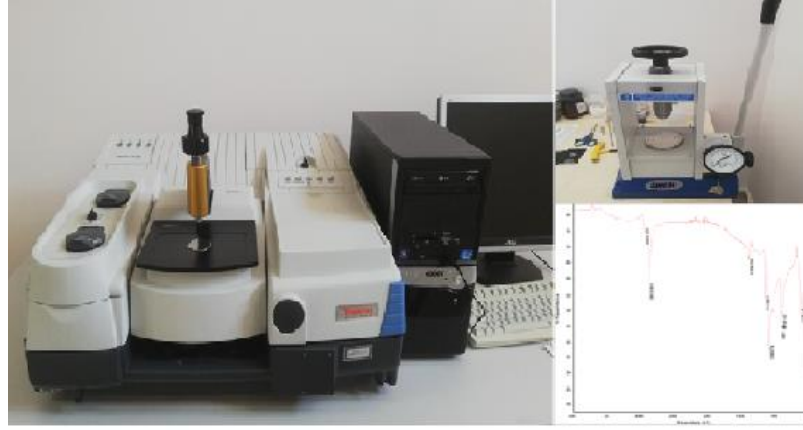
Sentezlenen kristal nanokompozit yapıların aydınlatılması işleminde X-ışınları kırınımı difraksiyonu yönteminden faydalanılmıştır. Numune içerisindeki kimyasal bileşenler ve kristal yapılar; PANalytical Empyrean difraktometre cihazı kullanılarak kalitatif ölçümler alınmıştır ve oluşan kristal yapılar aydınlatılmıştır. (Bkz. Şekil 4.2)



Şekil 4.2. XRD (X-ışınları Kırınımı) Cihazı

4.4.2. FTIR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi)

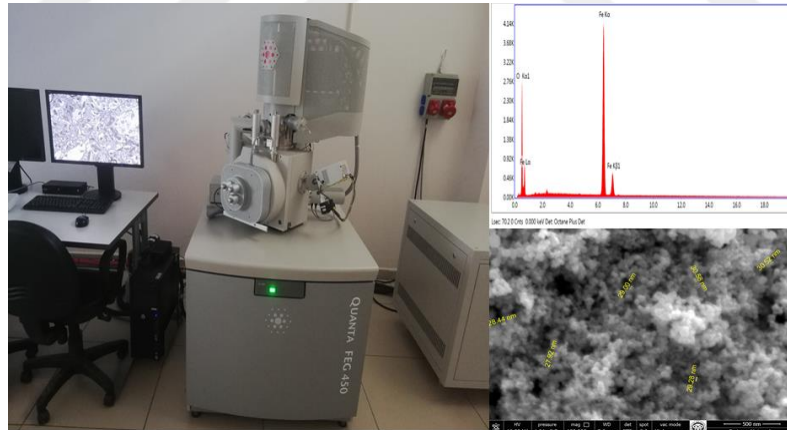
Kimyasal yapıların aydınlatılmasında, kalitatif ve kantitatif analizlerin yapılmasında saflık kontrolü gibi amaçlarla (IR) spektroskopisi kullanılmaktadır. Bu yöntemle numunelerin 4 cm^{-1} çözünürlükte $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ dalga boylarındaki spektrumları alınmıştır. Kimyasal yapılarının ortaya çıkartılması ve aydınlatılması amacıyla kantitatif ölçümler FTIR cihazıyla alınmıştır. Manyetit ve modifiye manyetit nanoparacıkları Thermo Nicolet 6700 spektrofotometresi kullanılarak aydınlatılmıştır. Kullanılan FTIR cihazı Şekil 4.3’de gösterilmiştir.



Şekil 4.3. FTIR (Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi)

4.4.3. SEM (Taramalı elektron mikroskobu)

Fe_3O_4 ve Fe_3O_4 -EDTA numunelerinin boyutu ve morfolojik yapılarının aydınlatılması (SEM/EDX analizleri) taramalı elektron mikroskobu (QUANTA FEG 450) cihazı kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca numunenin EDX spektrumları alınarak numune içerisinde bulunan bileşenler aydınlatılmıştır. (Bkz. Şekil 4.4)



Şekil 4.3. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Cihazı

4.5. Fotokatalitik Bozunma Çalışmaları

Sentezlenmiş nanokompozit katalizörün fotokatalitik aktivitesi, fenolün Foto-Fenton parçalanması reaksiyonu kullanılarak değerlendirilmiştir. Numunelerin fotokatalitik aktivite testleri 100 W gücünde ve dalga boyu 350 nm olan UV lamba altında yapılmıştır. Testler 25 °C’de oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Çözeltilerde homojen bir katalizör elde edebilmek maksadıyla sabit bir hızla karıştırılmaya devam edilmiştir. Çözelti başlangıç pH'si 0,1 M sodyum hidroksit çözeltisiyle ayarlanmıştır. Reaksiyon çözeltileri, katalizör yüzeyinde adsorpsiyon/desorpsiyon dengesi oluşması amacıyla 30 dakika süreyle karanlık bir ortamda karıştırılmıştır.

Başlangıç konsantrasyon dengesi tamamlanınca çözeltiden 1 mL alınarak ölçüm yapıldı. UV lamba açıldıktan sonra Foto-Fenton reaksiyonunun başlaması için numuneye H_2O_2 eklenmiştir. Fenol'un foto bozunmasının değerlendirilmesi amacıyla UV-Visible spektrofotometresi kullanılmıştır. Belirlenen zaman aralıklarında 1 mL kadar çözelti alındı ve bu çözelti 10.000 rpm'de 5 dakika santrifüj edilip 226 nm dalga boyunda absorbansları ölçülerek konsantrasyonları belirlendi. (Bkz. Şekil 4.5)

Elde edilen sonuçlara göre katalizör miktarı arttıkça parçalama hızı artmaktadır. Fakat 30 mg katalizör kullanıldığında parçalanma hızında 20 mg'a göre bir azalma olduğu gözlemlenmiştir. Buna gören iyi sunucun 20 mg'da olduğu gözlemlenmiştir ve sonraki deneylerde bu miktar kullanılmıştır.



Şekil 4.4. Spektrometre Cihazı

5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1. Fenol Çözeltisi Hazırlama

50 ml 10^{-2} fenol çözeltisi hazırlamak için (fenol: 94,11 g/mol) 47 mg fenol tartıldıktan sonra üzerine 50 ml ultra saf su konularak çözelti hazırlanmıştır. 50 mg/L fenol çözeltisi hazırlamak için; 50 mg fenol katısı alınarak, 50 ml ultra saf suda çözünmüş sonrasında bu çözeltiden 5 ml alınarak ultra saf suyla hacmi 100 ml'ye tamamlanmıştır.

5.2. Fenton Reaksiyonu Çalışma Prensibi

50 ml fenol (50 mg/L) çözeltisi birer beher içerisine konulmuştur. Üzerine 10 mg CNT-Fe₃O₄ eklendikten sonra 1'inci çözeltiye 60 µl H₂O₂, 2'inci çözeltiye 120 µl H₂O₂, 3'üncü çözeltiye 240 µl H₂O₂ ve 4'üncü çözeltiye ise 360 µl H₂O₂ ilave edilmiştir. Sonra manyetik karıştırıcı üzerinde beher içerisine bar (balık) atılarak kapalı bir kutuda ışık almayacak şekilde 30 dakika kadar karıştırılmıştır. Bu süre sonunda numune içerisinden 2 ml kadar bir numune alınıp sıfırınca dakikada ölçüm gerçekleştirilmiştir.

Sonrasında, manyetik karıştırıcı üzerinde ultra viyole ışık altında karıştırılmaya devam edilmiştir. Belli aralıklarla numune alımları gerçekleştirilmiş; 5. dakikada, 10. dakikada, 15. dakikada, 30. dakikada, 45. dakikada ve 60. dakikada alınan numuneler santrifüj edilerek üst tarafta kalan kısım kuvars spektrometre küveti içerisine konulmuştur. Spektrometrede 226 nm dalga boyunda okutularak elde edilen veriler kaydedilmiştir. Absorbans değeri 0,09 ve altına düştüğünde reaksiyon sonlandırılmıştır. Numune ölçümleri esnasında fenol'un ışıkla bozunması (fotoliz) olayı gözlemlenmiştir. Numunelerin her bir ölçümünden sonra okuma küvetleri distile su ile iyice yıkanmıştır. Küvet dış yüzeyi yumuşak bir bezle (gözlük camı bezi) temizlenmiştir.

6. SONUÇ ve TARTIŞMA

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda, öncelikle hazırlanan nanokompozitin karakterizasyonu yapılmıştır. Sonraki kısımda ise analitik uygulaması üzerinde optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan nanokompozitin morfolojik özellikleri için SEM görüntüleri alınmış ve EDX yöntemiyle nanokompozitin kimyasal yapısı hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Bu çalışmalar neticesinde FTIR ve XRD ile karakterizasyonu tamamlanmıştır.

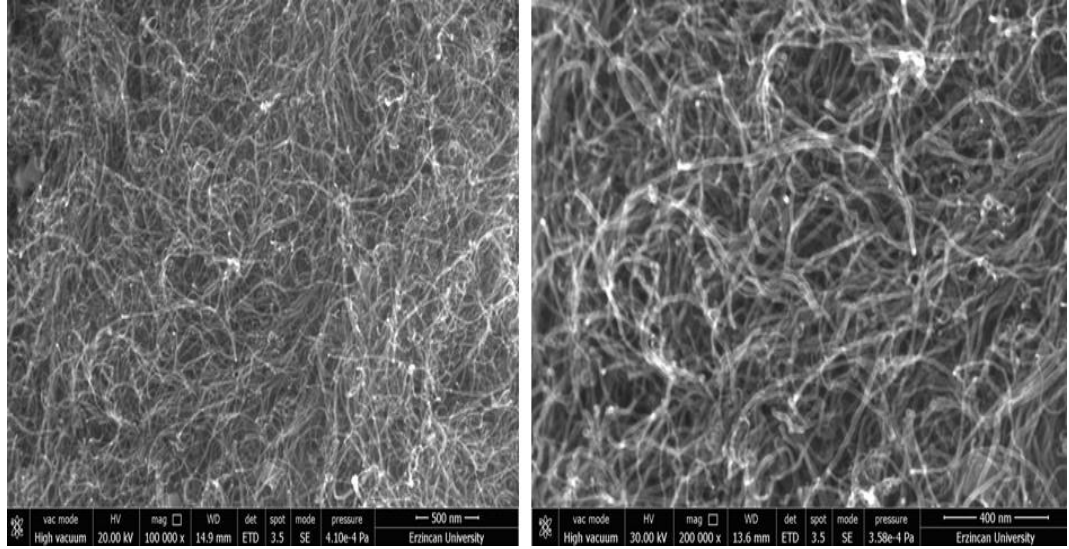
6.1. SEM-EDX Analizi

Şekil 6.1’de uzun çubuklar şeklinde gözüken yalın karbon nanotüpe ait görüntüler verilmiştir ve bu görüntüler literatürle uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Saf MW-CNT’nin EDX spektrumuna bakıldığında %100 oranında C içerdiği görülmektedir. (Bkz. Şekil 6.2). Verilen SEM görüntülerinde, Prusya mavisiyle modifiye edilmiş magnetit nanoparçacıkların sferik yapıda olduğu ve ortalama çapları yaklaşık olarak 250 nm civarında olduğu Şekil 6.3’de görülmektedir.

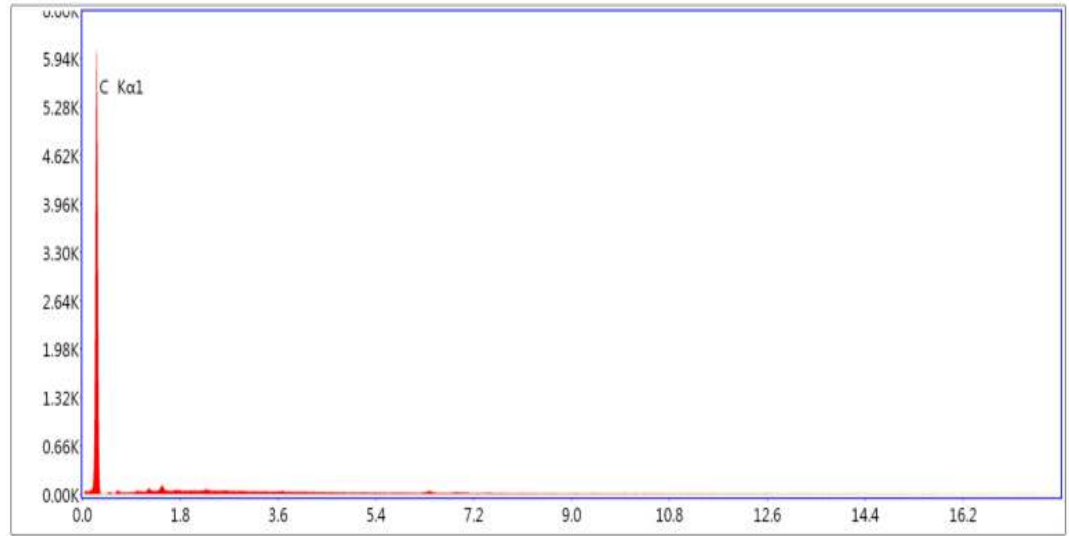
Ayrıca Şekil 6.4’de bu kompozite ait EDX spektrumları verilmiştir. Elde edilen spektrumdan anlaşılabileceği üzere PMM kompozitindeki C, N, O ve Fe’nin atomik yüzdeleri sırasıyla; %31; %10; %50 ve %8,6 olduğu görülmüştür. PMM-CNT kompoziti için elde edilen görüntülere bakıldığında karbon nanotüplerin sferik şekildeki Prusya mavisiyle modifiye edilmiş magnetit nanoparçacıkları örümcek ağı gibi sardığı gözlemlenmiştir. (Bkz. Şekil 6.5; 6.6; ve 6.7)

Nanokompozit üzerinde oluşan prusya mavisiyle modifiye edilmiş magnetit nanoparçacıkların yarıçapı yaklaşık olarak 150 nm olarak ölçülmüştür. Elde edilen SEM görüntülerine göre nanokompozitin başarılı şekilde sentezlendiği görülmektedir.

Şekil 6.8’de nanokompozite ait EDX spektrumu verilmiştir. Elementel sonuçlara bakıldığında kompozit malzemenin yapısında sırasıyla; %46; %8; %26 ve %19 oranlarında C, N, O ve Fe içerdiği görülmüştür. Bu oranlar incelendiğinde yapıya MW-CNT girmesi C atomik yüzdesini arttırdığını göstermektedir. Bu durum sadece C içeren CNT’nin yapıya girdiğini doğrulamaktadır.



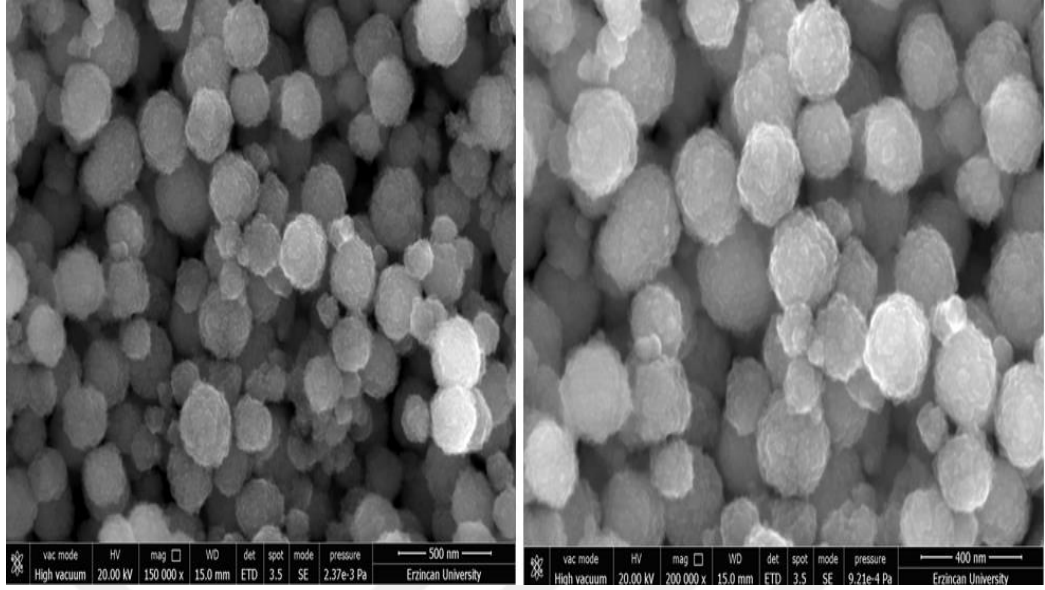
Şekil 6.1. Yalın MW-CNT SEM görüntüsü(100.000X ve 200.00X) büyütme



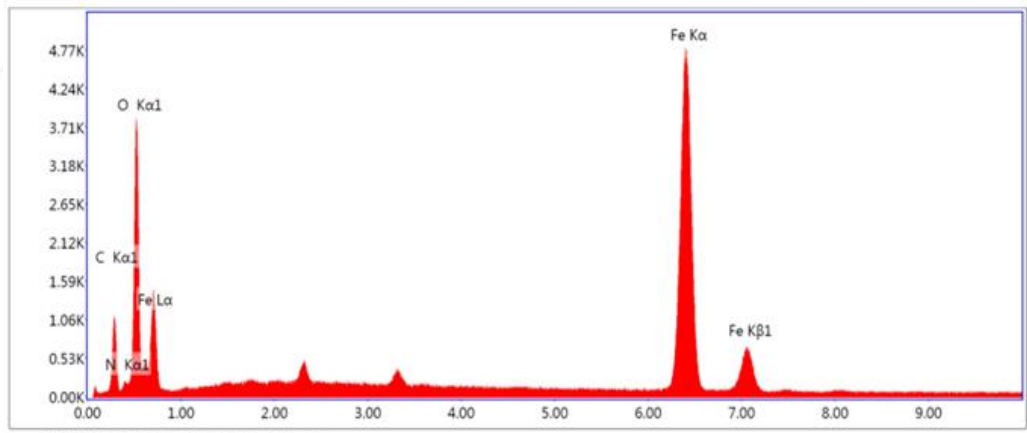
Lsec: 55.60 Cnts 0.000 keV Det: Octane Plus Det

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %
C K	100	100	1154.78	0.99

Şekil 6.2 MW- CNT'nin EDX Spekturumu



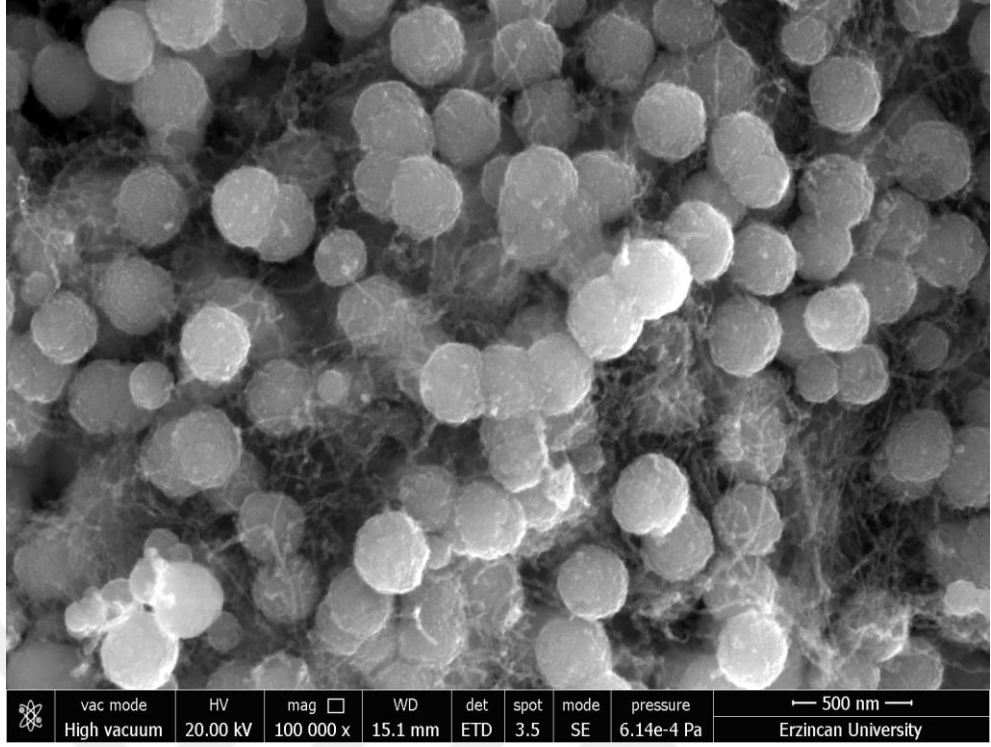
Şekil 6.3. PMM SEM görüntüsü (150.000X ve 200.000X)



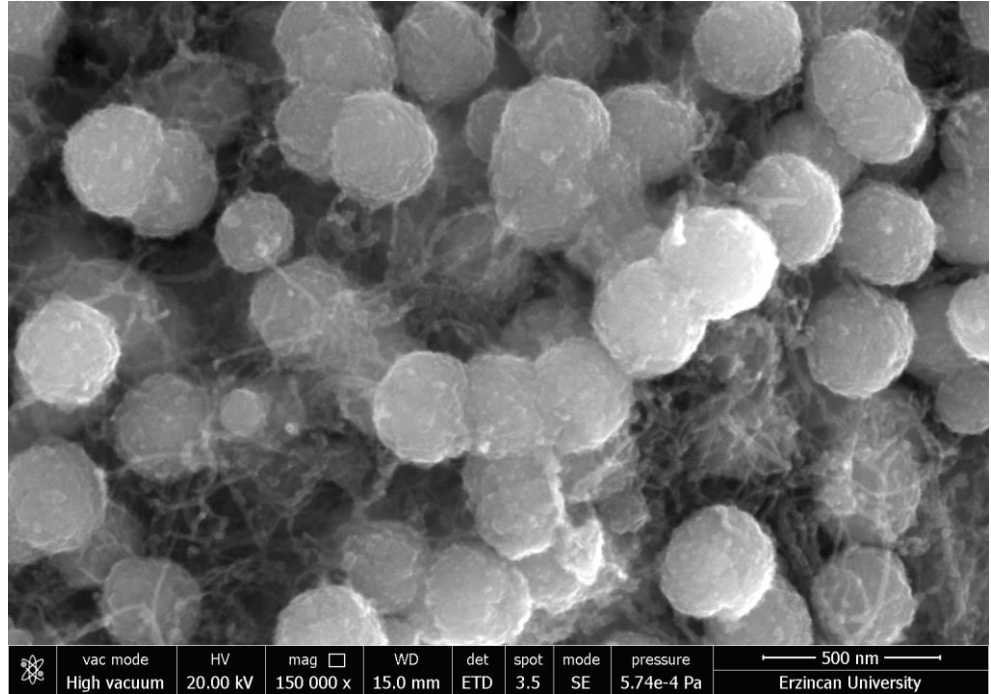
Lsec: 227.0 0 Cnts 0.000 keV Det: Octane Plus Det

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %
C K	20.72	31.05	53.71	8.08
N K	8.03	10.32	12.38	11.74
O K	44.45	50	196.91	9.05
FeK	26.79	8.63	575.78	1.72

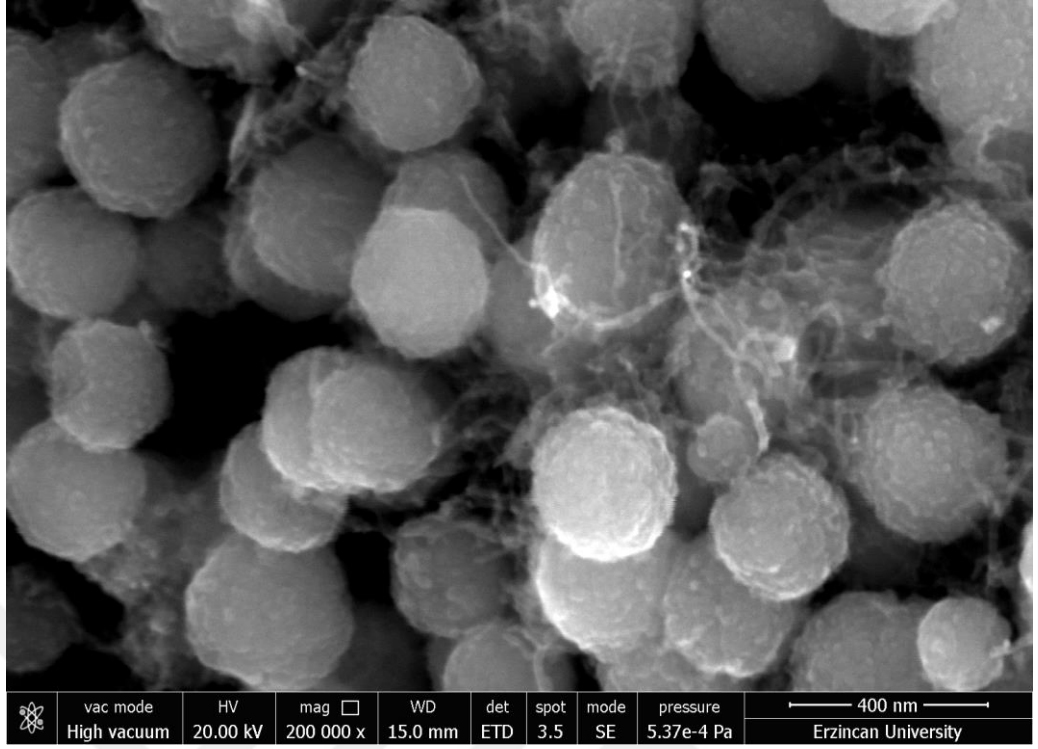
Şekil 6.4. PMM'ye ait EDX spektrumu ve elementel analiz sonuçları



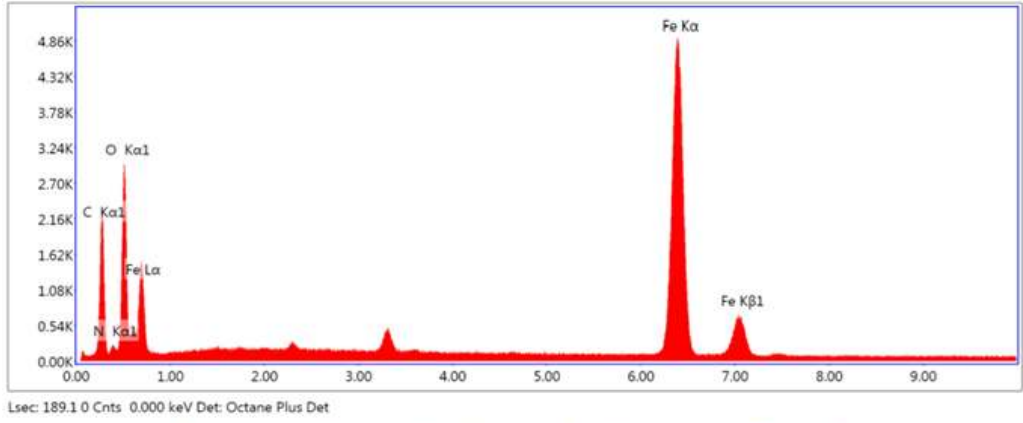
Şekil 6.5. PMM-CNT kompozitinin SEM görüntüsü (100.000X)



Şekil 6.6. PMM-CNT kompozitinin SEM görüntüsü (150.000X)



Şekil 6.7. PMM-CNT kompozitinin SEM görüntüsü (200.000X)



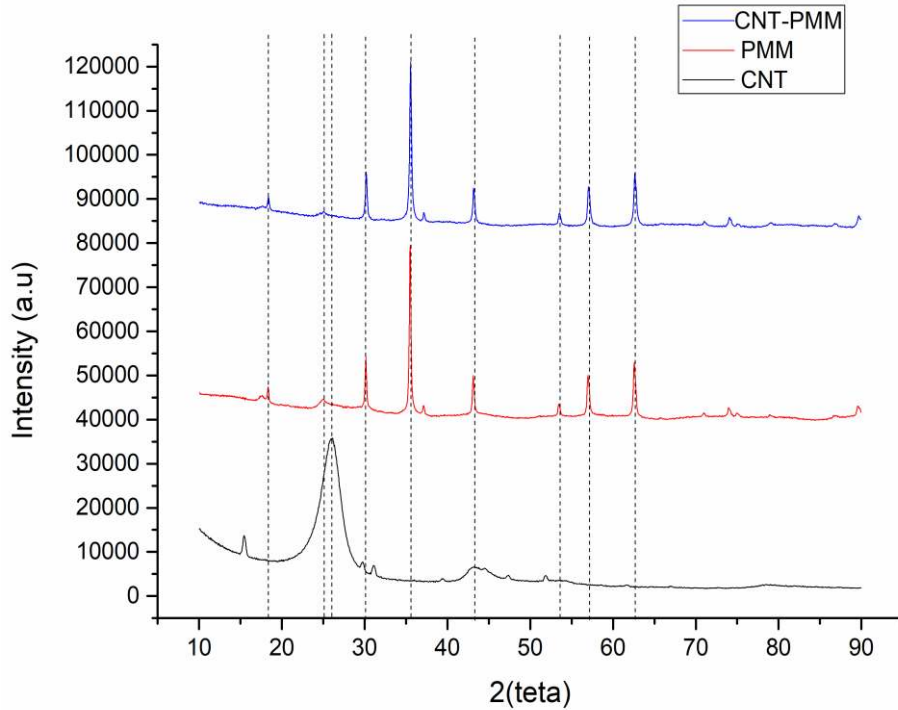
Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %
C K	25.84	46.46	134.96	8.44
N K	5.48	8.44	15.81	12.05
O K	19.25	25.99	181.62	9
FeK	49.43	19.11	704.19	2

Şekil 6.8. PMM-CNT kompozitinin EDX spekturumu ve sonuçları

6.2. XRD Analizi

Elde edilen nanokompozitin kristal yapısı XRD tekniği kullanılarak incelenmiştir. Bu amaçla yalın MW-CNT, Prusya mavisiniyle modifiye edilmiş magnetit nanoparçacıklar ve Prusya mavisiniyle modifiye edilmiş magnetit nanoparçacıklarla dekore edilmiş karbon nanotüplerin karşılaştırmalı difraksiyon desenleri kaydedilmiş ve Şekil 6.9'da sunulmuştur. Saf magnetite ait pikler 18,40; 30,29; 35,65; 43,33; 53,73; 57,30 ve 62,93(2 θ) açı değerlerinde gözlemlenmiştir.

Ayrıca, hiçbir kırınım deseninde 23,84 ve 26,11'de manyemit'e (Fe₂O₃) ait pikler gözlemlenmemiştir. Öte yandan, saf çokduvarlı karbon nanotüpe ait (002) ve (100) düzlemlerine karşılık gelen pikler 26,1 ve 42,71'de görünmektedir. Nanokompozite ait kırınım deseninde hem çok duvarlı karbon nanotüplere hem de saf magnetite ait pikler ve hem de Prusya mavisine ait kırınım pikleri; 17,4⁰; 24,76⁰; 30,3⁰; 35,56⁰ ve 39,78⁰ değerlerinde gözlemlenmiştir. Şekil 6.9'da bu pikler görülmektedir. Elde edilen piklere bakılarak, oluşan ortalama yarıçapların SEM görüntüleriyle uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

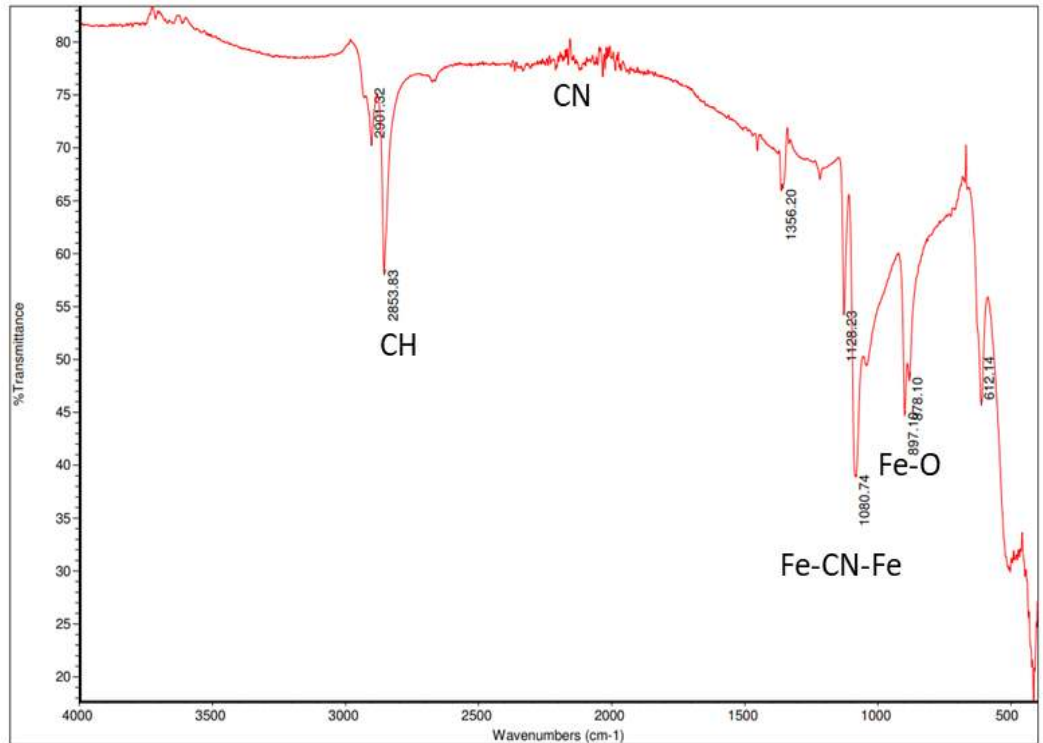


Şekil 6.9. XRD Spektrumu Pikleri

6.3. FTIR Analizi

Kompozit malzemelerin karakterizasyonunda FTIR spektroskopisi oldukça pratik yöntemdir ve özellikle modifikasyondan sonra oluşan ürün ile orijinal ürünün karşılaştırılmasını sağlar. FTIR yöntemi kolay ölçüm alınabilmesi ve incelenen moleküllerin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla sıklıkla karakterizasyon amacı ile kullanılmaktadır (Çağlar, 2009; Çağlar, 2015).

Yalın MW-CNT, Prusya mavisıyla modifiye edilmiş magnetit nanoparçacıklar ve Prusya mavisıyla modifiye edilmiş magnetit nanoparçacıklarla dekore edilmiş karbon nanotüplerin karşılaştırmalı FTIR spektrumları verilmiştir. 3421 cm^{-1} dalga sayısındaki bantlar yüzey hidroksitlerinin ve/veya yüzeyde adsorbe haldeki suyun OH'in germe titreşimlerine aittir. Aromatik halkalarda 1638 cm^{-1} C=C'ye ait titreşimler ve 1100–950 cm^{-1} aralığındaki bantlar ise çeşitli kimyasal ortamlarda C–O bağlarının varlığını göstermektedir. Öte yandan, 2918 cm^{-1} dalga sayısında ise MW-CNT üzerindeki C-H bağlarının gerilme titreşimleri görülmektedir (Stobinski, 2010).



Şekil 6.10. FTIR Spektrumları

PMM'ye ait IR spektrumu Şekil 6.10'da verilmiş olup, magnetitin kristal örgüsündeki Fe-O ve Fe-O-Fe gerilmesine ait titreşimler 573 ve 452 cm^{-1} de IR bandları göstermiştir. Görüntülerden elde edilen piklere bakıldığında sonuçların literatürle uyum içerisinde olduğunu anlaşılmaktadır (Çağlar, 2018).

Tetrahedral ve oktahedral alanlardaki Fe-O gerilmesine 593 cm^{-1} deki bant atfedilirken, 452 cm^{-1} deki bant sadece manyetit kristalin kafesinde oktahedral sitelerin Fe-O gerilmesiyle ilişkilendirilmektedir (Gotić, 2009; Can, 2010).

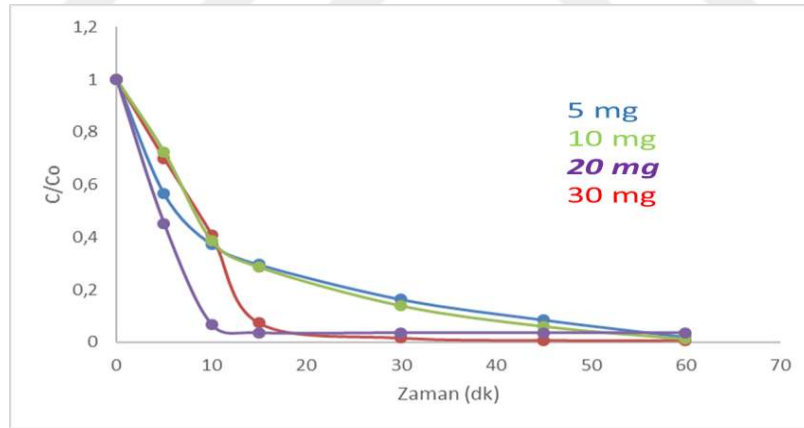
Öte yandan bu piklerin şekillerinin ve spektrumdaki yerlerinin magnetit örgüsündeki kation boşluklarından ve tanecik büyüklüğünden etkilendiği literatürde raporlanmıştır (Gotić, 2009 ve Márquez, 2011). SEM görüntülerinden elde edilen veriler düşünüldüğünde elde edilen partiküllerin boyutları da literatürle tam uyum içerisindedir. Ayrıca, $3450\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki geniş bantlar ve 1623 ; 1426 ; 1055 ve 702 cm^{-1} deki IR piklerinin magnetit yüzeyine bağlanan su moleküllerindeki hidroksillerin düzlem içi ve dışı eğilmelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 2073 cm^{-1} pik CN grubuna atfedilirken, 476 cm^{-1} deki absorpsiyon bandı Fe-CN-Fe' ye ve 593 cm^{-1} deki pik Fe-O bağına karşılık gelir. 2073 , 476 ve 593 cm^{-1} deki pikler, manyetit PB nanoparçacıklarının oluşumunu doğrulamaktadır. Nanokompozitte hem MW-CNT'ye ait 3402 ve 2953 pikleri hem de PMM'ye ait 2074 ; 594 ve 476 cm^{-1} de pikler gözlemlenmiştir. Bu durum elde edilen kompozitin başarılı şekilde sentezlendiğini göstermektedir.

6.4. Foto Fenton Sonuçları

Sentezlenmiş nanokompozit katalizörün fotokatalitik aktivitesi fenolün Foto-Fenton prosesi ile parçalanma reaksiyonu kullanılarak değerlendirilmiştir. Numunelerin fotokatalitik aktivite testleri 100 W gücünde ve dalga boyu 350 nm olan UV lamba altında yapılmıştır. Fotokatalitik reaksiyon çözeltileri, katalizör yüzeyi üzerinde adsorpsiyon/desorpsiyon dengesini elde etmek için 30 dakika süreyle karanlıkta karıştırılmıştır. Bu süre bitiminde başlangıç konsantrasyonu adsorpsiyon/desorpsiyon dengesi tamamlandıktan sonra çözeltiden 1 mL alınıp spektrofotometrede ölçülerek absorbans değeri kaydedilmiştir. Sonrasında UVA lambası açılmış ve Foto-Fenton reaksiyonunun başlatılması için çözeltiye H_2O_2 eklenmiştir.

Daha sonra fenol'un bozunmasının değerlendirilmesini görmek amacıyla UV-Visible spektrofotometresi kullanılarak belirlenen zaman aralıklarında 1 mL kadar çözelti alınarak 10.000 rpm de 5 dakika santrifüj edilerek 226 nm dalga boyunda absorbansları ölçülmüş ve konsantrasyonları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre katalizör miktarı arttıkça parçalama hızı artmaktadır fakat 30 mg katalizör kullanıldığında parçalanma hızında 20 mg'a göre bir miktar azalma olduğu gözlemlenmiştir. Buna göre en iyi sunucun 20 mg'da olduğu gözlemlenmiştir ve sonraki deneylerde bu miktar kullanılarak çalışmalara devam edilmiştir. (Bkz. Şekil 6.11)

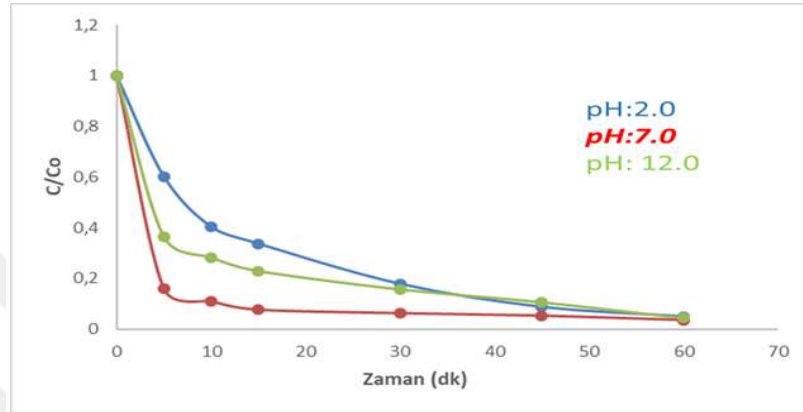
Bu durum iki faktörle açıklanabilmektedir. Bunlardan birincisi katalizör miktarı çok arttığında çözeltinin türbitesinin artması ve UV ışığın çözeltinin her yerine homojen olarak dağılmasının engellenmesidir. Dolayısıyla, bu durum degradasyon hızında azalmaya neden olmaktadır. Diğer durum ise artan katalizör miktarının katalizörlerin koagüle olmasına neden olmasıdır. Bu olay katalitik yüzey alanının azalmasına neden olmakta ve sonuç olarak yine benzer şekilde performans negatif yönde etkilenmektedir (Sakthivela vd., 2003).



Şekil 6.11. Katalizör Miktarı

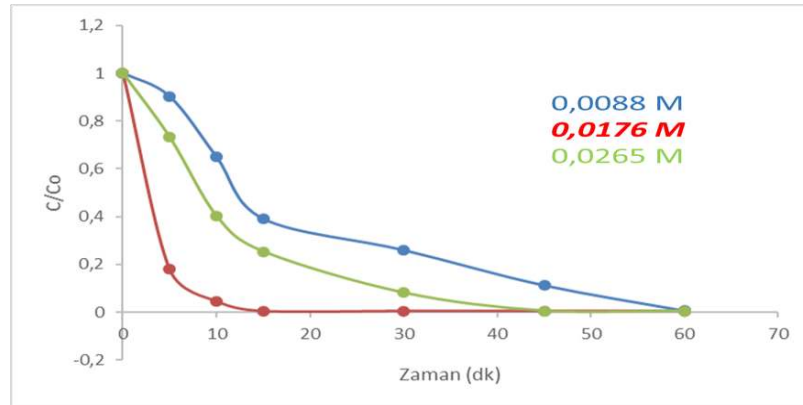
Katalizör miktarının tayin edildiği basamaktan sonra, pH'si optimize edilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla değişik pH değerlerinde reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Bunun için fenol çözeltisinin pH'si 2,0; 7,0 ve 12,0'ye ayarlanarak çalışmalar yapılmıştır. Ortaya çıkan verilere bakıldığında en iyi sonucun pH: 7'de gerçekleştiği görülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.12'de gösterilmiştir.

Literatürde farklı pH'ların rapor edildiği görülmüştür. Fenton prosesinde pH kısıtlayıcı bir özelliğe sahiptir ve pH 4'den daha yüksek olduğunda farklı demir türlerinin ve hatta $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gibi inaktif türlerin oluşması hidroksil radikalının oluşmasını engellemektedir. Öte yandan, pH 3'ün altında olduğunda ise hidroksit radikali oluşumu yavaşır (Bayat vd., 2012).



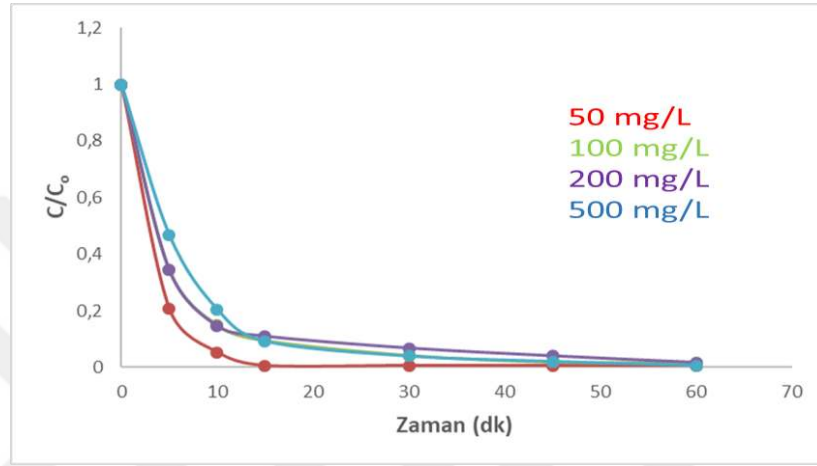
Şekil 6.12. Foto-Fenton degradasyonuna pH Etkisi

Fakat heterojen katalizörler kullanıldığında, Fe iyonlarının etkinliği yerine katalizör yüzeyinin yükü önemli hale gelmektedir. Bu durumda optimum çalışma pH'ını etkilemektedir. Magnetit yapısının zeta potansiyeli pH 5'e kadar pozitif ve daha yüksek pH'larda ise negatiftir (Üçbaş ve vd., 2006). Öte yandan fenol bileşiği pH 10'dan sonra fenolat iyonu oluşturur ve bu iyon pH 10'da negatif yüklü olan katalizör yüzeyi tarafından itilir. Dolayısıyla, elde edilen sonuç hem katalizör yüzey yükü, hem de hedef kirleticinin kimyasal yapısı düşünüldüğünde literatür verileriyle uyumlu görünmektedir.



Şekil 6.13. Foto-Fenton degradasyonuna H₂O₂ miktarının etkisi

Diğer bir önemli parametre olan hidrojen peroksit miktarı için; 0,0088 M; 0,0176 M ve 0,0256 M olacak şekilde denemeler yapılarak ve elde edilen sonuçlar Şekil 6.13’de sunulmuştur. En iyi sonucun 0,0176 M H₂O₂ kullanılarak elde edildiği görülmüştür. Yapılan optimizasyon çalışmalarından sonra, optimum koşullar altında farklı fenol derişimleri denenmiş ve sonuçları Şekil 6.14’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 500 mg/L fenol’e kadar benzer bozunma profilinin oluştuğu görülmüştür.

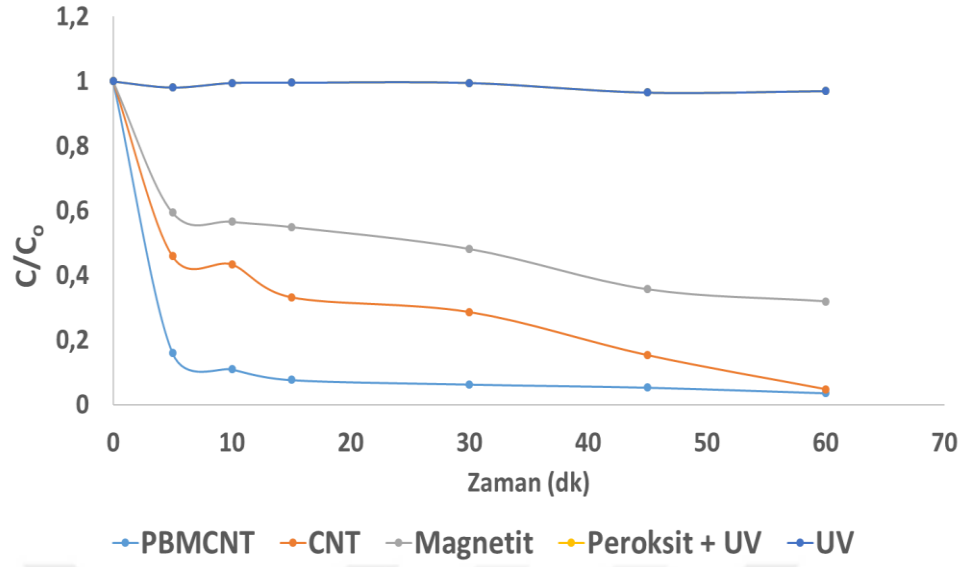


Şekil 6.14. Farklı fenol derişimlerinde katalizörün degradasyon profilleri

Şekil 6.15’de karşılaştırmalı bozunma profilleri sunulmaktadır. Şekilden de takip edilebileceği üzere, fenol çözeltisi UV ışık altında 60 dk boyunca kararlılığını devam ettirmektedir.

Yine fenol çözeltisine hidrojen peroksit eklenip UV ışığına maruz bırakıldığında fenolün absorbansında az miktarda azalma olduğu gözlemlenmektedir. Fakat Katalizör olarak magnetit kullanıldığında ise zamana bağlı olarak, yaklaşık bir saat sonunda %60’lık bir bozunmanın gerçekleştiği görülmektedir.

Yalın MW-CNT ile yapılan kontrol denemesinde ise fenolün 60 dk’da %90’ının parçalandığı görülmüştür. PMM ile dekore edilmiş CNT kullanıldığında ise fenol’ün 15 dk’da tamamının parçalandığı anlaşılmaktadır. Bu sonuçlar elde edilen katalizörün fenolün Foto-Fenton prosesiyle parçalanmasında son derece etkin olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 6.15. Degradasyon profillerinin karşılaştırılması

6.5. Sonuç

Artan nüfus ve sanayileşmeye paralel olarak yaygınlaşan kimyasal kullanımı nedeniyle kirlenen suların remediasyonu önem arz etmektedir. Biyolojik olarak parçalanması zor olan ve yapısında toksik bileşikleri bulunduran atık sular çevre ve insan sağlığı açısından büyük bir tehlike oluşturmaktadır. Bu sebeple kompleks yapıdaki atık suların arıtılması için daha gelişmiş prosesler olan ileri oksidasyon, biyolojik, kimyasal ve fiziksel arıtım tekniklerinin kullanılması önemli hale gelmiştir. Bu maksatla ileri oksidasyon yöntemi olan fenton prosesiekonomik olması, kısa zaman dilimi içerisinde gerçekleşmesi ve diğer proseslere göre daha basit uygulamalara sahip olması açısından tercih edilmektedir. Fenton prosesi bu özelliklerinden dolayı birçok arıtım prosesinde tercih edilen bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır.

Bu amaçla Prusya mavisi ile modifiye edilmiş magnetit nanoparçacıklar, çok duvarlı karbon nanotüp üzerine dekore edilmiştir. Elde edilen nanokompozit, SEM-EDX, XRD, FTIR yöntemleriyle karakterize edilerek çok bilinen bir kirletici olan fenol molekülünün Foto-Fenton reaksiyonu ile parçalanmasında heterojen katalizör olarak kullanılmıştır. Ayrıca sularda bulunan en önemli kirleticilerden biri olan fenolün atık sulardan Foto-Fenton yöntemiyle gideriminde etkili olan katalizörün sentezlenmesi ve sentezlenen bu katalizörün karakterizasyonu hedeflenmiştir.

Bu maksatla Prusya mavisiyle modifiye edilmiş magnetit nanoparçacıklarla dekore edilmiş karbon nanotüplerin, hidrotermal yöntemle sentezi gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada Prusya mavisi ile modifiye edilmiş magnetit nanoparçacıklar, çok duvarlı karbon nanotüp üzerine dekore edilerek çok bilinen bir kirletici olan fenol molekülünün Foto-Fenton reaksiyonu ile parçalanması hedeflenmiş ve fenol giderimi için etkili bir yöntem olduğu anlaşılmıştır.

Ayrıca sentezlenen nanokompozitin yapısal ve morfolojik karakterizasyonları yapılmış ve fotokatalitik etkinliği Foto-Fenton reaksiyonu kullanılarak fenol'ün parçalanma tepkimesi üzerinde test edilmiştir. Foto-Fenton parametreleri fenol standardı kullanılarak optimize edilmiş ve fenol miktar tayinleri UV-Vis spektrofotometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen optimum koşullarda 100 mgL⁻¹ fenol UV ışığı altında 15 dakikada tamamen parçalandığı gözlemlenmiştir. Optimum koşullarda katalizörün 5 kez kullanıma kadar aktivitesinin %90'ını koruduğu gözlemlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Alaton, İ. A. ve Gürses, F. (2004). Penisilin prokain G antibiyotik formülasyon atıksuyunun Fenton-benzeri ve Foto-fenton-benzeri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliğinin incelenmesi. *Su Kirlenmesi ve Kontrolü Dergisi*.(1), 11-16.
- Alivisatos AP, (1996). Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. *Science*, 271, 5251, 933-7.
- Allhoff F. (2009). The coming era of nanomedicine. *Am J Bioeth.*;9(10):3-11.
- Amore 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, *J. Appl. Toxicol.* 3 272–290.
- Arslan ve Balcı. (2010). LJ Bagnell and EA Jeffery. *Australian Journal of Chemistry*, 34(3), 697-698, 1981.)
- Ay, F. ve Kargı, F. (2011) “Effects of Reagent Concentrations on Advanced Oxidation of Amoxicillin by Photo-Fenton Treatment”, *J. Environ. Eng.*, 137:472-480,
- Bali U., Çokay Ç.E., Şengül F. (2003). Photochemical Degradation of Phenol in Aqueous Solutions: A Comparative Study, *Environmental Health A*, Vol. A 38, No: 10, pp. 2259-2277.
- Bayat, M., Sohrabi, M., & Royaei, S. J. (2012). Degradation of phenol by heterogeneous Fenton reaction using Fe/clinoptilolite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(3), 957-962.
- Bayraktar, E. (2006). Nano Yapıda Demir Bileşiklerinin Üretimi, *Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi*, Ankara.
- Benitez, F.J., Acero, J.L., Real, F.J., Rubio, F.J., Leal, A.I. (2001). The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions. *Water Res.*35, 1338.
- Bidga, R.J. (1995). Consider Fenton’s chemistry for wastewater treatment. *Chemical Engineering Progress*. 91 (12), 62-66.
- Bouasla, C., Samar, M. E. H., Ismail, F. (2010) “ Degradation of methyl violet 6B dye by the Fenton process.” *Desalination*, 254(1-3), s. 35-41
- Caglar B., Eda Keles Guner, Kubra Keles, Kemal Volkan Özdokur, Osman Cubuk, Fatih Coldur, Sema Caglar, Cihan Topcu, Ahmet Tabak. (2018). Fe₃O₄ nanoparticles decorated smectite nanocomposite: Characterization, photocatalytic and electrocatalytic activities, *Solid State Sciences*, 83, 122-136

- Chen., Yamamuro M., Farrell, S., Majetich, D. (2003). Gold-Coated iron Nanoparticles for biomedical applications. *Journal of Applied Physics*, 93(10), 7551-7553.
- Cornell, R.M. ve Schwertmann, U. (2003). The iron oxides: Structures, properties, reactions, occurrences and uses, 2nd edition. **Weinheim**, Wiley-VCH.
- Çatalkaya E., Bali U. ve Şengül F. (2004). Photodegradation of Reactive Black 5, Direct Red 28 and Direct Yellow 12 using UV, UV/ H₂O₂ and UV/ H₂O₂ / Fe⁺²: **a comparative study**, İzmir.
- Çatalkaya, E. Ç., Bali, U., Sengül F. (2004). Fenol'ün Fotokimyasal Yöntemlerle Parçalanması ve Mineralizasyonu, **SKKD**, 14, 3, 31-41.
- Çekirdek P. (2005). Voltametrik metotlarla ditiyofosfonat anyonların elektrokimyasal davranışlarının İncelenmesi (Doktora Tezi). **Ankara Üniversitesi**, Ankara.
- Davidson, R.S, Morrison, C.L and Abrahams, J. (1984). "A comparison of the photochemical reactivity of polycrystalline (anatase), amorphous and colloidal forms of Titanium Dioxide, *J. Photochem.*, 24, 27-35,
- Demirci C. (2007). Pamuklu Tekstil Endüstrisi Atıksularındaki Rengin Foto Fenton Prosesiyle Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, **Fırat Üniversitesi**, Elazığ.
- Faraji, M., Yamini, Y., Rezaee, M. (2010). Magnetic Nanoparticles: Synthesis Stabilization, Functionalization, *Characterization and Applications*, 7, 1-37.
- Faust, B.C., Hoigne, J. (1990). Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of oh radicals in clouds, *fog and rain*. 24:11, 79-89.
- Figuerola, A., Corato, D. R., Mana, L., Pellegrin, T. (2010). From iron oxide nanoparticles towards advanced iron-based inorganic materials designed for biomedical applications, *Pharmacological Research* ,62, 126–143
- Gamze, Ö. ve Şahinkaya, S. (2019). Gri Suyun Fenton Prosesi İle Arıtımı. **Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi**.
- Gan Z, Ju J, Zhang T, Wu D. (2011). Preparation of rhodamine B fluorescent poly coated gelatin nanoparticles. **J. Nanomaterials**, 2011, 1-8.
- Gogate, P.R., Mujumdar, S., Pandit, A.B. 2002. A sonophotochemical reactor for the
- Gorski, C.A. and Scherer, M.M. (2010). Determination of nanoparticulate magnetite stoichiometry by Mossbauer spectroscopy, acidic dissolution, and powder X-ray diffraction: A critical review, *American Mineralogist*, 95: 1017–1026.
- Gökkuş Ö. (2006). Dispers Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularında Renk Giderimi Yüksek Lisans Tezi, **Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**, Sivas.
- Gu H, Chao J, Xiao SJ & Seman NC (2010). A Proximity-based Programmable DNA Nanoscale Assembly Line. **Nature** 13:465(7295):202-5

- Guan Q., Xia C., Lia W. (2019). “Bio-friendly controllable synthesis of silver nanoparticles and their enhanced antibacterial property”, *Catalysis Today*, 327 (2019), 196-202.
- Gupta, A. K., Gupta, M. (2005). Synthesis and surface engineering of iron oxidenanoparticles for biomedical applicaions, *Biomaterials*, 26, 3995–4021
- Glkaya, İ., Src, G., Dilek, F. B. (2000). “Halı Fabrikası Boyalı Atıksularının Fenton Oksidasyonu ile Arıtımı.” 1. *Ulusal evre Kirliliği Kontrol Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, s4-6
- Gürkaynak, T., Boz, İ. ve Gürkaynak, M. A. (2005). Polyol yöntemi ile metal nano partiküllerin hazırlanması, *II. Mühendislik Bilimleri Gen Araştırmacılar Kongresi*, İstanbul, 683-690.
- Gürtekin, E. ve şekerdağ, N. (2008). Bir ileri oksidasyon prosesi: Fenton Proses. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14(3), 229-236.
- Hagg, G. (1935). Die Kristallstruktur des manetischen Ferrioxys, γ -Fe₂O₃. Zeitschrift fr Physikalische Chemie, Abteilung B: *Chemie der Elementarprozesse, Aufbau der Materie*, 29: 95–103.
- Halliday, D., Resnick, R., Yalın, C. (1991). *Fizięin Temelleri 2*, Arkadař Yayıncılık
- Huang Y. H., Chen C.C., Huang G.H. and Chou S.S. (2001). Comparison of a Novel ElectroFenton Method with Fenton’s Reagent in Treating a Highly Contaminated Wastewater, *Wat. Sci. Tech.* 43 (2), 1724.
- Ikehata, K., El-Din, M. (2004). Degradation of Recalcitrant Surfactants in Wastewater by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review, Ozone: **Science and Engineering**, 26, 327–343.
- Jamieson T, Bakhshi R, Petrova D, Pocock R, Imani M, Seifalian AM. (2007). Biological applications of quantum dots. *Biomaterials*, 28, 31, 4717-32.
- Juybaria F.E., Kamran-Pirzaman A. and Ghorbani M. (2017). “Chemical modification of magnetite with polythiophene and characterization of formed core-shell nanocomposite”, *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 47, 121–126.
- Kang Y. W., Hwang K. Y. (2000). Effect of Reaction Conditions on the Oxidation Efficiency in the Fenton Process, *Water Research*, 34 (10); 2786-2790.
- Kemal Volkan zdokur, Burcu Bozkurt ırak, Bulent Caglar, ağrı ırak, Sibel Morko Karadeniz, Tuba Kılın, Yařar Erdoęan, Ali Ercan Ekinci. (2018). Fabrication of TiO₂/ZnO/Pt nanocomposite electrode with enhanced electrocatalytic activity for methanol oxidation, *Vacuum*, 155, 242-248
- Knauth, P. and Schoonman J. (2002). Nanostructured Materials Selected Synthesis Methods, Properties and Applications, *Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht.

- Kocaer, F. O., Alkan, U. (2002). "Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularının Aritim Alternatifleri." *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, s. 47-55
- Kut, D., Güneşoğlu, C. (2005). Nanoteknoloji ve tekstil sektöründeki uygulamaları. *Tekstil&Teknik*. Şubat:224-230.
- Kwon, B. G., Lee, D. S., Kang, N., Yoon, J. (1999). "Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent." *Water Research*, 33(9), s. 2110-2118
- L. Stobinski a,b, B. Lesiaka, L. Kövér c, J. Tóthc, S. Biniak d, G. Trykowski d, J. Judeke. (2010). Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods. *Journal of Alloys and Compounds* 501,77–84).
- Laudise, R.A. (1970). The Growth of Single Crystals, (*Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ*) 6: 261-265.
- Legrini, O., Oliveros, E., & Braun, A. M. (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chemical reviews*, 93(2), 671-698.
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A. M. 1993. Photochemical Processes for Water
- Leslie-Pelecky, D.L. ve Rieke, R.D. (1996). Magnetic properties of nanostructured materials, *Chemistry of Materials*, 8: 1770.
- LIN, S.H., CHEN, M.L. (1997). Purification of textile wastewater effluents by a combined Fenton process and ion exchange, *Desalination*, 109, 121-130.
- Lin Sheng H. And Cho C. Lo. (1997). Fenton Process For Treatment Of Desizing Wastewater. *Water Res.* 31, 2050. *Yuan Ze Institute of Technology*, Neili, Taoyuan 320 Taiwan.
- Lin, S.H., Lin, C.M., Leu, H.G. (1999). Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. *Water Research*. 33, 1735.
- Lin, S.H., Peng, C.F. (1995). Treatment of textile wastewater by Fenton's reagent. *J. Environ. Sci. Health A* 30, 89.
- Liu, H.L., Wu, J.H., Min, J.H., Kim Y.K. (2008). Synthesis of monosized magnetic-optical AuFe alloy nanoparticles. *Journal of Applied Physics Part*, 103(7), 1-3.
- Liu, Y. (2003). Chemically reduced excess sludge production in activated sludge process, *Chemosphere*, 50, 1-7.
- Lobachev, A.N. (1973). Crystallization Processes under Hydrothermal Conditions, *Consultants Bureau*, New York, 255s.
- Loraine, G.A. and W.H. Glaze, (1992). Destruction of Vapour Phase Halogenated Methanes by Means of Ultraviolet Photolysis, *47th Purdue Industrial Waste*

Conference Proceedings, Lewis Publishers, Inc. Chelsea, Michigan, 367-376, USA

- Lu, A. H., Salabas, E. L., Schüth F. (2007). Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization and Application, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 1222-1244.
- Lui, R., Chiu H.M., Shiau Chih-Shiuc, Yeh Ruth Yu-Li ve Hung Yung-Tse. (2005). *Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photoFenton processes*, sf.5, Taiwan
- Mahiroğlu A. (2006). Asitli Maden Drenajlarının (AMD) Fenton Prosesiyle Arıtımı, *Selçuk Üniversitesi*, Konya.
- Mahmed, N. (2013). Development of Multifunctional Magnetic Coreshell Particles, *Aalto University* publication series Doctorial Dissertations, 58.
- Majewski P., Thierry B. (2007). Functionalized Magnetite Nanoparticles Synthesis, Properties and Bioapplications, Critical Reviews in Solid State and Mat. *Science*, 32, 203-215.
- Maletzky P., Bauer R. (1998). The Photo-Fenton Method-Degradation of Nitrogen Containing Organic Compounds, *Chemosphere*, 37, 5, 899-909.
- Mangas, E., Vaquero, M. T., Comellas, L. and Broto-Puig, F. (1998). Analysis and fate of aliphatic hydrocarbons, linear alkylbenzenes, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge amended soils, *Chemosphere*, 36, 61-73.
- McDonald, H. (2001). Blood, bones and spirit: Aboriginal Christianity in an East Kimberley town. *Melbourne University* Publish.
- Michele K.Lima-Tenório, Edgardo A. GómezPineda, Nasir M.Ahmad, Hatem Fessi, Abdelhamid Elaissari. (2015). Magnetic nanoparticles: In vivo cancer diagnosis and therapy, *International Journal of Pharmaceutics*, 493 313–327
- Miller, J. C., Serrato, R. M., et.al. (2005). The Handbook of Nanotechnology. *John Wiley & Sons*.
- Montaser Y.G., George H., Roland M., Roland H. (2001). Photochemical Oxidation of Pchlorophenol by UV/H₂O₂ and Photo-Fenton Process: A Comparative Study, *Waste Management*, 21, 1, 41-47.
- Nagarajan, R., Hatton, T.A. (2008). Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation and Functionalization. *Oxford University Pres.*, Washington, DC.
- Nesheiwat, F. K., Swanson, A. G. (2000). “Clean contaminated sites using Fenton's reagent.” *Chemical Engineering Progress*, 96(4), s. 61-66

- Neyens, E., Baeyens, J. (2003). "A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique." *Journal of Hazardous materials*, 98(1-3), s. 33-50
- Özcan, A. (2010) "Organik Kirletici İçeren Atıksuların Elektro-Fenton Yöntemiyle Arıtılması, *Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*," Doktora Tezi, Eskişehir.
- Özdemir, C., Sahinkaya, S., Onucyildiz, M. (2008). "Treatment of pesticide wastewater by physicochemical and Fenton processes", *Asian Journal of Chemistry*, 20(5), s. 3795- 3804.
- Özdoğan, E., Demir, A., Seventekin, N. (2006b). Nanoteknoloji ve Tekstil Uygulamaları. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 16(3):159-163.
- Öztürk, B. (2007). "Fenton ve Fotofenton Proseslerinin Kombine Atıksu Arıtma Tesisi Atıksularına Uygulanabilirliği *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı*," Y.Lisans Tezi, Kocaeli.
- Park, B. K., Jeong, S., Kim, D., Moo, J., Lim, S. and Kim, J. S. (2007). Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method, *Journal of Colloid and Interface Science*, 311, 417– 424.
- Park, HY., Schadt, MJ., Wang, L., Lim, S., Njoki, PN., Kim, SH. (2007). Fabrication of Magnetic Core@Shell Fe Oxide@Au Nanoparticles for Interfacial Bioactivity and Bio-separation. *Langmuir*, 23(17), 9050- 9056.
- Polijansek, I. Krajnc M. (2005). Characterization of Phenol Formaldehyde Prepolymer Resins by In FT-IR Spectroscopy. *Acta Chim. Slov*, 52, 238-244.
- Prat, C., Vicente, M., Esplugas, S. (1988). "Treatment of Bleaching Waters in the Paper Industry by Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation", *Water Res.*, 22, 663-668.
- Qu L, Peng ZA, Peng X. (2001). Alternative Routes toward High Quality CdSe Nanocrystals. *Nano Letters*, 1, 6, 333-7.
- Rabenau, A. (1985). The Role Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry, *Angew. Chem., Int. Eng. Ed.*, 24: 1026-1040.
- Rao, C. N. R., Muller, A., Cheetham, A. (2004). The chemistry of nanomaterials: synthesis, properties and applications, Vol. 1, *Wiley*, Weinheim.
- Rashid M. U., Bhuiyan Md. K. H., Quayum M.E. (2013). "Synthesis of Silver Nano Particles (Ag-NPs) and their uses for Quantitative Analysis of Vitamin C Tablets", *Dhaka Univ. J. Pharm, Sci.* 12(1), 29-33.
- Reguera E., Ortega G. (2019). *Materials for Biomedical Engineering*, , Pages 391-428 removal of formic acid from wastewater.

- Roco, M. (2011). The long view of nanotechnology development: The National Nanotechnology Initiative at 10 years. J. Nanopart. Res. *Journal of Nanoparticle Research*, 13(2), 427-445.
- Saatçi, Y. Ve Hanay, Ö. (2013). *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 29(2):129-134).
- Sarıbuğa S. (2014). “Manyetik Nanopartiküllerin Analitik İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Schwertmann, U. ve Cornell, M.R. (2000). Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization, *Germany: WILEY-VHC, Verlag GmbH*.
- Singh N, Manshian B, Jenkins GJS, Griffiths SM, Williams PM & Maffei TGG (2009). Nanogenotoxicology: The DNA Damaging Potential of Engineered Nanomaterials *Biomaterials* 30(23-24):3891-914
- Sinniah S., Mohamad S. and Manan N.S.A. (2015). “Magnetite nanoparticles coated with β -cyclodextrin functionalized-ionic liquid: Synthesis and its preliminary investigation as a new sensing material”, *Applied Surface Science*, 357, 543–550.
- Sönmez G. (2015). “İleri oksidasyon prosesleri ile bazı ilaç kalıntılarının giderimi” Aksaray Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, 97s, Aksaray.
- Stephen, Z. R., Kievit, F. M., Zhang, M. (2011). Magnetite nanoparticles for medical MR imaging, *Materialstoday*, 14, 7-8.
- Sun Jian-Hui, Sun Sheng-Peng, Wang Guo-Liang ve Qiao Li-Ping. (2006). *Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process*, China.
- Şahinkaya, S. (2007). “Emaye Kaplama Endüstrisi Atıksularının Klasik Ve Modifiye Fenton Prosesleri İle Arıtımı.”, *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6(1), s. 30-38
- Şahinkaya, S. ve Kesek, D. (2021). "Atık Aktif Çamurun Nano-Fenton Prosesi ile Parçalanması." *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi* 10.1: 30-43
- Tang, W.Z., Huang, C.P. (1996). 2,4,-dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent. *Envir on. Technol.* 17, 1371.
- Tavakoli, A., Sohrabi, M. And Kargari, A. (2007). Chem. Pap. 61,151.
- Teja, A. S., Koh, P. (2009). Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 55, 22-45
- Teodoro, A., Boncz, M. Á., Júnior, A. M., Paulo, P. L. (2014). “Disinfection of greywater pre-treated by constructed wetlands using photo-Fenton: influence of

- pH on the decay of *Pseudomonas aeruginosa*.” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(2), s. 958-962
- Thirugnanasambandham, K., Sivakumar, V. (2015). “Optimization of treatment of grey wastewater using Electro-Fenton technique–Modeling and validation.” *Process Safety and Environmental Protection*, 95, s. 60-68
- Tony, M. A., Parker, H. L., Clark, J. H. (2016). “Treatment of laundrette wastewater using Starbon and Fenton's reagent.” *Journal of Environmental Science and Health*, Part A, 51(11), s. 974-979
- Trovó, A.G., Nogueira, R.F.P.N., Agüera, A., Fernandez-Alba, A.R. ve Malato, S., “Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process – Chemical and toxicological assessment”, *WaterResearch*, 45:1394-1402, 2011.
- Venkatadri, R., Peters, R. W. (1993). “Chemical oxidation technologies: ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis.” *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, 10(2), s. 107-149
- Wenkatadri, R., Peters, R.V. (1993). Chemical oxidation technologies: ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent and titanium dioxide assisted photocatalysis. *Hazardous Waste Hazard. Mater.* 10, 107.
- WHO Model List of Essential Medicines, World Health Organization. October 2013. Retrieved 22 April 2014
- Wu J., Zhang G., Liu J., Gao H., Song C., Du H., Zhang L., Gong Z., Lü Y. (2014). “Synthesis, characteristics, and antibacterial activity of a rare-earth samarium/silver/titanium dioxide inorganic nanomaterials”, *Journal of Rare Earths*, Vol. 32, 8, 727-732.
- Wu,Z., Li,W., Zhang,M., Tao, K. (2007). Advances in Chemical synthesis and application of metal-metalloid amorphous alloy nanoparticulate catalysts. *Front. Chem. Eng.* China, 1,87-95.