

T.C.
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**SnO₂/M-ZLT KATALİZÖRÜNÜN SENTEZİ VE METİLEN MAVİSİ
BOYARMADDESİNİN SULU ÇÖZELTİLERDEN GİDERİLMESİ İÇİN
SONOKATALİTİK OKSİDASYON PROSESLERİ İLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS

Hakan ÖNEN

OCAK - 2024
GÜMÜŞHANE



T.C.
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**SnO₂/M-ZLT KATALİZÖRÜNÜN SENTEZİ VE METİLEN MAVİSİ
BOYARMADDESİNİN SULU ÇÖZELTİLERDEN GİDERİLMESİ İÇİN
SONOKATALİTİK OKSİDASYON PROSESLERİ İLE İNCELENMESİ**

**SYNTHESIS OF SnO₂/M-ZLT CATALYST AND INVESTIGATION BY USING
SONOCATALYTIC OXIDATION PROCESSES FOR THE REMOVAL OF
METHYLENE BLUE DYE FROM AQUEOUS SOLUTIONS**

YÜKSEK LİSANS

Hakan ÖNEN

**OCAK - 2024
GÜMÜŞHANE**



T.C.
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**SnO₂/M-ZLT KATALİZÖRÜNÜN SENTEZİ VE METİLEN MAVİSİ
BOYARMADDESİNİN SULU ÇÖZELTİLERDEN GİDERİLMESİ İÇİN
SONOKATALİTİK OKSİDASYON PROSESLERİ İLE İNCELENMESİ**

**SYNTHESIS OF SnO₂/M-ZLT CATALYST AND INVESTIGATION BY USING
SONOCATALYTIC OXIDATION PROCESSES FOR THE REMOVAL OF
METHYLENE BLUE DYE FROM AQUEOUS SOLUTIONS**

YÜKSEK LİSANS

Hakan ÖNEN

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Murat KIRANŞAN

**OCAK - 2024
GÜMÜŞHANE**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlamış olduğum “**SnO₂/M-ZLT Katalizörünün Sentezi ve Metilen Mavisi Boyarmaddesinin Sulu Çözeltilerden Giderilmesi İçin Sonokatalitik Oksidasyon Prosesleri İle İncelenmesi**” isimli bu çalışmanın, tamamen kendi çalışmam olduğunu, her alıntıya kaynak gösterdiğimi ve alıntı yaptığım tüm çalışmaların kaynakçada yer aldığını taahhüt ederim. Tezimin kâğıt ve elektronik kopyalarının Gümüşhane Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü arşivlerinde saklanmasına izin verdiğimi onaylarım.

Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca gereğinin yapılmasını arz ederim.

09/01/2024

.....
Hakan ÖNEN

TEŞEKKÜR

Tez danışmanlığımı üstlenen ve çalışmalarımın yürütölüp sonuçlandırılması sırasında her zaman yanımda olup fikirleriyle beni destekleyen, Danışman Hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Murat KIRANŞAN'a minnet ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında her türlü laboratuvar imkânlarını bana sağlayan, engin tecrübe ve desteklerini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Duygu ÖZDEŞ Hocama teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan, her zaman beni destekleyip yanımda olan kıymetli eşim ve aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hakan ÖNEN
GÜMÜŞHANE-2024

ÖZET

Bu çalışmada sonokatalitik oksidasyon prosesi kullanılarak atık sulardan boyarmadde giderimi ve proses üzerine etki eden parametreler incelenmiştir. Bu amaçla SnO_2 katalizörü ve $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ hibrit nanokatalizörü sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Zeolit minerali, SnO_2 ve $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ nanokatalizörleri, X-ışınları Floresansı (XRF), X-ışınları kırınımı (XRD), fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR), taramalı elektron mikroskopisi (SEM), geçirimli elektron mikroskopisi (TEM) teknikleri ile karakterize edilmiş ve katalizörün başarılı bir şekilde sentezlendiği anlaşılmıştır. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinden zeolit ve sentezlenen katalizörlerin yüzey özellikleri ve BJH por-boyut dağılımları belirlenmiştir. SnO_2 ve $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ nanokatalizörleri kullanılarak Metilen Mavisi (MM) boyarmaddesinin gideriminde sonokatalitik oksidasyon prosesine etki eden parametreler incelenmiştir. $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ nanokatalizörü kullanılarak boyarmaddelerin giderimi üzerine, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, katalizör miktarı, farklı katalizörlerin boyarmadde gideriminde pH etkisi, inorganik ve organik radikal gidericilerin etkisi, $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ nanokatalizörünün sonokatalitik olarak tekrar kullanılabilirliği gibi parametreler araştırılmıştır. $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ katalizörünün 10 g L^{-1} ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun 10 mg L^{-1} olduğu deney şartlarında 120 dakika sonokatalitik oksidasyon reaksiyonu sonucu MM'nin en yüksek giderim verimi %97.40 seviyesinde gerçekleşmiştir. $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ 'in 5.0 g L^{-1} olduğu sabit katalizör miktarında farklı MM konsantrasyonlarında en yüksek giderim verimi 5 mg L^{-1} 'de %95.05 seviyesinde gerçekleşmiştir. $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ katalizörünün yeniden kullanılabilirliği birkaç ardışık çalışmada incelenmiş ve tekrarlanan 5 çalışmadan sonra katalizörün iyi bir performans verimi görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ katalizörü, Sonokatalitik oksidasyon, Sonolitik proses, Hidroksil radikali, Metilen mavisi

SUMMARY

In this study, dye removal from wastewater using sonocatalytic oxidation process and the parameters affecting the process were investigated. For this purpose, SnO_2 catalyst and $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ hybrid nanocatalyst were synthesized by the sol-gel method. Zeolite mineral, SnO_2 and $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ nanocatalysts, X-ray Fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) techniques and it was understood that the catalyst was successfully synthesized. Surface properties and BJH pore-size distributions of zeolite and synthesized catalysts were determined from nitrogen adsorption-desorption isotherms. The parameters affecting the sonocatalytic oxidation process in the removal of Methylene Blue (MB) dye using SnO_2 and $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ nanocatalysts were examined. On the removal of dyestuffs using the $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ nanocatalyst, parameters such as initial dyestuff concentration, catalyst amount, pH effect of different catalysts on dyestuff removal, the effect of inorganic and organic radical scavengers and sonocatalytic reusability of the $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ nanocatalyst were investigated. Under the experimental conditions where the $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ catalyst was 10 g L^{-1} and the initial dye concentration was 10 mg L^{-1} , the highest removal efficiency of MB was achieved at 97.40% as a result of the sonocatalytic oxidation reaction for 120 minutes. At a fixed catalyst amount of $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ of 5.0 g L^{-1} , the highest removal efficiency at different MB concentrations was 95.05% at 5 mg L^{-1} . The reusability of the $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ catalyst was investigated in the several consecutive studies and good performance efficiency of the catalyst was observed after 5 repeated studies.

Keywords: $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ catalyst, Sonocatalytic oxidation, Sonolytic process, Hydroxyl radical, Methylene blue

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY	III
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI.....	IV
TEŞEKKÜR.....	V
ÖZET	VI
SUMMARY	VII
İÇİNDEKİLER	VIII
TABLolar DİZİNİ	X
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XI
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XIII
1.GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş ve Çalışmanın Önemi.....	1
1.2. Su Kirliliğinin Çevreye ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri.....	4
1.3. Tekstil Boya Atıkları ve Çevre Üzerine Etkileri.....	5
1.4. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler.....	6
1.4.1. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler	7
1.4.2. Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler	7
1.4.3. Çözünürlüklerine Göre Boyar Maddeler.....	8
1.5. Tekstil Boyar Maddelerin Giderim Yöntemleri.....	8
1.5.1. Fiziksel Arıtım Yöntemleri	9
1.5.2. Kimyasal Arıtım Yöntemleri	9
1.5.3. Biyolojik Arıtım Yöntemleri.....	10
1.6. Zeolit Kili.....	10
1.6.1. Zeolitlerin Genel Özellikleri	11
1.6.2. Zeolitlerin Sınıflandırılması.....	12
1.6.2.1. Doğal Zeolitler	12
1.6.2.2. Sentetik Zeolitler.....	12
1.6.3. Zeolitlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	13
1.7. Kalay Oksit (SnO_2)	14
1.7.1. Kalay Oksit'in (SnO_2) Özellikleri.....	14
1.7.2. Kalay Oksit (SnO_2) Bileşiğinin Uygulama Alanları	15
1.8. İleri Oksidasyon Prosesleri	16
1.8.1. Sonolitik ve Sonokatalitik Oksidasyon Prosesleri	18

1.8.2. Fotolitik ve Fotokatalitik Oksidasyon Prosesleri	19
1.8.3. Ozonlama Prosesleri	23
1.8.4. Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) ve Fenton Benzeri Prosesler.....	24
1.9. Tekstil Boyarmaddelerin Sonokatalitik Oksidasyon Prosesi ile Giderimine İlişkin Literatür Bilgisi	26
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	31
2.1. Materyal ve Metot	31
2.1.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	31
2.1.2. Katalizörlerin Karakterizasyonu	32
2.1.3. Katalizörlerin Sentezi.....	32
2.1.4. Sonolitik ve Sonokatalitik Oksidasyon Deneyleri	35
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	38
3.1. Zeolit, SnO_2 ve $SnO_2@M-ZLT$ Katalizörlerinin Karakterizasyon Sonuçları.....	38
3.1.1. XRD Analizleri	38
3.1.2. FTIR Analizleri	41
3.1.3. SEM/EDX Analizleri	42
3.1.4. TEM Analizleri	45
3.1.5. Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon izotermi	46
3.1.6. XRF Analizleri	50
3.2. Sonokatalitik Oksidasyon Prosesi ile Metilen Mavisinin Giderimi.....	51
3.2.1. $SnO_2@M-ZLT$ Katalizör Konsantrasyonunun Etkisi	51
3.2.2. Başlangıç MM Konsantrasyonunun Etkisi.....	52
3.2.3. pH Etkisi	54
3.2.4. Farklı Katalizörlerin Boyarmadde Gideriminde Etkisi	55
3.2.5. İnorganik ve Organik Radikal Gidericilerin Etkisi	56
3.2.6. Sonokatalitik Oksidasyon Prosesi ile MM Gideriminde $SnO_2@M-ZLT$ Katalizörünün Tekrar Kullanılabilirliği.....	58
3.2.7. Metilen Mavisinin Sonokatalitik Oksidasyon Prosesi Sonucu Oluşan Parçalanma Ürünleri	59
4. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME.....	61
KAYNAKÇA.....	64
ÖZGEÇMİŞ	86

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Bazı oksidantların indirgeme potansiyelleri.	18
Tablo 2. MM (Metilen mavisi) boyarmaddesinin karakteristik özellikleri.....	35
Tablo 3. Zeolit, SnO ₂ ve SnO ₂ @M-ZLT örneklerinin yüzey alanı ve porozite karakteristikleri	50
Tablo 4. Zeolit ve SnO ₂ @M-ZLT hibrit katalizörünün kimyasal bileşimi.....	50
Tablo 5. Sonokatalitik oksidasyon prosesine tabi tutulan MM'nin 120 dakika reaksiyon süresinden sonra GC-MS analiz sonuçlarına göre tanımlanmış yan ürünler	60

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Kalay oksit'in (SnO_2) kristal yapısı.	15
Şekil 2. İletken, yalıtkan ve yarı iletkene ait bant enerji seviyeleri.	21
Şekil 3. SnO_2 katalizörünün sentez şeması.	33
Şekil 4. SnO_2 @M-ZLT hibrit katalizörünün sentez şeması.....	34
Şekil 5. SnO_2 @M-ZLT katalizörü için yükün sıfır noktası (pHpzc).....	35
Şekil 6. Sonokatalitik oksidasyon proseslerinde kullanılan deneysel reaktörün şematik gösterimi.....	36
Şekil 7. SnO_2 @M-ZLT hibrit katalizörünün varlığında organik kirleticilerin sonokatalitik oksidasyon bozunma mekanizması.....	37
Şekil 8. Sentezlenen katalizörlerin XRD difraktogramları (a) Zeolit, (b) SnO_2 ve (c) SnO_2 @M-ZLT hibrit katalizörü	40
Şekil 9. (a) Zeolit, (b) SnO_2 ve (c) SnO_2 @M-ZLT katalizörlerine ait FT-IR spektrumları	42
Şekil 10. (a) Zeolit, (b) SnO_2 (c) SnO_2 @M-ZLT katalizörlerine ait SEM görüntüleri ..	44
Şekil 11. (a) Zeolit, (b) SnO_2 (c) SnO_2 @M-ZLT katalizörlerine ait EDX spektrumları	45
Şekil 12. (a) Zeolit, (b) SnO_2 (c) SnO_2 @M-ZLT katalizörlerine ait TEM görüntüleri ..	46
Şekil 13. (a) Zeolit, (b) SnO_2 ve (c) SnO_2 @M-ZLT katalizörleri için azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrileri.....	48
Şekil 14. (a) Zeolit, (b) SnO_2 ve (c) SnO_2 @M-ZLT katalizörleri için BJH por-boyut dağılımları.....	49
Şekil 15. Sonokatalitik oksidasyon prosesi ile MM'nin bozunması üzerine SnO_2 @M-ZLT katalizör miktarının etkisi (Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu: 10 mg L^{-1} , pH MM için: Doğal pH değerinde, Ultrasonic güç: 300 W)	51
Şekil 16. Sonokatalitik oksidasyon prosesi ile MM'nin bozunması üzerine başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi (Katalizör miktarı: 5.0 g L^{-1} , pH MM için: Doğal pH değerinde, Ultrasonic güç: 300 W)	52
Şekil 17. MM'nin sonokatalitik oksidasyon prosesi ile bozunması üzerine pH etkisi (Başlangıç MM derişimi: 10 mg L^{-1} , Katalizör miktarı: 5.0 g L^{-1} , Ultrasonic güç: 300 W, Reaksiyon süresi: 120 dakika)	54
Şekil 18. Farklı katalizörlerin sonokatalitik oksidasyon prosesi ile MM'nin bozunma etkisi (Başlangıç MM derişimi: 10 mg L^{-1} , Katalizör miktarı: 5.0 g L^{-1} , Ultrasonic güç: 300 W, Reaksiyon süresi: 120 dakika).....	55

Şekil 19. MM'nin sonokatalitik oksidasyon prosesi ile bozunması üzerine radikal gidericilerin etkisi (MM konsantrasyonu: 10 mg L ⁻¹ , Radikal giderici konsantrasyonu: 10 mg L ⁻¹ , Katalizör miktarı: 5.0 g L ⁻¹ , Ultrasonik güç: 300 W, Reaksiyon süresi: 120 dakika).	56
Şekil 20. SnO ₂ @M-ZLT katalizörün sonokatalitik oksidasyon prosesi ile tekrar kullanılabilirliği (Boyarmadde derişimi: 10 mg L ⁻¹ , Katalizör miktarı: 5.0 g L ⁻¹ , Ultrasonik güç: 300 W).	58



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

BC	: Biyo kömür
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
BJH	: Barrett-Joyner-Halenda
CNT	: Karbon Nanotüp
G	: Gram
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
nm	: Nanometre
mM	: Mili molar
μ L	: Mikrolitre
°C	: Santigrad Derece
%	: Yüzde
GC-MS	: Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometrisi
•OH	: Hidroksil Radikali
R6G	: Rodamin 6G
RB	: Rodamin B
MM	: Metilen Mavisi
SnO ₂	: Kalay Oksit
SnO ₂ @M-ZLT	: Kalay Oksit @Modifiye-Zeolit
CTAB	: Setil Trimetil Amonyum Bromür
ZLT	: Zeolit
İOPs	: İleri Oksidasyon Prosesleri
XRF	: X-ışınları Floresansı
XRD	: X-ışınları Kırınımı
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopi
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskopi
GO	: Grafen oksit
rGO	: İndirgenmiş grafen oksit
DM199	: Direk Mavi 199
RK84	: Reaktif Kırmızı 84
RK120	: Reaktif Kırmızı 120

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş ve Çalışmanın Önemi

Su kaynaklarını kirleten maddelerin önemli maddelerden biri de tekstil boyar maddelerdir. Bu maddelerle kirletilmiş suların arıtılması için öncelikle fiziksel ve kimyasal özelliklerinin ve su kaynaklarının bulunduğu çevresel bileşenlerle etkileşimlerinin nitelik ve niceliklerinin iyi bilinmesi gerekir (Fatimah vd., 2020). Endüstrinin gelişmesi ve dünya nüfusunun hızla artmasıyla birlikte son yıllarda ortaya çıkan kirlilikler ve bu kirliliklerin atık sulardan giderimi önemli bir problem oluşturmaktadır. Yeraltı sularının ve yüzey sularının kirlenmesine sebep olan başlıca etkenler endüstriyel atık sulardır (Nirumand vd., 2018). İnsanların yaşamsal faaliyetlerini gerçekleştirebilmesi için suyun önemi büyüktür. Bu nedenle günümüzde endüstriyel üretim sonucu meydana gelen atık suların, çevreye zararsız hale getirilmesinde önemli yöntemler geliştirilmiştir (Mardani vd., 2020). Endüstride en çok su tüketen sektörlerin başında tekstil boya endüstrisi gelmektedir. Tekstil endüstrisi boyarmadde gibi çeşitli zor ayrışan ve bozunmayan maddeler içeren atık sular üretmektedir. Bu nedenle atık suların çevreye arıtılmadan bırakılması tehlikeli çevresel kirliliklere neden olur (Yang vd., 2019). İleri teknolojik cihazlar ve modern teknolojiler kullanılmasına rağmen, tekstil endüstrisi en çok su tüketen endüstriler arasında en büyük paya sahip olup, yüksek miktarda atık su alıcı ortama deşarj etmektedir (Turhan vd., 2012). Ayrıca boyar madde içeren endüstriyel atık sular deniz, göl ve akarsulara özellikle yüzey ve yeraltı sularına karışmaları sonucunda içme sularının kirlenmesine neden olmaktadır. Bu nedenlerden dolayı boyar madde içeren tekstil endüstrisi atık sularının giderimleri büyük önem kazanmaktadır (Kumar vd., 2006).

Bir maddenin boyar madde özelliği kazanabilmesi için farklı bir madde üzerinde sürekli bir renklendirme sağlaması gerekir. Pigmentlerin tersine boyar maddelerin hemen hepsi çözünebilen bileşikler olup renk dağılımının homojen olabilmesi için genellikle sulu çözelti haline getirildikten sonra uygulanırlar (Namal, 2017). Günümüzde uygulanan boyar maddelerin çoğu hidrokarbon türevleridir. Boyar madde molekülleri, aromatik yapı gibi görünür ışığı (400-750 nm dalga boyunda) absorbe eden ve boyanın, elyafın üzerine ve içine tutunmasını sağlayan kromojen gruplar içerir (Balcı, 2007). Kromojen gruplar, kromofor adı verilen grupları içeren aromatik yapılardır. Kromofor renk verici anlamına gelmektedir ve kimyasal yapılarına göre;

nitraso, nitro, azo, etilen, karbonil, karbon-azot, kükürt gibi farklı gruplardan oluşmaktadır (Ertugay ve Acar, 2017). Boyarmaddeler, tekstil, deri, matbaa, plastik vb. endüstrilerinde yüksek miktarlarda kullanılan önemli bir kimyasal madde grubudur. Boyama proseslerinden arta kalan boyaların çevreye deşarjı önemli çevre sorunlarına yol açmakta ve su kaynaklarını kullanılamaz duruma getirmektedirler (Demiral, 2008). Bu tip boyarmaddeler insan ve diğer canlı türlerinin sağlığını olumsuz yönde etkilemekte ve bu boyaların bazı türlerinin kanserojenik olduğu rapor edilmiştir (Kim vd., 2004).

Tekstil boyarmaddeler yapısal olarak bozunmaya dayanıklı, kimyasal olarak kararlı, biyo-bozunmayan, toksik ve kanserojenik büyük moleküllü maddelerdir. Tekstil boya endüstrisinde kullanılan reaktifler kompleks kimyasal yapılardan oluşmaktadır (Jun vd., 2020). Kompleks kimyasal yapılarından dolayı biyolojik bozunmaya dayanıklı olan tekstil boyarmaddeler uzun yıllar boyunca bozunmadan kalabilirler. Deşarj oldukları doğal sularda ışığı engellediklerinden dolayı sucul ortamdaki canlıların yaşamını olumsuz yönde etkilerler. Ekolojik dengenin bozulmasına yol açarlar. Bu nedenle tekstil boyarmaddelerin giderimleri ve bozunmaları için çeşitli kimyasal, fiziksel ve biyokimyasal yöntemler uygulanmaktadır (Pang vd., 2020). Tekstil boya atıklarının, su ortamındaki zararlarının önlenmesi için biyolojik ve kimyasal arıtma, elektrokimyasal yöntemler, koagülasyon, filtrasyon, flokülasyon, adsorpsiyon ve kimyasal oksidasyon yöntemlerine başvurulabilir. Bu prosesler arasında yaygın olarak uygulanan ise yüksek verimliliğe sahip olması ve kullanım kolaylığı açısından adsorpsiyon prosesidir (Peng vd., 2018).

Bu proseslere alternatif olarak daha yüksek verimlilik sağlayan ve daha düşük enerji tüketimini destekleyen ileri oksidasyon prosesleri tercih edilmektedir. İleri oksidasyon prosesleri (İOPs) suda mevcut olan organik kirleticileri gidermek ve bozundurmak amacıyla kullanılan ve prensip olarak hidroksil radikali üretimine dayalı olan yükseltgenme yöntemlerinin genel adıdır (Huang vd., 2018). Hidroksil radikalleri, kimyasal oksidasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesini, organik kirletici maddelerin tamamen parçalanıp mineralizasyona uğramasını, CO₂ ve H₂O gibi daha zararsız son ürünlerin oluşmasını sağlamaktadırlar (Malik vd., 2020). Aromatik halka içeren boyarmadde moleküllerinin kimyasal oksidasyona uğramaları sonucu bu aromatik halkalar kırılır. Bu yolla atık sulardaki parçalanmaya uğrayan boyarmaddelerin giderimi sağlanmış olur. En çok bilinen ve en etkili ileri oksidasyon prosesleri; ozonlama, ozon-UV (Foto-ozonlama) ya da ozon-H₂O₂ kombinasyonu, fotolitik-fotokatalitik oksidasyon, fenton, foto-fenton ve sonolitik-sonokatalitik oksidasyon prosesleridir

(Gomes vd., 2020). Sonolitik ve sonokatalitik oksidasyon, ultrases yardımı ile suda bulunan organik kirleticilerin giderilmesi ve bozunması prensibine dayanır. Sonolitik uygulamalarda kullanılan ultrases insan kulağının duyabileceği üst sınırların dışında kalan 16 kHz (16000 döngü/s)'den yüksek ses olarak tanımlanmaktadır. Ultrases dalgasının döngüsü sırasında su molekülleri birbirinden ayrılmakta ve yakınlaşmaktadır (Gholami vd., 2020). Ayrışma ve yakınlaşma sınırları su moleküllerini birbirinden ayırıştırarak kadar yüksek olduğunda mikro boyutlarda baloncuklar (akustik kavitasyon) meydana gelmektedir. Bu baloncuklar birkaç döngü ardından kritik boyutlara ulaşmaktadır. Oluşan baloncukların kararlı yaşam süreleri 2 mikro saniyeden daha az ve parçalanma süreleri 100 ns'den daha kısadır (Mahdavi ve Talesh, 2019).

Sonolitik ve sonokatalitik reaksiyonlarda ultrasonik kavitasyon sonucunda hidroksil ve hidroperoksil gibi radikaller oluşmaktadır. Oluşan radikallerin stabiliteleri düşük, reaksiyona girme eğilimleri yüksektir. Radikaller çözelti ortamında bulunan organik kirletici molekülleri ile reaksiyona girerek kirletici moleküllerini yükseltgemektedir (Isari vd., 2020). Sonolitik ve sonokatalitik kavitasyona etki eden dolayısıyla ultrases kaynaklı reaktiflerin miktarına etki eden birçok faktör bulunmaktadır. Sonolitik ve sonokatalitik reaksiyonlar çözelti sıcaklığından, çözünmüş gazlar ve türlerinden, ortam basıncından ve ultrasonik sesin frekansından etkilenmektedir (Soltani vd., 2019). Ortam sıcaklığı ultrasonik kavitasyona etki eden bir diğer parametredir. Ortam sıcaklığının ultrasonik kavitasyona etkisi, çözücünün buhar basıncının artması ile daha kolay buharlaşması sonucunda baloncukların daha fazla oluşmasını sağlamaktır. Sıcaklığın artması sonokimyasal etkiyi azalttığı rapor edilmiştir (Diehl vd., 2018). Bunun nedeni oluşan baloncukların fazla miktarda buhar içerdiği ve ultrasonik kavitasyondan transfer edilen enerjinin büyük bir bölümünün kondenzasyon sırasında çözücüye transfer edilmesi ile sonokimyasal etkinin azalması gösterilmektedir (Jyothi vd., 2018).

Bu tez çalışması kapsamında; organik kirletici olarak katyonik bir boyarmadde olan MM boyarmaddesinin sonokatalitik oksidasyon prosesleri ile giderimleri araştırılmıştır. MM tekstil, kâğıt endüstrilerinde yaygın olarak kullanılan ve sularda çok düşük konsantrasyonlarda bulunması halinde toksik etkilere sahip olan bir boyar maddedir. Düşük konsantrasyonlarda bile zararlı etkisi olan MM boyar maddesinin atık sulardan sonokatalitik oksidasyon prosesi ile giderimleri bu çalışmanın önemini ortaya koymaktadır. Bu çalışmada katalizör olarak çözelti ortamında sentezlenen SnO_2 ve $\text{SnO}_2\text{@M-ZLT}$ katalizörleri kullanılmıştır. Aynı zamanda MM boyar maddesinin SnO_2 ve $\text{SnO}_2\text{@M-ZLT}$ katalizörleri kullanılarak sonokatalitik oksidasyon prosesi ile

giderimleri ilk defa bu çalışmada kullanılmıştır. Sentezlenen katalizörlerin, yüksek maliyetli katalizörlere yeni alternatifler sunması açısından ve bu çalışmanın sonuçlarının yayınlanmasıyla literatüre önemli bir katkı sunacağı ve ayrıca çalışma sonuçlarının insan ve çevre sağlığını koruma ve geliştirme çalışmalarına da ışık tutacağı düşünülmektedir.

1.2. Su Kirliliğinin Çevreye ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Her geçen gün etkisini daha fazla gösteren küresel ısınma ve iklim krizinin ortaya çıkardığı aşırı kuraklık, gereğinden fazla su tüketimini ve bunun sonucu olarak su kaynaklarının kirliliğini gündeme getirmektedir (Sangareswari ve Sundaram, 2017). Su kirliliği, insan faaliyetlerinden dolayı suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerinde ortaya çıkan olumsuz değişiklikler olarak tanımlanabilmektedir (Gomez vd., 2007). Başka bir tanıma göre su kirliliği, su kaynaklarının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz biçimde değişiklik göstermesi ve doğrudan veya dolaylı olarak biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, su ürünlerinde, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar meydana getirecek madde ve enerji atıklarının boşaltılması olarak tanımlanmaktadır (Argun, 2012). Örneğin, kanalizasyon atıkları, endüstriyel atıklar, toksik maddeler, tarımsal ilaç atıkları, su kirliliğine neden olmaktadır. Bu kirlleticiler suya karıştığında oluşan kimyasal reaksiyonlar insan sağlığına ve çevreye zarar vermektedir (Dedeakayoğulları ve Önal, 2009).

Su kirliliği fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç başlık altında incelenebilir. Suyun rengi, berraklığı, kokusu ve sıcaklığının bozulması fiziksel kirliliği, suyun deterjan, boyar madde, yağ, gıda maddeleri ve karbonhidrat gibi organik ve flor, klor, sülfat ve fosfat iyonları gibi inorganik maddeleri barındırması kimyasal kirliliği, suyun mikrop, bakteri, mantar ve algleri barındırması ise biyolojik kirliliği ifade eder (Karataş, 2008; Koyuncu, 2009). Sulardaki fiziksel, kimyasal ve biyolojik değişimler sularda yaşayan çeşitli canlı varlıkları da etkiler. Buna bağlı olarak su kirliliği suya bağlı eko sistemlerin etkilenmesine, dengelerin bozulmasına ve giderek doğadaki tüm suların sahip oldukları kendi kendini temizleme kapasitesinin azalmasına veya yok olmasına neden olabilir (Doğan vd., 2007).

Günümüzde tatlı su kaynaklarının yetersiz kalmasının yanı sıra su kirliliği de büyük çevresel sorunlara neden olmaktadır. Kirli suların kullanılmasının salgın hastalıklara hatta ölümlere dahi sebep olduğu bilinmektedir (Deveci, 2015). Atık sularda bulunan mikroorganizmalar, parazitler ve toksik maddeler insan sağlığını

olumsuz etkilemektedir. Su kirliliği sonucu oluşan hastalıklar tüm dünyayı ve nesilleri etkilediği gibi tatlı sulara karışan kimyasal maddeler canlıları zehirlenmektedir (Deng ve Zhao, 2015). Atık sularda bulunan farklı iyonik maddelerde insan sağlığını olumsuz etkilemektedir. İçme sularında bulunan ağır metaller insanlar üzerinde fizyolojik ve kronik hastalıklara neden olabilmektedir (Burakov vd., 2018). Atık suların akarsulara bırakılması ve akarsuların toprağa karışması sonucunda toprak kirlenmekte ve arıtılmamış atık su tarım, hayvancılık ve doğal yaşama oldukça büyük zararlar vermektedir. Bundan dolayı atık suların içerisindeki organik kirleticilerden arındırılması ve tekrar kullanımı çevresel faktörler de dikkate alındığında zorunluluk haline gelmiştir (Köleoğlu, 2018). En önemli su kirliliği sebeplerinden birisi boyar madde içeren tekstil atık sularıdır. Hacimleri ve kompleks kimyasal yapıları göz önüne alındığında tekstil endüstrisinden kaynaklanan atık sular diğer endüstriyel sektörlere oranla daha fazla kirletici özelliğe sahiptir (Sağlam, 2008; Sözüdoğru vd., 2016).

1.3. Tekstil Boya Atıkları ve Çevre Üzerine Etkileri

Tekstil boyar maddeler, içerdikleri sentetik organik pigmentlerin kompleks kimyasal yapılarından dolayı biyolojik parçalanmaya dayanıklıdır. Uzun süre parçalanmadan deşarj ortamında kalabilirler. Bazı azo boyalar, anaerobik parçalanmaya uğramasına rağmen parçalanma sırasında aromatik aminler oluştuğundan dolayı çevre üzerinde fazlasıyla olumsuz etkiye sebep olurlar (Kocaer ve Alkan, 2002). Ayrıca tekstil boya atıkları; asit, baz ve tuzları, çözünmüş askıda katı maddeleri ve boya prosesinden veya diğer atıksu kaynaklarından gelen ağır metaller gibi toksik bileşenleri de içinde barındırabilir. Tekstil endüstrisi atıksularının kanalizasyona deşarj edilebilmesi, bu atıksular için belirlenmiş limit değerlerin sağlanması ve atıksuların kontrolü için en uygun arıtma teknolojisinin seçilmesine bağlıdır (Yıldız, 2008).

Tekstil atıksularının karakterize edilmesinde bazı kirletici parametreler; renk, kimyasal oksijen ihtiyacı, askıda katı madde, pH ve sıcaklık değerleridir. Renk genel olarak, tekstil endüstrisi atıksularının en karakteristik parametresi ve estetik ölçümler açısından en önemli parametrelerinden biridir (Holkar vd., 2016). Renk bakımından koyu olan atıksular, güneş ışınlarının geçişini engelleyip fotosentez işlemini yavaşlatmaktadırlar. Alıcı su yapılarına renkli atıksuların deşarjı suyun içindeki çözünmüş oksijen miktarını düşürüp ekolojik dengenin bozulmasına ve canlı yaşamının ölümüne neden olur (Erdem ve Cihangir, 2019).

Atıksularda fiziksel, biyolojik ve kimyasal içerikli kirlilikler görülmektedir. Fiziksel kirliliğe renk, koku, toplam katı madde ve bulanıklık neden olmaktadır.

Biyolojik kirliliğe organik atıkların etkisiyle su kaynaklarında üreme sonucu oluşan algler, funguslar ve bakteriler neden olmaktadır. Bu canlılar zamanla ortamdaki oksijen, karbon, azot gibi maddeleri tüketmektedirler. Kimyasal kirlilik ise zamanla suda biriken ağır metallere, biyolojik olarak parçalanmayan veya parçalanamayan organik madde kalıntılarından ve inorganik atıklardan oluşmaktadır (Konicki vd., 2018). Bu kirlenme sadece sularla sınırlı kalmayıp besin zinciri yoluyla gıdalara kadar ulaşmaktadır. Ayrıca alıcı ortamda biriken kirleticiler canlılar üzerinde toksik etkiye neden olabilmektedir. Alıcı ortama verilen boyarmaddeli atık sular su ortamındaki ışık geçirgenliğini azaltır ve ışığın yansımaya engel olduğu için ışığın suya girişini engelleyerek sudaki doğal dengeyi bozarlar (Karaca, 2007).

Ayrıca boyarmaddelerin bazı sucul organizmalarda birikmesi toksik ve kanserojenik ürünlerin meydana gelme riskini de beraberinde getirmektedir. Boyarmadde içeren tekstil endüstrisi atık sularının renk giderim prosesleri ekolojik açıdan önemli olmaktadır. Ancak karmaşık kimyasal yapılarına ve sentetik kökenlerine bağlı olarak, boyarmaddelerin giderilmesi oldukça zor bir işlemdir (Öden, 2015). Halbuki bazı endüstriyel atıksularda mevcut dayanıklı kirleticiler, alıcı su ortamında birikme, canlıların dokularında yoğunlaşma ve belli sınırlar üstünde canlılar üzerinde doğrudan toksik etki etme özelliklerine sahiptirler (Yurtsever vd., 2020). Ayrıca endüstriyel atıksuların sebep olduğu kirlenmelerde ekolojik dengenin bozulmasına daha çok rastlanmakta ve bu bozunma çoğunlukla geri dönüşü olmayan bir nitelik taşımaktadır (Pang vd., 2011).

Tekstil atıksularındaki biyolojik oksijen ihtiyacı, renk fazlalığı ve biyolojik olarak zor ayrışan maddelerin fazlalığı çıkış suyunda problem yaratmaktadır. Tekstil endüstrisinde çok fazla su kullanıldığından suların geri kazanımı önemli bir yer tutmakta ve bunun içinde arıtma teknolojisi olarak ileri arıtma teknikleri tercih edilmektedir. Toplam organik karbon, renk, biyolojik oksijen ihtiyacı, iletkenlik ve toplam askıda katı madde parametreleri de suların arıtılmasında önemli parametrelerdir (Salleh vd., 2011).

1.4. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler

Su kaynaklarını kirleten maddelerin önemlilerinden biri de boyar maddelerdir. Bu maddeler ile kirlenmiş suların arıtılması için öncelikle fiziksel ve kimyasal özelliklerinin ve su kaynaklarının bulunduğu çevresel bileşenlerle etkileşimlerinin nitelik ve niceliklerinin iyi bilinmesi gerekir (Mahmoodi vd., 2011). Tekstil boyar maddeler birçok şekilde sınıflandırılabilir. Kimyasal yapılarına, boyama özelliklerine,

sudaki çözünürlüklerine ve kullanılış yerleri gibi çeşitli karakteristik özelliklerine göre sınıflandırılırlar (Dalkılıç, 2015).

1.4.1. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler

Azo Boyarmaddeler: Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını oluşturup azo boyarmaddelerinin sayısı oldukça fazladır. Kükürt ve kükürt boyarmaddeleri dışındaki tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyarmaddelerde azo grup bulunur. Yapılarındaki azo grup ile (-N=N-) karakterize edilmektedirler (Aytaç, 2011).

Nitro ve Nitrozo Boyarmaddeler: Genel olarak iki yada daha fazla nitro grubu içeren aromatik halkalardan oluşmaktadır. Ticari olarak ilk kullanılan nitro boyarmaddesi pikrik asittir. Bu tür boyarmaddeler, kimyasal yapılarında nitro veya nitroso grubu ile beraber elektro donör grup da içerirler (Doğan, 2017).

Kükürt Boyarmaddeler: Aromatik aminlerin, kükürt, fenollerin, sodyum sülfür ve sodyum polisülfür ile reaksiyonunda meydana gelen, renkli ve makromolekül yapılı, suda çözünmeyen organik bileşikler kükürt boyarmaddeleri olarak isimlendirilmektedir (Erkurt, 2008).

Karbonil Boyarmaddeler: Molekül yapısında konjuge çift bağlar ve bunlara konjuge durumda en az iki karbonil grubu içeren bileşikler karbonil boyarmaddeler olarak isimlendirilir. İndigo ve antrakinon yapısında olmak üzere iki alt sınıfa ayrılırlar. Bu bileşiklerdeki karbonil grupları, molekülde kısa zincirli konjuge sistemleri bulundurlar. (Aytaç, 2011).

1.4.2. Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler

Asit Boyarmaddeler: Bu boyarmaddeler sülfonik asitlerin ve nitrofenollerin sodyum tuzlarından oluşmaktadır. Hayvansal liflere, yün ve ipeğe uygulanır. Fakat bitkisel liflere uygulanmamaktadır. Bu grubun asidik boyarmadde olarak adlandırılmasının nedeni ise uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve tamamının organik asitlerin tuzlarından oluşmasından kaynaklanır (Doğan, 2017).

Bazik Boyarmaddeler: Bu grubu oluşturan boyarmaddeler organik bazların hidroklorürü şeklinde bulunurlar. Renkli kısım katyon halinde bulunmaktadır. Son yıllarda bu grup için katyonik boyar madde ifadesi de kullanılmaktadır. Pamuk ve yün elyaf malzemelerin boyanmasından başka, son yıllarda poliakrilonitril elyaf malzemesinin boyanma işleminde de kullanılmaktadır (Yıldız, 2019).

Dispers Boyarmaddeler: Bir grup renk veren boyar maddelerden olan dispers boyalar, hidrofobik özellikte olup birincil ve ikincil asetat veya ikincil elyafın

boyanması işlemlerinde kullanılırlar. Dispers boyar maddeler, suda az çözünen organik bileşiklerin süspansiyonları olarak kullanılırlar. Boyama işlemleri, boyarmaddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleştirilmektedir (Karaoğlu vd., 2009).

Reaktif Boyarmaddeler: Reaktif boyarmaddeler parlak yapıları, hızlı uygulanabilirliği ve düşük maliyetinden dolayı tekstilde kullanılan en yaygın tiplerdir. Elyaf üzerinde kimyasal bağ ile bağlanan boyar maddeler, selülozik elyaf, ipek, yün, poliamid kumaşların boyanmasında kullanılırlar. Boyama sürekli, yarı sürekli yapılabilir. Reaktif boyarmaddeler, direkt boyarmaddeler gibi suda çözünen maddelerdir (Yıldız, 2019).

1.4.3. Çözünürlüklerine Göre Boyar Maddeler

Suda Çözünen Boyarmaddeler: Boyarmaddelerde molekül en az bir tane tuz oluşturan grup taşımaktadır. Boyar maddelerin sentezinde tercih edilen yöntem ise başlangıçtaki maddelerin iyonik bir grup bulundurmasıdır. Suda çözünen boyar maddeler 3 grupta incelenmektedir. Bunlar;

- a) Katyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler: Çözünürlük sağlayan grup olarak ($-NH_2$) bulunur.
- b) Anyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler: Bünyesinde en çok sülfonik ($-SO_3^-$), kısmen de karboksilik ($-COO^-$) asitleri ile tuz bulunduran boyarmaddelerdir.
- c) Zwitter İyon Karakterli Boyarmaddeler: Molekül yapısında hem katyonik hem de asidik gruplar içermektedir (Akın, 2019).

Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler: Tekstilde ve çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Suda çözünemeyen boyarmaddeler 3 grupta incelenir. Bunlar;

- a) Substratta Çözünen Boyarmaddeler: Bu grup boyalar su içinde çözünemeyip çok ince süspansiyonlar halinde dağılırlar.
- b) Organik Çözücülerde Çözünen Boyarmaddeler: Bu sınıfta yer alan boyarmaddeler her çeşit organik çözücüde çözünürler.
- c) Geçici Çözünürlüğü Olan Boyarmaddeler: Çeşitli indirgenme maddeleriyle suda çözünebilir hale geldikten sonra elyafa uygulanırlar (Yıldız, 2019).

1.5. Tekstil Boyar Maddelerin Giderim Yöntemleri

İnsan faaliyetleri, artan kentleşme ve nüfus, doğal kaynakların ayırım olmaksızın kullanımı ekosistemde dengesizliklere ve kirlilik oranının artmasına neden olmaktadır. Yüksek miktarda organik içerikli toksik madde içeren atıksuların oluşumu, tüketimin fazla olduğunu göstermektedir. Çevredeki bu durumun azaltılması için kaynaklarımızın

verimli kullanımı ve atıkların arıtılması ile mümkün olmaktadır (Uğurlu ve Karaoğlu, 2013). Bu sebeple atıkların olumsuz etkilerini en aza indirebilmek ve potansiyel olarak geri kazanımları için farklı atık arıtma teknolojileri geliştirilmiştir. Atıksu arıtma teknolojileri genel olarak fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere 3 gruba ayrılmaktadır (Salavati vd., 2012).

1.5.1. Fiziksel Arıtım Yöntemleri

Fiziksel arıtım yöntemleri koagülasyon, flokülasyon, filtrasyon, adsorpsiyon gibi proseslere dayanmaktadır. Koagülasyon, flokülasyon temelli fiziksel yöntemler, dispers boya içeren atıksuların renk giderimi için uygundur fakat reaktif ve vat boyaları içeren atıksular için düşük giderim verimliliğine sahiptirler. Fiziksel arıtım yöntemleri düşük renk giderim verimi ve ortaya çıkan çamur fazlalığından dolayı kullanımları oldukça sınırlı olmaktadır (Deng vd., 2016). Adsorpsiyon proseslerinde, aktif karbon, kömür, uçucu kül, silika, odun, kil, zirai atıklar gibi geniş bir adsorban seçeneği mevcuttur. Adsorpsiyon prosesi diğer fiziksel proseslere göre maliyet, esneklik, basit tasarım, kolay işletim gibi konularda daha avantajlıdır (Kuleyin ve Aydın, 2011).

Genel olarak tekstil boya atıklarının adsorpsiyonu, Van der Waals bağları ile oluşan zayıf fiziksel etkileşimlerdir. Yüksek oranda gözenek yapısı ve geniş yüzey alanı nedeni ile aktif karbon en çok kullanılan adsorbanlardan biridir. Aktif karbonun yanı sıra, ağaç kabukları, uçucu kül kömür karışımı, silika jel, doğal killer ve daha pek çok düşük maliyetli farklı adsorban türleri geliştirilmiştir (Regti vd., 2017). Bunların yanında en geniş ölçüde kullanılan adsorban aktif kömürün granül ve toz formudur. İyon değişimi atık su arıtımında, anyonik veya katyonik boyalar, içinde reçine dolu kolonlara gönderilir ve arıtım sağlanır. Bu yöntemde kullanılan reçineler tamamen rejenere edilebilirler ancak bütün boya tipleri için uygun değildir ve kullanılan çözücüler nedeniyle oldukça maliyetlidir (Önkol, 2007).

1.5.2. Kimyasal Arıtım Yöntemleri

Kimyasal arıtım yöntemleri, koagülasyon, veya flokülasyon yöntemlerinin flotasyon ve filtrasyonla kombine edilmesi, Fe, Al ve Ca ile çöktürme-flokülasyon, elektroflotasyon, elektrokinetik koagülasyon vb. prosesler örnek verilebilir. Kimyasal yöntemler, yüksek maliyetli olmasının yanı sıra işlem sonunda yüksek oranda cüruf çıkarması nedeniyle ikinci bir çevre kirliliği sorununa da yol açmaktadır (Cheah vd., 2013).

Kimyasal yöntemler içerisinde oksidasyon, bir oksidan varlığında indirgenme ve yükseltgenme işlemlerinin olması ile bozunması istenilen toksik molekülün oksitlenerek mineralize olması beklenir. Mineralize olması ifadesi, organik molekülün CO₂ ve H₂O'ya kadar indirgenmesini ifade eder (Cardoso vd., 2015). Kimyasal oksidasyonda kullanılan oksidanlar; klor, ozon, hidrojen peroksit, sodyum hipoklorit gibi moleküller yükseltgen olarak kullanılırlar.

Bu yöntemin dezavantajları olmasına rağmen uygulanması kolaydır (Ribeiro vd., 2019). Oksidasyon sonucunda boya molekülünün renkli olmasını sağlayan kromofor grupların bozunarak renk giderimi sağlanır ve oluşan yeni ara ürünler, biyolojik oksidasyon için uygun bir hale gelirler. Aromatik bağlar içeren her tür boya bir oksidan ile muamele edilebilir ve oksidan molekülün doymamış bağ içeren kısmı ile reaksiyon vererek molekülü daha küçük moleküllü bileşiklere indirger (Litter ve Quici, 2010).

1.5.3. Biyolojik Arıtım Yöntemleri

Biyolojik arıtım yöntemlerinde bakteri, fungus, mikroalg, bitkilerin yaşayan/ölü biyokütleleri kullanılabilir. Biyolojik arıtım proseslerinde hidrokarbonlar, ağır metal, böcek ilacı, boya vb. kirletici maddelerin enzimatik bir şekilde parçalanarak geri dönüştürülmesi sağlanmaktadır (Paz vd., 2017). Biyolojik arıtım işlemlerin kontrolü çevre koşulların (sıcaklık, pH, oksijen) optimizasyonu sebebiyle karmaşık bir sistemdir. Aerobik arıtma işlemi organik kirleticileri asimile etmek için moleküler ya da serbest oksijen varlığında gerçekleşmektedir. Mikroorganizmalar kirlilik yaratan maddeleri yan ürünlere dönüştürmektedir (Chacko ve Subramaniam, 2011).

Anaerobik arıtma işlemi, oksijenin olmadığı ortamlarda gerçekleşmektedir. Aktif çamur sistemleri ile karşılaştırıldığında enerji tüketimi önlenmektedir. Anaerobik işlemlerde atıksudaki besinler yeniden kullanım ve kazanım için korunabilmektedir (Syed vd., 2019). Biyosorpsiyon, metal, boya gibi organik ve inorganik kirleticilerin ölü biyokütle yardımıyla sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasıdır. Biyokütle olarak bakteri, fungus, alg kullanılabilir (Aksu ve Balibek, 2010).

1.6. Zeolit Kili

Zeolit minerali 1756 yılında, Cronstedt tarafından zeolitin ısıtılması sonucu minerallerle kaynıyormuş gibi olmasından dolayı Yunanca'da kaynayan taş anlamına gelen zeo ve lithos kelimeleri birleşimi sonucu zeolit olarak adlandırılmıştır (Kabadayı, 2018). Zeolitler kafes yapılarında gözenekli kil grubunda alüminyum, silika ve oksijen içeren mikro yapılardır. Zeolit kilinin gözeneklerinde katyonlar ve su bulunmaktadır

(Weckhuysen ve Yu, 2015). Silika ve alüminyum atomları birbirine ortak bir oksijen atomu ile tetrahedral olarak bağlanır. Zeolit yapısında kanallar oluşturan geniş boşluklar bulunmaktadır (Armaroli vd., 2006; Obaid vd., 2018). Bu boşluklar iyonların ve moleküllerin zeolit içinden kolayca geçmesine izin verir. Zeolitler bu özelliklerinden dolayı moleküler elekler olarak bilinmektedir (Hashimoto, 2003). Zeolitler genellikle düşük sıcaklıktaki deniz kalıntıları, göl kalıntıları, alkali çöller gibi jeolojik ortamlarda görülür (Armağan vd., 2004).

Doğal bir zeolit minerali olan klinoptilolit, tetrahedral yapı, sabit formül, yüksek iyon değişimi, katalitik yapı ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi gibi özelliklere sahiptir (Alpat vd., 2008). Kristal yapısı ve kimyasal özellikleri sebebiyle günümüzde endüstrinin birçok alanında kullanılan zeolit kili, yüksek iyon değiştirme kapasitesi, mikro gözenekli yapısı, moleküler elek işlevi, düzenli kristal yapısı ve bünyelerine su alabilme ve su verebilme yeteneği ile işlevsel bir özelliğine sahiptirler (Ekinci, 2011).

1.6.1. Zeolitlerin Genel Özellikleri

Zeolitlerin genel yapısal özelliklerinden katyon değişim kapasitesi oldukça iyidir ve elektriksel iletkenliği yüksektir. Zeolit mineralinin por yapıları bal peteğini andırmaktadır. Zeolitler mikro gözenekli yapıya sahip olduklarından seçimli adsorpsiyon, moleküler elek ve katalizör gibi uygulamalarda tercih edilmektedir (Ekinci, 2011). Zeolitlerin su tutma kapasiteleri yüksek olup farklı radyoaktif elementleri adsorbladıkları için çevrede bulunan radyoaktif atıkları giderim uygulamalarına sahiptirler (Shah vd., 2013). Zeolit kili geniş bir yüzey alanına sahip olduğu için bazı toksinleri tutabilme özelliğine sahiptirler bu yönleriyle yem ve gıdalarda toksin bağlayıcı olarak kullanıldıkları gibi organik kirleticilerin arıtılmasında diğer atık maddelerin giderilmesinde etkili bir şekilde kullanılırlar (Ekinci, 2011).

Zeolit minerali diğer kil minerallerinden farklı olarak suda çözünmezler ve bulundukları ortamda uzun süre tekrar kullanılabilirler (Marcilla vd., 2009). Atıksuların geri kazanımı uygulamalarında kolaylıkla geri kazanılabilirler ve defalarca kullanılabilirler. Isıya karşı dayanıklılığı oldukça yüksektir, bundan dolayı yüksek sıcaklık şartlarında bile kullanılabilirler (Gao vd., 2016). Zeolitler tetrasilikatlar sınıfına ait hidratlı alüminosilikatlardır (Missengue vd., 2018). Karmaşık ağ yapısı, genel oksijen atomlarının eklenmesiyle $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ve $[\text{AlO}_4]^{5-}$ den oluşan tetrahedral yapılardan oluşurlar (Ahmadpour ve Taghizadeh, 2015). Bazı yapısal izomorfik Al^{3+} atomlarının Si^{4+} atomları ile değişimi zeolitlerde negatif yüklü bir yapı oluştururlar (Charkhia vd., 2012).

Zeolit kilinin tetrahedral kafes sistemleri stabil bir yapıya sahiptir. Bu kararlı yapı, zeolitlere sulu koşullar altında diğer minerallerden farklı özellikler kazandırır (Masoudian vd., 2013). $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4$ oranı arttıkça zeolitlerin asitlere karşı direncinin ve sıcaklığın arttığı gözlemlenmiştir. Zeolit yapısındaki katyonlar birbirine zayıf bir şekilde bağlandığından iyon değişimi kolaylıkla gerçekleşebilmektedir (Kragovic vd., 2013). Zeolitin içerisindeki boşluklara kolayca girip yer değiştirebilen sıvı ve gaz molekülleri ile alkali toprak iyonları mevcuttur (Nibou vd., 2010). Zeolit kilinin hidrokarbonların katalitik bozunmasında, yüksek ayrışma dönüşüm verimliliğinde, alken seçiciliği ve termal ayrışmaya kıyasla düşük karbon birikimi gibi avantajlarından dolayı endüstriyel üretim için önemlidir (Wong vd., 2016).

1.6.2. Zeolitlerin Sınıflandırılması

Zeolitler, doğal ve sentetik olmak üzere iki sınıfta gruplandırılırlar.

1.6.2.1. Doğal Zeolitler

Doğal zeolitler, farklı türde jeolojik yapılarda ve kayalardan oluşmakta ve özellikle volkanik bölgelerde ve tortul kayalarda görülmektedirler. Türlerin oluşumları kayanın yapı ve bileşimine, çatlaklardaki suyun kompozisyonuna, sıcaklığına ve zamana bağlı olarak farklılıklar göstermektedir (Ekinci, 2011). Zeolitler 2 nm'den daha küçük gözenek boyutuna sahip mikro gözenekli yapılardır. Suda çözünmüş iyon konsantrasyonu, pH, basınç ve sıcaklık gibi faktörler zeolit oluşumunun mineral içeriğini etkilemektedir. Doğal zeolitlerin kullanımında mineral tipi, kimyası, iç yüzey alanı, boşluk hacmi ve boyutu, bunlara bağlı olarak iyon değişimi ve adsorpsiyon kapasiteleri gibi önemli özellikleri bulunmaktadır (Tavasoli vd., 2014). Doğal zeolitler yüksek iyon değişimi, adsorpsiyon kapasiteleri, termal ve mekanik stabiliteleri gibi özellikleri nedeni ile önemli bir adsorban ve katalizör olarak kullanılırlar (Baybaş ve Ulusoy 2011).

1.6.2.2. Sentetik Zeolitler

Sentetik zeolitler, laboratuvar şartlarında silika ve alümina tozlarının çeşitli alkali ve toprak alkali hidroksitler veya metal tuzları ile pH, sıcaklık, basınç ve süre gibi parametrelerin etkisi ile hidrotermal olarak sentezlenmesiyle elde edilen zeolit mineralleri olarak ifade edilmektedir (Fakı, 2007).

Sentetik zeolitler doğal zeolite kıyasla yüksek düzeyde değişebilen katyon miktarına ve iyon değişim kapasitesine sahiptirler. Zeolitlerin kimyasal bileşimi, kanallı

yapıya sahip olması, katyon değiştirme özelliği, çevre şartlarında yapısının kararlılığı gibi etkenler zeolitlerin ticari kullanımını etkileyen en önemli parametrelerdir (Ekinci, 2011). Sentetik zeolitlerin adsorplama, katalizör olma ve iyon değiştirici özelliklerine göre daha çok sanayide kullanım alanı oluşturmaktadırlar (Fakı, 2007). Sentetik zeolitler oldukça düzgün bir kristal yapıya sahip olduğundan dolayı dar gözenekli boyut dağılımı son derece yüksek bir avantaj sağlamaktadır. Bunun yanında sentetik zeolitlerin inorganik yapısından dolayı yüksek sıcaklıklarda dayanıklılık ve yüksek direnç özellikleri bulunmaktadır (Sarioğlu, 2005).

1.6.3. Zeolitlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Zeolit mineralindeki boşluklu yapılar ve kanal bağlantıları gibi zeolitlerin kristal yapı geometrileri, zeolitlere önemli fiziksel özellikler sağlar (Dragan ve Dinu, 2015). Zeolit molekülü iki kristal yapının birleşmesiyle oluşur. Bazı zeolitler çapraz bağlı moleküller halinde görünür (Jin vd., 2006). Bu moleküler yapı genellikle şabazit kristallerinde görülür. Erionit gibi natrolit grubu mineraller iğne ve diken şeklinde agregatlardan oluşurlar (Li vd., 2011). Zeolitler düşük kırılma indislerine sahiptir. Zeolit kili genellikle renksiz veya beyaz olmasına rağmen demir hidroksit gibi safsızlıkların varlığına bağlı olarak bazen sarı, kahverengi veya kırmızı olabilir (Valdes vd., 2006). İyon değişimli zeolitlerin rengi, numunenin su ile birleşme derecesine bağlıdır (Simon vd., 2015). Doğal zeolitlerin önemli miktarda nemi emme eğilimi olduğundan suyu kolayca emebilirler (Rehan vd., 2017).

Zeolitlerin bazı tetrahedral yapıları Si^{4+} değerlik ve Al^{3+} değerliğine sahiptir. Bu nedenle zeolitte pozitif yük eksikliği meydana gelir (Yu vd., 2015). Pozitif yük eksikliği, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} gibi alkali ve alkali toprak katyonlarının zeolit boşluklarına girmesiyle dengelenir. Zeolitlerin gözeneklerinin boyutu ve şekli sıcaklığa ve eklenen maddeye göre değişmektedir (Ghanavati vd., 2020). Bu nedenle zeolitlerin yapısının farklı koşullar altında araştırılması gerekmektedir. Zeolit kilinin gözenek boyutları kristal yapısına ve içerdikleri katyonlara bağlı olarak değişmektedir (Guvenc ve Ahunbay, 2012).

Birçok zeolit kristal yapısı, Si-O-Al atomlarının oluşturduğu halkalarla iç içe geçmiş gözeneklerden oluşur (Wahono vd., 2020). Bu halkaların bir araya getirdiği nanoyapıya pencere adı verilmektedir. Pencere boyutu halkalardaki atom miktarıyla orantılı olarak değişir. Endüstriyel öneme sahip zeolitlerde pencereler 8, 10, 12 birimlik halkalardan oluşmaktadır (Zhou vd., 2014). Zeolit kilinin kimyasal ve fiziksel

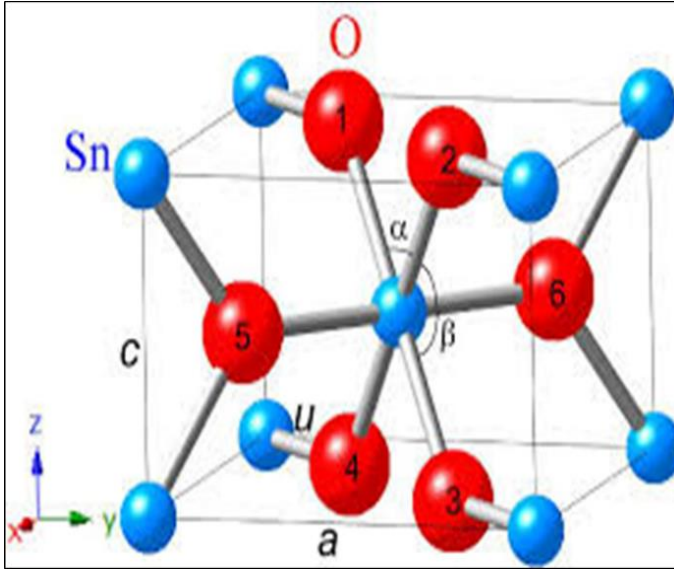
özelliklerinden dolayı farklı endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır (Ebadi Amooghin vd., 2016).

1.7. Kalay Oksit (SnO_2)

Kalay atom numarası 50, molekül ağırlığı $118.710 \text{ g mol}^{-1}$ olan $231.93 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de eriyen ve $2602 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de buharlaşan, farklı endüstriyel alanlarda kullanılan bir metaldir. Antik çağlardan günümüze kadar kaplamalar, bileşikler, alaşımlar gibi pek çok alanda kullanılmaktadır (Elango vd., 2015; Kurutçu, 2020). Kalay minerallerinin en önemli ve ekonomik olarak bilineni kasiterittir (SnO_2). Kasiteritin yoğunluğu $6.8\text{-}7.1 \text{ g cm}^{-3}$, sertliği 6-7 ve rengi de kahverengi ve kahverengi-siyahtır. Kalay maden yatakları, damar ve ağsal şeklindedir. Kasiterit olan kayaçların ayrışmasıyla kasiterit serbestleşir ve akarsular ile denizlere taşınır deniz kumlarında birikerek ikincil kalay yataklarını oluşturmaktadır. (Kayalıoğlu, 2016).

1.7.1. Kalay Oksitin (SnO_2) Özellikleri

Kalay oksit (SnO_2) saydam, elektriksel iletkenliği yüksek, kimyasal etkilere karşı dayanıklı, çeşitli cam yüzeylere iyi yapışan güçlü mekanik özelliklere sahip bir malzeme olup, saf halde n-tipi bir elektriksel iletkenliğe sahiptir. Geniş band aralıklı ($3.6\text{-}4.0 \text{ eV}$) olmasından dolayı görünür bölgenin tamamını kapsayan bir optik geçirgenlik özelliğine sahiptir. Kalay oksit tetragonal yapıda kristalleşir. Örgü sabitleri $a=b= 4.738 \text{ Å}$ ve $c= 3.118 \text{ Å}$ kırılma indisi $n=1.9997$ olarak ölçülmüştür (Karslıoğlu, 2007). Gri kalay olarak bilinen α -kalay Si ve Ge gibi kübik bir yapıya sahipken beyaz kalay olarak bilinen β -kalay ise tetragonal yapıdadır. Buharlaşma ısısı $296.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ olan kalayın stanos hidroksit (Sn(OH)_2), stanik hidroksit (Sn(OH)_4), kalay dioksit (stanik oksit (SnO_2)), kalay(II)oksit (stanos oksit, (SnO)), gibi farklı bileşikleri mevcuttur (Alaf, 2007; Kurutçu, 2020).



Şekil 1. Kalay oksit'in (SnO_2) kristal yapısı (Cojocaru vd., 2017).

Kalay oksit (SnO_2) oda sıcaklığında 3.6 eV bant aralığı olan bir n-tipi yarı iletkenidir. Kafes yapısı 2 kalay 4 oksijen atomu içeren kalay dioksit tetragonal rutil yapıya sahip bir metal oksittir (Şekil 1). Kalay atomu düzgün oktahedrallerin köşelerindeki 6 oksijen atomunun merkezinde yer alır. Her oksijen atomu eşkenar üçgenin köşelerindeki 3 kalay atomuyla çevrilidir. O-Sn mesafesi 3.7662 Å ve O-O mesafesi 4.6646 Å dur (Alaf, 2007; Kurutçu, 2020).

Kalay oksit bir seramik malzemedir ve bütün seramik malzemeler aynı yapıdadır. Çoğu seramik fazlar metaller gibi kristal yapıya sahip olup, çok sayıda serbest elektrona sahip değildirler. Seramik bileşikler iyonik ve kovalent arasında değişen bağlara sahiptirler. Genellikle metallerden daha yüksek erime noktasına sahip olup daha serttirler ve kimyasal değişimlere daha dirençlidirler (Uysal, 2007).

1.7.2. Kalay Oksit (SnO_2) Bileşiğinin Uygulama Alanları

Kalay oksit filmlerinin özellikleri son yıllarda birçok alanda uygulama alanı bulmuştur. Kalay oksit (SnO_2) filmlerinin yarı iletken özellikleri saydam iletken filmlerin fabrikasyonunda kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek kızıl ötesi yansıtma özelliğinden dolayı cam kaplamaların kullanımında tercih edilmektedir (Uysal, 2007). Kalay oksit (SnO_2) yüksek sertlik ve yüksek kimyasal ile fiziksel kararlılığı nedeniyle koruyucu kaplama malzemesi olarak da kullanılmaktadır. Bunların dışında, yanıcı olmayan gazlar için katı bir gaz sensörü olarak büyük bir kullanım alanında uygulanmaktadır (Uysal, 2007).

Kalay oksit filmleri birçok teknikle üretilmektedirler. Buharlaştırma, reaktif püskürtme, sol-jel tekniği, kimyasal buhar biriktirme, spreycaplama gibi teknikler kullanılmaktadır. Bu filmlerin optik ve elektriksel özellikleri biriktirme yöntemi ile yüksek dirençli kalay dioksit olacak biçimde sentezlenmektedir. Bu yüksek dirençli kalay dioksitler güneş enerjisi hücre yapılarında geçiş tabakası olarak farklı uygulamalarda kullanılmaktadır (Domashevskaya vd., 2007). Bütün bunların dışında kalay dioksit, hava taşıtlarının pencerelerinin üzerine ince bir kalay dioksit tabakası uygulanarak penceredeki buz ya da sis tabakası buharlaşır ve içindeki elementleri ısıtmak için kullanılır (Uysal, 2007). Kalay dioksitin gaz sensörlerinde kullanımı geniş bir alana sahiptir. Kalay oksit tabakası hava ile temas ettiği zaman, oksijeni içine O^{2-} ya da O^- olarak adsorbe eder ve H_2 , CO , CH_4 gibi gazlar indirgenirken, adsorbe edilen oksijen bu gazların indirgenmesi esnasında tüketilir ve kazanılan elektronlar iletim bandındaki yerini tekrar alarak malzemenin direnci azalır ve bu kolaylıkla kaydedilebilir (Giefers ve Porsch, 2005). Ayrıca florin eklenmiş kalay dioksit tabakaları geçirgen ve iletken özelliklerinden dolayı, amorf silikon gibi güneş enerji hücrelerinde üst elektrot olarak kullanılır (Mol, 2003).

Farklı özellikteki cam kaplarda koruma ve aşınma direnci için kaplama yapılırken kalay dioksit kullanılır, üretilen cam şişelerin birçoğu 10-100 nm'lik ince kalay dioksit tabakaları ile kaplanmaktadır. Kaplanmış şişeler kaplanmaya göre aynı ya da daha yüksek dayanıklılığa sahipken, %20 daha hafiftirler ve daha çok geri dönüşüm yapılabilirler (Giefers ve Porsch, 2005). Cam pencereler için kızıl ötesi yansıtıcı olarak kullanılır. Bir cam pencerenin izolasyon özellikleri florin eklenmiş bir kalay oksit tabakası uygulanarak geliştirilebilir ve yapılan kaplama bir odadaki eşyalar tarafından salınan kızıl ötesi radyasyonu yansıtır, böylece camın yansıtıcılık özelliğini yaklaşık olarak iki katına çıkarır (Uysal, 2007).

1.8. İleri Oksidasyon Prosesleri

İleri oksidasyon prosesleri ilk olarak Glaze ve diğerleri, (1987) tarafından su arıtımını etkilemek için yeterli miktarda hidroksil radikallerinin ($\bullet OH$) üretilmesini içeren oksidasyon işlemleri olarak sunulmuştur. Geleneksel arıtım yöntemlerine alternatif olarak daha yüksek verimlilik sağlayan ve düşük enerji tüketimini destekleyen ileri oksidasyon prosesleri tercih edilmektedir. İleri oksidasyon prosesleri (İOPs), hidroksil radikalleri ($\bullet OH$) gibi oldukça reaktif türlerin kullanılarak organik kirleticilerin bozundurulmasına dayanan bir oksidasyon yöntemidir (Akdağ Anıt, 2016).

İOPs, birçok farklı moleküler yapıda organik ve inorganik kirleticinin giderimi için etkin arıtma yöntemleridir. İOPs sayesinde arıtım süresi oldukça kısalmaktadır. Bu süreç genelde dakikalar mertebesinde veya en fazla birkaç saatte tamamlanabilmektedir. İOPs' nin en önemli avantajları, toksik ve kalıcı özellikteki organik maddeleri zararsız son ürünlere dönüştürebilmesidir (Matafonova ve Batoev, 2018).

İOPs, endüstriyel atıksuların arıtımında, içme suyunun dezenfeksiyonunda, yeraltı ve yüzeysel suların arıtımında, atıksuların yeniden kullanımında, pestistler, farmasötikler ve biyotoksinler gibi mikrokirleticilerin, biyolojik olarak zor ayrışan/ayrışmayan bileşiklerin oksidasyonunda veya mineralizasyonunda, ultra saflıkta su üretiminde, sızıntı sularının arıtımında uygulanabilmektedir (Rodriguez vd., 2018). Genel olarak organik kirleticiler hidroksil radikalleri ($\bullet\text{OH}$) ile etkileşime geçerek karbon merkezli biyolojik olarak bozunabilir bir radikale dönüşür. Biyolojik olarak parçalanabilen bu ara maddeler son adım olarak mineralizasyon ile CO_2 ve H_2O ya da inorganik tuzlara dönüşerek oksidasyon tamamlanır. Seçilen İOPs yöntemi, hedeflenen kirleticinin fiziksel ve kimyasal özellikleri ve çalışma koşullarına bağlı olarak sistemin verimi etkilenebilmektedir (Yang vd., 2019).

Hidroksil radikalleri ($\bullet\text{OH}$) suda bulunan birçok organik ve inorganik kimyasal madde ile seçici olmaksızın hızlı bir şekilde reaksiyona girerler. Bu nedenle, doğal sularda diğer proseslerle bozunmaya dayanıklı olan sentetik ve doğal organik bileşikler için kuvvetli oksidandırılar (Guo vd., 2017). İleri oksidasyon prosesleri (İOPs) kapsamında birçok farklı ve hibrit yöntem mevcut olmasına rağmen, temel İOPs grubu dört tanedir.

- Fenton ve foto-fenton prosesleri
- Ozonlama ve katalitik ozonlama prosesleri
- Fotolitik ve fotokatalitik oksidasyon prosesleri
- Sonolitik ve sonokatalitik oksidasyon prosesleri

Bu oksidasyon prosesleri reaksiyon ortamında in situ olarak başlıca hidroksil radikalleri ($\bullet\text{OH}$) olmak üzere birçok türde reaktif serbest radikalleri üretebilir. Hidroksil radikali ($\bullet\text{OH}$) geniş bir aralıkta organik molekülleri oksitleyebilen seçimsiz bir yükseltgeyicidir (Gogate ve Pandit, 2004; Litter, 2005). Hidroksil radikallerine ($\bullet\text{OH}$) ileri oksidasyon proseslerinde önem kazandıran bazı özellikleri; kısa ömürlü olmaları, kolay oluşabilmeleri, güçlü yükseltgeyici özellikleri, elektrofilik davranış sergilemeleri, yüksek oranda reaktif olmalarıdır (Rao vd., 2012).

Tablo 1. Bazı oksidantların indirgeme potansiyelleri (Kıranşan, 2015).

Oksidant	Oksidasyon Potansiyeli (Volt)
Flor (F_2)	3.03
Hidroksil radikal ($\bullet OH$)	2.80
Atomik oksijen (O_2)	2.42
Ozon (O_3)	2.07
Hidrojen peroksit (H_2O_2)	1.78
Radikal perhidroksil (HO_2)	1.70
Klorin dioksit (ClO_2)	1.57
Hipokloröz asit ($HOCl$)	1.49
Klor (Cl_2)	1.36
Brom (Br_2)	1.09
İyot (I_2)	0.54

Hidroksil radikalının ($\bullet OH$) reaktifliği florunkine yakındır, bunu atomik oksijen, ozon molekülü ve H_2O_2 takip etmektedir. Hidroksil radikalının yüksek redoks potansiyeli onu güçlü bir yükseltgeyici yapmaktadır (Tablo 1). Böylece, hidroksil radikaller hem etkili olarak oluşur hem de ekonomik ve çevre dostudur (Rao vd., 2012). Hidroksil radikalleri su içerisinde dört farklı şekilde reaksiyon gösterebilir. Bu reaksiyonlar katılma reaksiyonları, hidrojen koparma, elektron transferi ve radikal etkileşimlerdir. Organik kirleticiler daha küçük ya da daha az zararlı parçalara indirgenir ve birçok durumda çevre kirletici maddelerin tamamen mineralleşmesi sağlanır (Khataee ve Kasiri, 2010).

1.8.1. Sonolitik ve Sonokatalitik Oksidasyon Prosesleri

Sonokimya, temel olarak kimyasal sistemler üzerinde ultrasonik dalgaların kimyasal sistemler üzerine etkisinin anlaşılması ve kimyasal reaksiyon ve proseslerde uygulamaları ile ilgilenir. Ultrasonik dalgalar mükemmel fiziksel özelliklere ve insanın işitme aralığından daha yüksek frekans değerine sahiptir (Hassani, 2016). Ultrasonik dalgaların kullanımının bazı organik kirleticileri parçalamak için kavitasyon oluşumunu tetiklemesi çevresel sonokimyanın ortaya çıkmasına neden olmuştur. Çevre kirliliği iyileştirmelerinde sonokimya uygulamaları, diğer alışlagelmiş metotlarda gerekli olan kimyasal ihtiyacı azalttığı için temiz enerji kaynağı olarak yerini almıştır (Wang vd., 2007).

Sonolitik reaksiyonlar sonucu su molekülleri, faz sıkışması sırasında oluşan boşluklarda mevcut bulunan su buharının termal ayrışması sonucu hidrojen radikali

(H•) ve hidroksil radikali (OH•) oluşur. Ultrason (“”))” şeklinde reaksiyonlarda gösterildiği gibidir) su moleküllerinin termal ayrışmasını sağlayarak aşağıdaki Eşitlik 1-12’ de görülen reaksiyon adımlarına göre reaktif oksijen türevlerini oluşturmaktadır (Saharan vd., 2015).



Sonolitik reaksiyonların etkileri çoğunlukla sıvılarda ultrasonik kavitasyon ile oluşturulur ve bu nedenle en azından bir reaktif, sıvı fazla bulunmalıdır. Bu durum; birçok kimyasalın reaktivitesini arttıran, moleküler ayrışmaya katkıda bulunan, yüksek ısı ve basıncın yanında kısa sürede yüksek derecede reaktif türleri oluşturur (Mahamuni ve Adewuyi, 2010). Ultrasonik kavitasyon sırasında hem kalıcı hem de geçici baloncuklar meydana gelmektedir. Bu baloncukların her ikisi de ultrasonik kavitasyonun kimyasal etkilerine katkıda bulunmaktadır (Kim vd., 2018). Atık sulardaki organik kirleticiler, baloncukların oluşumu ve yıkımı (kavitasyon) sırasında ortaya çıkan enerji ve radikaller ile yükseltgenebilmektedir. Akustik kavitasyon esnasında gerçekleşen reaksiyonlar baloncuğun içerisinde, baloncuk ve çözelti ara yüzeyinde ve sulu çözelti içerisinde gerçekleşmektedir. Kavitasyon baloncuğunun içinde lokalize sıcak noktalar oluşturulur. Bu bölgede sıcaklık ve basınç son derece yüksektir. 5000 K ve 1000 atm'ye kadar ulaşabilir (Karaca vd., 2016; Zhang vd., 2018).

Yüksek sıcaklıklarda ve sulu çözelti içerisinde çözünmüş olan oksijen yardımıyla kirletici maddeler daha küçük inorganik moleküllere dönüşmektedir. Kaynama noktası düşük olan moleküller kavitasyon ile direkt olarak baloncğun içerisinde parçalanmasına rağmen kaynama noktası yüksek olan moleküller baloncuk içerisinde parçalanmamaktadır. Bu moleküller dolaylı olarak kavitasyon sırasında oluşan radikallerin etkisi sonucunda parçalanmaktadır (Yin vd., 2011).

Sonolitik oksidasyon prosesine farklı katalizörler (Metal oksit/montmorillonit, metal oksit/zeolit, grafen oksit/metal oksit ve metal oksit nanopartiküller vb.) ilave edilerek giderim ve bozunma veriminin arttırılabileceği bilinmektedir (Kim vd., 2018). Katalizör ilave edilerek uygulanan sonolitik oksidasyona sonokatalitik oksidasyon prosesi adı verilmektedir. Uygun miktarda katalizör (heterojen katalizör veya hibrit katalizör) ilavesi kavitasyon kabarcıklarının çekirdeklenmesi için sulu çözelti içinde özellikle sıvı-katı ara yüzeyinde zayıf noktaların oluşmasını sağlar. Bu noktalar baloncukların oluşum hızını arttırmakta dolayısıyla çözelti içinde oluşan radikal miktarının artmasına ve organik kirleticilerin giderim ve bozunma verimlerinin artmasına neden olmaktadır (Jorfi vd., 2018).

1.8.2. Fotolitik ve Fotokatalitik Oksidasyon Prosesleri

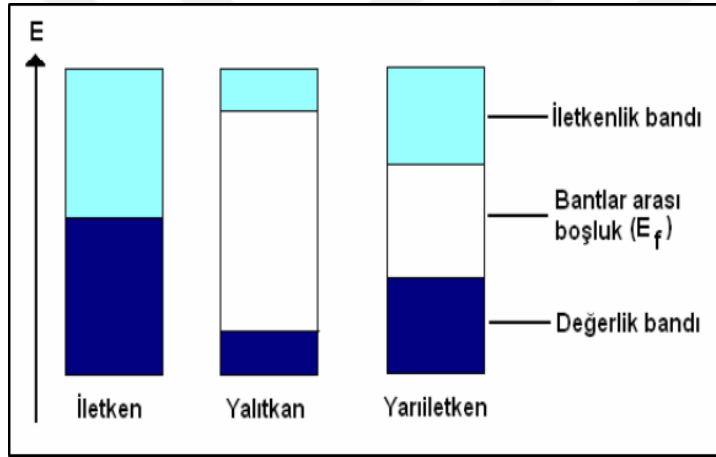
Organik ve inorganik kirleticilerin bozunmasında önemli bir etkiye sahip olan ultraviyole (UV) ışınlama, ileri oksidasyon proseslerinin en önemli sınıfını oluşturmaktadır (Ziarati vd., 2018). Organik ve inorganik kirleticilerin giderilmesi amacıyla ışık fotonlarını iletmek için uygun dalga boyundaki ışığın kullanılarak gerçekleştirilen proseslere fotolitik oksidasyon kirleticilerin giderim verimini arttırmak için katalizör desteği ile gerçekleştirilen proseslere fotokatalitik oksidasyon prosesleri adı verilir (Tian ve diğerleri, 2013). Genel olarak UV spektrumu 100 ile 400 nm dalga boyu aralığına sahiptir. Ayrıca ultraviyole ışınımı üç grupta incelenebilir: UV-A (315-380 nm), UV-B (280-315 nm) ve UV-C (200-280 nm) (Shi vd., 2019). Fotokatalitik oksidasyon, UV ışığı kullanarak oksidasyon süreçlerinde güçlü organik kirleticileri arındırdığı için etkili bir atık su arıtımı olarak kabul edilir (Panwar vd., 2016).

Atık sularda bulunan zararlı organik maddelerin (tekstil boyaları ve farmasötik atıklar) fotokatalizörler desteği ile zararsız ürünlere dönüştürülmesine ilişkin yapılan çalışmaların çoğunda, fotokatalitik aktivitenin sağlanması için UV ışığının etkisi ile fotokatalitik aktivite gösterecek olan maddenin elektronları uyarılmaktadır (Kıranşan, 2015). Değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı, bant aralığı olarak

ifade edilir. Bant aralığına bağlı olarak malzemeler 3 kısımda incelenirler (Ameta vd., 2018; Çakır, 2019).

- Metal veya iletken: Bant aralığı < 1.0 eV
- Yarı iletken: Bant aralığı $< 1.5-3.0$ eV
- Yalıtkan: Bant aralığı > 5.0 eV

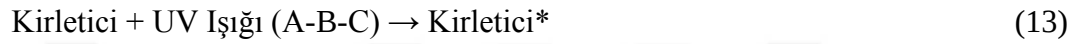
İletken maddelerde iletkenlik bandı ile değerlik bandı birbirine bitişikken, yalıtkan maddelerde iki bant arasında oldukça büyük bir enerji farkı vardır. Yarı iletken maddelerde bant aralığındaki enerji farkı, iletkenlerden daha fazla yalıtkanlardan ise daha azdır (Şekil 2) (Çakır, 2019). Yarı iletkenlerde elektronun bir banttan diğerine geçmesi termal, elektriksel veya ışık gibi bir dış etken varlığında gerçekleşir (Çakıroğlu, 2011).



Şekil 2. İletken, yalıtkan ve yarı iletkenin bant enerji seviyeleri (Kıranşan, 2015; Sayılkan, 2007).

Fotokatalizör maddelerde, yarı iletken materyal olarak metal oksitler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Eğer, h_ν enerjili bir foton ($h_\nu = E_b$ veya $h_\nu > E_b$) yarı iletken tarafından soğurulursa, değerlik bandında bulunan elektronlar, iletkenlik bandına geçerek yarı iletken uyarılır (Kıranşan, 2015). Yarı iletken malzemelerin uyarılması sonucunda, değerlik bandında pozitif elektron boşluğu (h_{DB}^+) oluşurken, iletkenlik bandında da elektron yoğunluğu (e_{IB}^-) oluşur. Elektron boşlukları ve uyarılan elektronlar birlikte, redoks reaksiyonlarında yer alırlar (Esen, 2011). Bunlar genellikle e_{IB}^-/h_{DB}^+ (elektron/bosluk) çifti olarak ifade edilir ve gösterdikleri redoks reaksiyonları sayesinde, yarı iletken malzemenin fotokatalitik aktivitesinde son derece önemlidir (Yeung vd., 2003).

Fotokatalitik oksidasyon işleminin, atık su arıtma tesislerinde özellikle inatçı kirleticiler olan organik kirliliğin arıtılmasında etkili bir giderim yöntemi olduğu kanıtlanmıştır (Mousavi vd., 2021). Fotokimyasal UV radyasyonunun doğrudan ve dolaylı ışınlama olmak üzere iki türü vardır. Doğrudan ışınlama, herhangi bir fotokimyasal reaksiyondan önce organik kirlilik tarafından foton emilimini içerir. Bu süreç ışığa duyarlı fotodegradasyon olarak tanımlanmaktadır (Hamadani vd., 2017). Işık fotonları tarafından uyarılan kirletici madde, doğrudan ışınlama yoluyla daha yüksek enerjiyle uyarılan bir moleküle dönüştürülür. Yüksek enerji ile uyarılan organik kirleticiler enerji açığa çıkararak temel hallerine dönebilir veya Eşitlik 13-16'da verilen radikal ara maddelere dönüşebilirler (Cao vd., 2017).



Fotokatalitik oksidasyon reaksiyonları, organik kirleticilerin CO₂ ve H₂O gibi bazik ve zararsız ürünlere ayrışmasına neden olur (Chen vd., 2016). Uyarılmış yarı iletken malzeme ile çözelti arasındaki arayüzde, organik kirleticilerin yok edilmesi veya uzaklaştırılması, katalizörde kimyasal bir değişiklik olmadan gerçekleşir (Dehkordi ve Badii, 2022). Fotokatalizör madde istenilen dalga boyunda ışığa maruz bırakıldığında fotonların enerjisi değerlik bandındaki elektronların (e⁻) iletkenlik bandına geçer. Bu süreçte değerlik bandında bir enerji aralığı (h⁺) oluşur. Bu yük ayrımı fotokatalitik reaksiyonun ilk önemli adımlarından biridir. Oluşan elektron çiftleri ve boşluklar tekrar bir araya gelerek çevreye ısı olarak Eşitlik 17-18'deki gibi enerji verirler (Tiwari vd., 2022).



Fotokatalitik oksidasyon reaksiyonlarında yarı iletken metal oksitler suyla temas ettiğinde hidroksil iyonları oluşur. Radyasyonun devam etmesiyle oluşan boşluklar fotokatalizör yüzeyine, elektronlar ise parçacığın iç yüzeyine doğru hareket eder (Park vd., 2020). Böylece elektron-boşluk çiftinin tekrar birleşerek aktivitelerini kaybetme riski ortadan kaldırılmış olur.

Yarı iletken yüzeyinde fotokatalitik ve fotokimyasal reaksiyonlar sonucunda hidroksil radikalleri (OH•) Eşitlik 19-20’de verildiği gibi oluşur (Raja vd., 2021).



Süperoksit iyon radikali ayrıca su ile reaksiyona girerek çözelti ortamında $O_2^{\bullet-}$, $HO_2^\bullet$, HO_2^- , O_2 ve H_2O_2 molekülleri Eşitlik 21-26’da verildiği gibi oluşur (Ren vd., 2019).



1.8.3. Ozonlama Prosesleri

Ozon molekülü (O_3) oda sıcaklığında renksiz, kendine özgü kokusu olan bir gazdır. Ayrıca aktif oksijen diye de bilinmektedir. Ozon molekülü (O_3) bilinen en etkili mikrop öldürücü ve koku gidericidir. Güneşin ultraviyole ışını ve yıldırım anında ortaya çıkan elektrik arkı ile oluşan O_3 , dünyanın etrafında koruyucu kalkan olarak mevcuttur ve canlıları güneşin radyasyon etkisine karşı korur (Malik vd., 2020). Yıldırımlar sonucu oluşan O_3 , havayı temizler. Ozon molekülü (O_3) üç oksijen atomundan oluşan stabil olmayan bir gazdır. Ozon molekülü (O_3), bir tekli bağ ve bir güçlü çiftli bağdan oluşan çok güçlü bir oksitleyici maddedir. Ozonun birbirine dönüşebilen iki rezonans yapısı mevcuttur. Moleküler ozonun elektrofİL veya nükleofil olarak bir dipol maddesi olarak reaksiyona girmesi nedeniyle oksitleyici özelliği yüksektir (Alver, 2017; Malik vd., 2020).

Ozon molekülü (O_3) ne kadar derişikse, organik kirleticilerin bozunması o kadar kolay olur. O_3 , oksijen yoğunluğunun 1.5 katı yoğunluğa ve oksijen çözünürlüğünün 12.5 katı çözünürlüğe sahiptir (Alver, 2017). Ozon molekülünün (O_3) çözünürlüğü, büyük ölçüde sıcaklığa ve O_3 ’ün kısmi basıncına bağlıdır; bu nedenle O_3 ’ün çözünürlüğünün arttırmak için sıcaklık düşürülebilir, havadaki oksijen basıncı artırılabilir ve temas yüzeyi artırılabilir (Ikehata vd., 2008). Ozon molekülü (O_3) su

içerisinde çözündüğü zaman iki yolla organik bileşiklerle reaksiyona girer. Direkt olarak moleküler O₃ şeklinde veya dolaylı olarak serbest hidroksil radikalleri (OH[•]) olarak reaksiyona girer (Huang vd., 2005).

Ozonlama prosesleri, içme suyu ve atıksuların arıtılması için etkili bir şekilde kullanılan dalgalı akış hızı ile kompozisyonu olan atıksular için uygulanabilirliği olan, aynı zamanda kütle transferi sınırlamaları, etkinlik açısından en önemli özellikleri sahip ileri oksidasyon prosesidir (Sarica, 2019). Ozonlama proseslerinin kimyasal özelliklerinden bazıları aşağıdaki ayrışma reaksiyonları ile verilen Eşitlik 27-30 ile tanımlanabilir.



HO₂[•] ve OH[•] meydana gelen serbest radikallerdir ve oldukça fazla oksitleyici özelliğe sahiplerdir. Oluşan bu serbest radikaller sulu çözeltiler içerisindeki diğer yabancı maddelerle etkileşimde bulunmak üzere bir oksitleyici güce sahiptirler (Dudziak ve Burdzik, 2016; Sönmez, 2015). Ozonlama prosesi reaksiyonlarında, mikrokirleticiler ozon moleküllerinin kendisiyle ya da ozonun ayrışmasından türetilmiş hidroksil radikalleriyle (OH[•]) oksitlenir. Ozon molekülü belirli fonksiyonel gruplarla seçici olarak etkileşime girebilir ama hidroksil radikalleri ile etkileşimi seçici değildir (Carbajo vd., 2007; Sönmez, 2015).

1.8.4. Fenton (H₂O₂/Fe²⁺) ve Fenton Benzeri Prosesler

Fenton prosesi, asidik pH ve oksidasyon koşullarında homojen katalizör görevi gören demir iyonları ile hidrojen peroksitten hidroksil radikallerinin (OH[•]) oluşturulmasına dayanan etkili ve organik kirleticilerin gideriminde kullanılan katalitik bir yöntemdir (Türk, 2019). Atık sularda toksik ve kalıcı kirliliklerin bulunması durumunda biyolojik arıtmı yeterli verim elde edilememektedir. Bu tip atık sulardan toksisite ve organik atıkların giderimi için biyolojik arıtım öncesi ileri oksidasyon proseslerine dayanan kimyasal prosesler kullanılmaktadır. İleri oksidasyon prosesleri, hidroksil radikallerinin oluşumuna dayanmakta olup, en önemlilerinden biri olan fenton prosesi, diğer ileri oksidasyon prosesleri ile karşılaştırıldığında basit ve ekonomik yönden uygun olması, reaksiyon süresinin kısa olması gibi birçok avantaja sahiptir (Sun

vd., 2013; Türk, 2019). Fenton reaksiyonları, H_2O_2 ve Fe^{2+} iyonlarının asidik sulu ortamda reaksiyonu sonucunda yüksek oksidasyon potansiyeline ($E^0 = 2.8 \text{ eV}$) sahip hidroksil radikallerinin ($OH^\bullet$) oluşması esasına dayanır (Pourzamani vd., 2018). Fenton oksidasyon mekanizması temel olarak organik bileşiklerin yokluğunda aşağıdaki Eşitlik 31-37 ile meydana gelir (Kim vd., 2016).



Yukarıdaki reaksiyonlarda görüldüğü gibi demir, Fe^{2+} ve Fe^{3+} yükleri arasında iyon değişimine uğrar ve katalizör görevi görür (Jain vd., 2018). Hidroksil radikalının ($OH^\bullet$) organik bileşiklerle reaksiyonu sonucunda karbon merkezli radikallerin oluşumuna neden olur. Atıksudaki kirleticilerin gideriminde özellikle renk/boya maddesi gideriminde fenton oksidasyon prosesi araştırmaları ve uygulamaları son yıllarda oldukça kullanılan bir oksidasyon prosesidir (Gameralalage vd., 2019). Sıcaklık, demir (II) iyon konsantrasyonu, hidrojen peroksit (H_2O_2) konsantrasyonu, demir sülfat konsantrasyonu, pH etkisi ve reaksiyon süresi gibi parametreler Fenton oksidasyon sürecini, atık sularındaki bileşik türlerini ve miktarlarını etkilemektedir (Amor vd., 2015). Bu etkiler Fenton oksidasyon sürecinin verimliliği açısından önemlidir (Pliego vd., 2012).

Fenton prosesinde Fe^{2+} iyonuna benzer şekilde hidrojen peroksit (H_2O_2) miktarı belirli bir değere kadar artırılarak prosesin verimliliği artırılır (Santos vd., 2015). Çünkü hidrojen peroksit (H_2O_2), fenton reaksiyonuyla oluşan hidroksil radikallerinin ($OH^\bullet$) kaynağıdır (Reis vd., 2018). H_2O_2 miktarının artması ve optimum seviyesinden uzaklaşması hem proses maliyetini arttırmakta hem de fazla H_2O_2 hidroksil radikali ($OH^\bullet$) ile reaksiyona girerek çok daha düşük oksidasyon gücüne sahip $HO_2^\bullet$ oluşumuna yol açmaktadır (Domingues vd., 2018). Eşitlik 31'de verilen fenton reaksiyonunda görüldüğü gibi Fe^{2+} iyonu H_2O_2 ile reaksiyona girerek hidroksil radikalini ($OH^\bullet$) oluşturur. Reaksiyona göre Fe^{2+} iyon konsantrasyonu arttığında oluşan hidroksil

radikalleri ($\text{OH}\cdot$) de artacak ve buna bağlı olarak organik kirleticilerin giderim etkinliği de artacaktır (Queiros vd., 2015).

Ancak Fe^{2+} iyonu konsantrasyonundaki bu artışın olumlu etkisi doğrusal değildir. Belirli bir seviyenin üzerindeki Fe^{2+} iyon konsantrasyonu reaksiyon hızını azaltır (Grassi vd., 2020). Aynı zamanda ortamdaki fazla Fe^{2+} katı madde miktarını artırarak proses çıkışında aşırı çamur oluşumuna neden olabilir (Esteves vd., 2016). Fenton oksidasyon proseslerinde atık sulardaki kirleticilerin etkin bir şekilde uzaklaştırılması için en önemli parametrelerden biri pH' dır (Alfaya vd., 2015). Özellikle tekstil endüstrisi atıksularından renk ve organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında, redoks reaksiyonları için düşük pH koşulları daha uygundur. Fenton oksidasyon prosesindeki redoks reaksiyonları asidik koşullarda daha verimlidir (Segura vd., 2012).

1.9. Tekstil Boyarmaddelerin Sonokatalitik Oksidasyon Prosesi ile Giderimine İlişkin Literatür Bilgisi

Literatürde yarı iletken metal oksit/zeolit, metal oksit/montmorillonit, metal oksit/grafen oksit (GO), metal-metal oksit, metal oksit/karbon nanotüp (CNT), grafen oksit (GO)/karbon nanotüp (CNT), biyokömür (BC)/grafen oksit (GO), biyokömür (BC)/metal oksit gibi hibrit katalizörler kullanılarak tekstil boya atıklarının sonolitik ve sonokatalitik oksidasyon prosesi ile giderimleri hakkında birçok çalışma rapor edilmiştir. ZnO/CNTs katalizörü ile tekstil boyası rodamin-B' nin (Katalizör: 1 g L^{-1} , Organik kirletici: 20 mg L^{-1} , Sıcaklık: $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Ultrasonik güç: 200 W , Reaksiyon süresi: 60 dk) sonokatalitik oksidasyonu sonucu boya giderim veriminin %93.14 seviyesine ulaşıldığı rapor edilmiştir. Bu sonuçlar, ZnO/CNTs katalizörünün endüstriyel atık sulardan boyarmadde gideriminde potansiyel bir sonokatalizör olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Ahmad vd., 2014).

TiO_2/CNTs katalizörü ile yapılan sonokatalitik oksidasyon deneylerinde metilen mavisi tekstil boyası kullanılmıştır. Yapılan sonokatalitik oksidasyon deneylerinde (Katalizör: 0.1 g L^{-1} , Organik kirletici: 0.2 mM , Frekans: 28 kHz , Reaksiyon süresi: 120 dk) giderim verimlerinin, saf TiO_2 ile karşılaştırıldığında, $\text{TiO}_2\text{-CNTs}$ katalizörü ultrasonik ışınlama altında metilen mavisinin bozunması için saf TiO_2 katalizöründen çok daha yüksek aktivite göstermiştir. Ek olarak, $\text{TiO}_2\text{-CNTs}$ katalizörünün sonokatalitik aktivitesi, karbon nanotüplerin geri kazanılmış adsorpsiyon kabiliyeti nedeniyle fotokatalitik aktiviteden daha üstün olduğu rapor edilmiştir (Zhang vd., 2011).

CdSe/GR katalizörü kullanılarak metil turuncusu ve rodamin B tekstil boyalarının sonokatalitik giderimleri takip edilmiştir. Yapılan sonokatalitik oksidasyon deneylerinde (Katalizör: 10 g L⁻¹, Sıcaklık: 25 °C, Organik kirletici: 0.1 mM, Ultrasonik güç: 750 W, Reaksiyon süresi: 150 dk) boyaların sonokatalitik giderim verimleri metil turuncusu %90.00 ve rodamin B %98.00 seviyelerine ulaşıldığı rapor edilmiştir. CdSe/GR katalizörü 4 defa tekrar kullanılarak giderim veriminde ihmal edilebilir düzeyde bir azalma olduğu ifade edilmiştir (Ghosh vd., 2013).

TiO₂/BC katalizörü ile reaktif mavi 69 tekstil boyasının giderim verimi çalışılmıştır. Reaktif mavi 69 tekstil boyasının yapılan deneylerde (pH: 7, Katalizör: 1.5 g L⁻¹, Organik kirletici: 20 mg L⁻¹, Ultrasonik güç: 300 W) giderim verimi sonolitik oksidasyonda %11.00 ve sonokatalitik oksidasyonda %98.10 seviyesine ulaşıldığı rapor edilmiştir. Sonokatalitik oksidasyonda katalizörün organik kirleticilerin giderim veriminde etkisinin çok büyük olduğu ve TiO₂/BC katalizörünün 5 defa tekrar kullanılarak yapısında bir değişiklik olmadığı ifade edilmiştir (Khataee vd., 2017a).

BC/ZrO₂ katalizörü ile reaktif sarı 39 tekstil boyasının sonokatalitik bozunmasında (Katalizör: 1.5 g L⁻¹, pH: 6, Organik kirletici: 20 mg L⁻¹, Ultrasonik güç: 300 W) giderim veriminin %96.80 olduğu rapor edilmiştir. Yapılan çalışmada biyokömürün yapısına ZrO₂ nanopartiküllerin ilavesi ile sonokatalitik aktivitenin arttığı gözlenmiştir. Reaktif sarı 39 moleküllerinin parçalanmasında hidroksil radikallerinin etkisi büyüktür. BC/ZrO₂ katalizörünün yeniden kullanılabilirliği beş ardışık deneyden sonra sonokatalitik aktivitesinde ihmal edilebilir bir düzeyde azalma olduğu rapor edilmiştir (Khataee vd., 2017b).

RK84 tekstil boyasının sonokatalitik gideriminde CeO₂/BC nanokatalizörü kullanılmıştır. Sonokatalitik oksidasyon deneylerinde (Katalizör: 1.0 g L⁻¹, pH: 6.5, Organik kirletici: 10 mg L⁻¹, Ultrasonik güç: 450 W) reaktif kırmızı 84 tekstil boyasının giderim veriminin %98.50 olduğu rapor edilmiştir. Bu çalışmada reaktif oksijen bileşiklerin ilavesiyle bozunma verimliliğinde önemli ölçüde azalma olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca reaktif kırmızı 84 tekstil boyasının bozunmasındaki ana rolü hidroksil radikalleri üstlenmiştir (Khataee vd., 2018).

RK120 tekstil boyası ile yapılan sonokatalitik oksidasyon deneylerinde GO/Fe³⁺ hibrit katalizörleri kullanılmıştır. Reaktif kırmızı 120 tekstil boyasının sonokatalitik bozunmasında peroksodisülfat, hidrojen peroksit, peroksomonosülfat ve potasyum periyodat gibi elektron inhibitörlerinin varlığında sonokatalitik sürecin desteklenmesi takip edilmiştir. SO₄²⁻, Cl⁻, H₂PO₄⁻ ve HCO₃⁻ gibi inorganik anyonların sonokatalitik

deney ortamına ilavesi ile reaktif kırmızı 120 tekstil boyasının giderim veriminde azalma olduğu rapor edilmiştir (Thangavel vd., 2015).

Rodamin B, metil turuncu ve metilen mavisi tekstil boyalarının $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}-\text{CdO}/\text{rGO}$ hibrit katalizörü varlığında sonokatalitik bozunmaları incelenmiştir. Sonokatalitik oksidasyon deneyleri (Katalizör: 1.0 g L^{-1} , pH: 7, Organik kirletici: 25 mg L^{-1} , Ultrasonik güç: 500 W , Sıcaklık: 25°C , Reaksiyon süresi: 20 dk) sonucunda 3 farklı tekstil boyasının bozunma verimliliğinin %99.00 dan fazla olduğu rapor edilmiştir. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}-\text{CdO}/\text{rGO}$ hibrit katalizörünün 5 defa tekrar kullanıldığında bozunma verimliliğinde ihmal edilebilir bir düzeyde azalma olduğu rapor edilmiştir. Hidroksil ($\cdot\text{OH}$) ve süperoksit ($\cdot\text{O}_2^-$) radikallerinin 3 farklı boyanın bozunma verimliliğinde etkileri oldukça büyüktür (Mirzazadeh ve Lashanizadegan, 2018).

Malahit yeşili tekstil boyası ile yapılan sonokatalitik oksidasyon deneylerinde $\text{F-TiO}_2/\text{CNTs}$ hibrit katalizörleri kullanılmıştır. Malahit yeşili tekstil boyasının sonokatalitik oksidasyon gideriminde bozunma veriminin %95.00 olduğu rapor edilmiştir. Bu çalışmada $\text{F-TiO}_2/\text{CNTs}$ hibrit katalizörünün sonokatalitik ve fotokatalitik etkileri incelenmiştir. Malahit yeşili tekstil boyasının bozunmasında sonokatalitik giderimin fotokatalitik giderimden daha fazla olduğu rapor edilmiştir (Panahian ve Arsalani, 2017).

Fenol organik kirleticisi ile yapılan sonokatalitik bozunma çalışmasında katalizör olarak TiO_2/GAC kullanılmış ve $\text{US}/\text{TiO}_2/\text{GAC}$ (sonokatalitik oksidasyon) prosesi ile fenolün bozunması ve GAC partikülleri üzerine adsorpsiyonu aynı anda meydana gelmiştir. TiO_2/GAC katalizörü varlığında, TiO_2/GAC 'nin TiO_2 'ninkinden daha yüksek sonokatalitik aktiviteye sahip olduğu rapor edilmiştir. Hem toplu çözeltide hem de katalizör yüzeyinde fenolün ayrışması gerçekleşmiştir (Kubo vd., 2007).

Rodamin B, bisfenol A ve tetrasiklin organik kirleticilerinin sonokatalitik bozunmalarında rGO nun katalitik özelliği çalışılmıştır. Sonokatalitik oksidasyon deneylerinde (Katalizör: 0.25 g L^{-1} , pH: 6.4, Organik kirletici: 0.3 mM , Ultrasonik güç: 240 W , Sıcaklık: 25°C , Reaksiyon süresi: 40 dk) rGO varlığında ultrason ışıması kullanılarak peroksimonosülfat aktivasyonu yoluyla %85.00 dan fazla toplam organik karbon gideriminin gerçekleştiği rapor edilmiştir. rGO 'nun yedi defa sonokatalitik tekrar döngüden sonra bozunma verimliliğinde belirgin bir azalma olmamıştır (Cherifi vd., 2019).

Başka bir çalışmada, $\text{ZnSe-GR}/\text{TiO}_2$ hibrit katalizörü varlığında rodamin-B tekstil boyasının sonokatalitik giderimi incelenmiştir. Rodamin-B tekstil boyasının sonokatalitik oksidasyon deneylerinde (Katalizör: 2.0 g L^{-1} , pH: 6.4, Organik kirletici:

0.02 mM, Ultrasonik güç: 750 W, Sıcaklık: 25 °C, Reaksiyon süresi: 120 dk) ZnSe-GR/TiO₂ sonokatalizörü varlığında reaktif türlerin daha fazla üretilmesinden dolayı daha yüksek Rhodamine B ayrışma verimliliğine ulaşılmıştır. Dört defa ardışık yeniden sonokatalitik döngüden sonra ZnSe- GR/TiO₂ sonokatalizörünün yüksek kararlılığa sahip olduğu rapor edilmiştir (Zhu vd., 2013).

Gemifloksazin organik kirleticinin sonokatalitik gideriminde BC/ZnO hibrit katalizörü kullanılmış ve yüksek sonokatalitik aktiviteye sahip olduğu rapor edilmiştir. Sonokatalitik reaksiyon süresi boyunca (Katalizör: 1.5 g L⁻¹, pH: 5.5, Organik kirletici: 20 mg L⁻¹, Ultrasonik güç: 300 W, Reaksiyon süresi: 90 dk) gemifloksazin' in ayrışma veriminin %84.20 olduğu rapor edilmiştir (Gholami vd., 2019).

DM199 tekstil boyasının sonokatalitik bozunmasında AC/TiO₂ hibrit katalizörü varlığında yüksek sonokatalitik verim elde edilmiştir. AC üzerinde TiO₂ parçacıklarının düzgün dağılımı, direk mavi 199 tekstil boyasının sonokatalitik bozunmasında önemli etkisi olduğu rapor edilmiştir (Singh vd., 2016).

Başka bir çalışmada katalizör tasarımı için farklı türden zeolit kullanılmış ve zeolit türleri (Doğal zeolit ve ZSM-5) CaO, MgO, Cu₂O ve NiO in yapısına modifiye edilmiştir. Tasarlanan katalizörler FT-IR, XRD, SEM-EDS ve BET yüzey alanı teknikleri ile karakterize edilmiştir (Milovanovic vd., 2015). NiO-klinoptilolit (NiO/CNP) nanopartikülleri kullanılarak 2,4-dikloroanilin'in fotokatalitik kinetik bozunması incelenmiştir. NiO-klinoptilolit nanopartikülleri iyon değişimi ile sentezlenerek 450 °C' de kalsine edilmiştir. NiO-klinoptilolit nanopartikülleri FT-IR, XRD, SEM ve TEM teknikleri ile karakterize edilmiştir (Iazdani vd., 2021).

ZSM-5 zeoliti Ni metali ve NiO ile modifiye edilerek metilen mavisinin fotokatalitik giderimi incelenmiştir. Metilen mavisinin NiO/ZSM-5 katalizörü ile fotokatalitik giderim verimi %80.64 olarak elde edilmiştir (Anindika vd., 2020).

Asfaltenlerin gideriminde özel bir adsorban olarak NiO/ALPO-5 Zeolit nanokompoziti sentezlenmiştir. Yapılan çalışmada Tepki Yüzey Yöntemi (RSM) kullanılarak NiO/ALPO-5 Zeolit nanokompozitinin adsorpsiyon etkisi incelenmiştir (Mohammadi vd., 2020).

Atık yemeklik yağların (WCO) zeolit destekli Ni-Co-Mo oksit katalizörü kullanılarak jet yakıtlarına katalitik transfer hidrojenasyonunun (CTH) proses optimizasyonu ve reaksiyon kinetiği incelenmiştir (Asiedu and Kumar, 2019).

NiO/Y-Zeolit kompozit malzemesi mikrobiyal elektroliz hücresini (MEC) araştırmak ve uygulamak için yüksek verimli bir elektrot malzemesi olarak sentezlenmiş ve hidrojen üretiminde Pt/C elektrot hücrelerine göre yüksek verim elde edilmiştir

(Wang vd., 2019). Zeolit destek materyalinin kullanılmasıyla NiO/Karbon Nano Lif (NiO/CNFs) kompozit sentezlenmiş ve metanol dönüşümü için bir elektrokatalizör olarak test edilmiştir (Aldhayan, 2018).

İki aşamalı katalitik piroliz sisteminde alkali lignini hidrokarbon biyoyakıtlara dönüştürmek için NiO/HZSM-5 katalizörü kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar, NiO/HZSM-5 katalizörünün, katalitik olmayan işleme kıyasla biyoyakıtın istenmeyen fenol, furan ve alkol içeriğini azalttığını göstermiştir (Cheng vd., 2017).

NiO ve SnO₂ partikülleri, klinoptilolit nanoparçacıkları üzerine bağlanmasıyla yeni katalizörler sentezlenmiş ve metronidazolün sulu çözeltilerden gideriminde fotokatalitik bozunma takip edilmiştir (Derikvandi vd., 2017). Klinoptilolit nanoparçacıklarına dahil edilen NiO'nin fotokatalitik aktivitesi araştırılmış ve sulu çözeltilerde kotrimaksazol ilacının fotodegradasyon verimi incelenmiştir (Arabpour vd., 2016). NiO, iyon değişimi ve kalsinasyon işlemleri yoluyla klinoptilolit nano parçacıklarına dahil edilerek hazırlanan katalizör, sefaleksinin fotokatalitik bozunmasında kullanılmıştır (Ajoudanian vd., 2015).

NiO-NCP katalizörü Nikel (II) klorür sulu çözeltisi ile iyon değiştirme işlemiyle hazırlanmış ve sefuroksimin fotodegradasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır (Pourtaheri vd., 2015a). Mekanik bilyalı değirmen yöntemiyle hazırlanan klinoptilolit nanopartikülleri iyon değişimine tabi tutulmuş ve NiO-NCP katalizörü hazırlanmıştır. Sefiksmin'in fotokatalitik bozunması, Hg-lamba ışması altında heterojen bir fotokatalizör NiO/NCP kullanılarak incelenmiştir (Pourtaheri vd., 2015b). Bu araştırmada, doğal nanozeolit klinoptilolit üzerinde desteklenen Cu₂O ve NiO nanoparçacıklarının sulu ortamda pirano-[3,2-c]-piridon ve pirano-[3,2-b]-piran türevlerinin sentezi için geri kazanılabilir bir katalizör sistemi olduğu incelenmiştir (Baghbanian, 2014).

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Materyal ve Metot

Bu çalışmada materyal olarak kullanılan kimyasallar ve deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar aşağıdaki gibi verilmiştir.

2.1.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Bu çalışmada kullanılan tüm kimyasallar Merck (Darmstadt, Germany) ve Sigma-Aldrich (Germany) firmalarından temin edilmiş olup analitik saflıktadır. Çalışma boyunca tüm aşamalarda distile/deiyonize su kullanılmıştır. Bu tez çalışmasında kullanılan kimyasallar aşağıda verildiği gibidir.

- i. Zeolit kili (Sigma- aldrich)
- ii. CTAB ((C₁₆H₃₃)N(CH₃)₃Br)) (Sigma- aldrich)
- iii. Kalay Klorür (Sigma- aldrich)
- iv. N,O-Bis-(trimetilsilil)-asetamit (Sigma- aldrich)
- v. Hidroklorik asit (HCl) (Merck)
- vi. Sülfürik asit (H₂SO₄) (Merck)
- vii. Sodyum sülfat (Na₂SO₄) (Merck)
- viii. Metilen Mavisi (MM)
- ix. Sodyum klorür (NaCl) (Merck)
- x. Sodyum bikarbonat (NaHCO₃) (Sigma- aldrich)
- xi. Sodyum florür (NaF) (Merck)
- xii. Etanol (C₂H₆O) (Sigma- aldrich)
- xiii. EDTA (C₁₀H₁₆N₂O₈) (Sigma- aldrich)
- xiv. Sodyum hidroksit (NaOH) (Merck)

Çözelti ortamında sentezlenen katalizörlerin karıştırma işlemleri için manyetik karıştırıcı olarak IKA RCT Basic model cihaz, kurutma işlemleri için Santen SE 125 model etüv, kalsinasyon işlemleri için Protech laboratory oven model kül fırını, katalizörlerin ve diğer kimyasalların tartımları için Sartorius BP1106 model analitik terazi kullanılmıştır.

Sonokatalitik oksidasyon giderimi sonucu çözelti ortamındaki boyarmadde derişimini belirlemede Perkin Elmer Lambda 25 model UV-Vis spektrofotometre, istenilen pH'larda çözelti hazırlanması ve çözeltilerin pH değerlerinin belirlenmesi

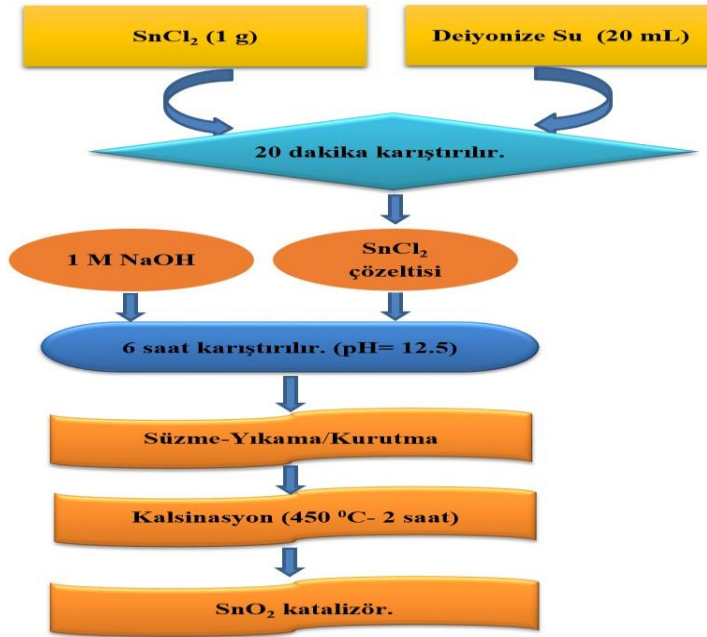
amacıyla Hanna pH-2221 model masaüstü pH metre, katalizörleri çözeltiden çöktürmek için BOECO S-8 model santrifüj cihazı kullanılmıştır. Sonokatalitik oksidasyon deneylerinin yürütülmesi için WF-UD6 model sonikatör kullanılmıştır.

2.1.2. Katalizörlerin Karakterizasyonu

Çözelti ortamında sentezlenen $\text{SnO}_2\text{@M-ZLT}$ ve SnO_2 katalizörlerin karakterizasyonunda, fonksiyonel grupların ve kimyasal türler arasındaki etkileşimlerin belirlenmesinde Bruker VERTEX 70v FT-IR spektrofotometre cihazı, kristal özelliklerindeki değişimlerinin incelenmesinde ve katalizör yapısının belirlenmesinde PANalytical Empyrean model XRD cihazı, katalizörlerin morfolojik yapılarının belirlenmesinde Zeiss Sigma 300 model SEM cihazı, katalizörlerin nano boyutta gerçekleştiğini takip etmek için Hitachi High-Tech HT7700 model TEM cihazı, kimyasal analizi ve kimyasal bileşimlerinin belirlenmesinde RIGAKU ZSX100e/100s model XRF cihazı, yüzey alanlarının por boyut dağılımlarının belirlenmesinde Micromeritics Marka 3fleks model BET Yüzey alanı cihazı, optimum deneysel şartlarda MM boyarmaddesinin sonokatalitik oksidasyon prosesine tutulmasıyla oluşan ara ürünlerin analizinde Agilent Technologies 5975C-VL MSD model GC-MS cihazı kullanılmıştır.

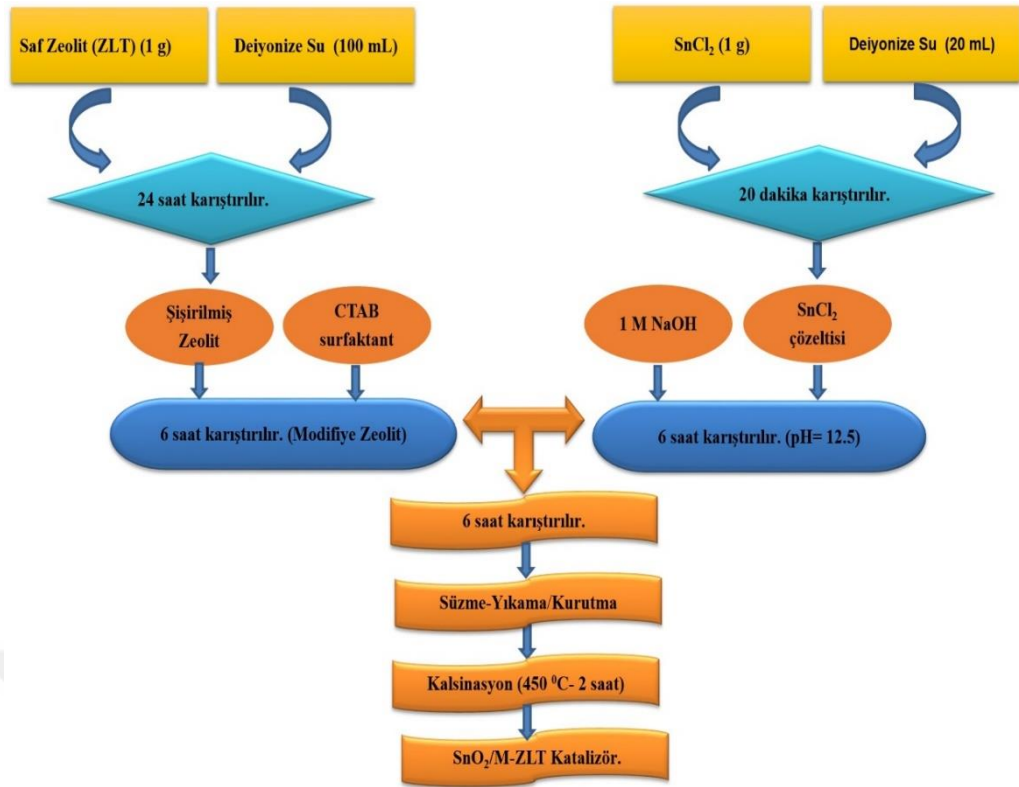
2.1.3. Katalizörlerin Sentezi

SnO_2 katalizörünün sentezi için 1.0 g SnCl_2 alınarak 20 mL saf suda homojen olarak karıştırıldıktan sonra 1.0 mol L^{-1} NaOH çözeltisi ile pH 12.5'e ayarlanmıştır. Oluşan karışım 6 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra süzgeç kağıdında süzülmüştür. Elde edilen ürün 3-4 defa saf suyla yıkandıktan sonra etüvde 100 °C'de 3 saat kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra elde edilen ürün 450 °C de 2 saat süre ile kül fırınında kalsinasyona bırakılmıştır (Şekil 3). Yapılan deneysel işlemler sonucu SnO_2 katalizörü sentezlenmiştir (Khataee vd., 2021).



Şekil 3. SnO₂ katalizörünün sentez şeması (Khataee vd., 2021).

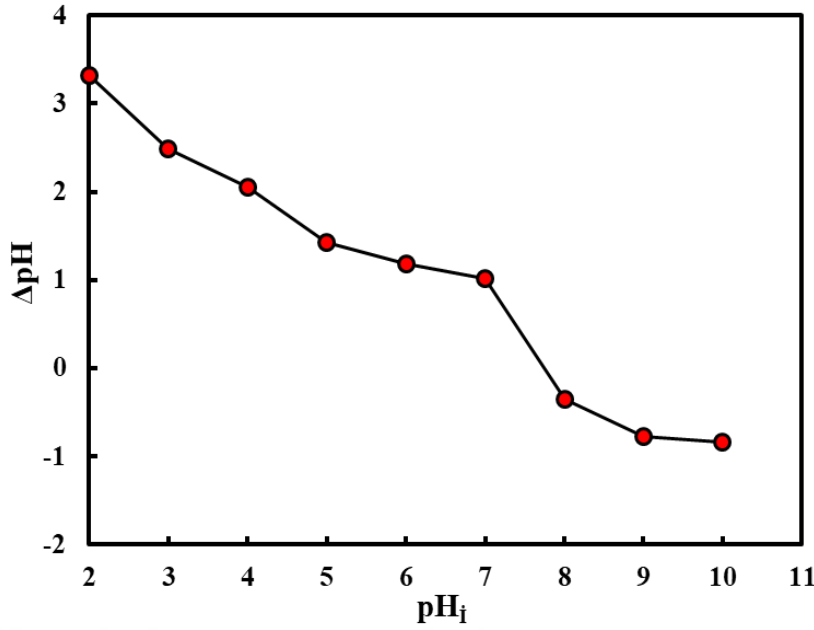
SnO₂@M-ZLT hibrit nanokatalizörünün hazırlanması için 1.0 g zeolit kili 100 mL saf suda homojen şekilde 24 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılarak suda dispers edilerek zeolit kilinin şişmesi sağlanmıştır. 24 saat oda sıcaklığında karıştırılan zeolit süspansiyonunun üzerine 1.0 g saf suda çözünmüş olan CTAB çözeltisi ilave edilerek bu karışım 6 saat boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra 1.0 g SnCl₂ belli bir miktar saf su ile manyetik karıştırıcıda karıştırılıp kalay (II) çözeltisi hazırlanmıştır. Kalay (II) çözeltisi 1.0 mol L⁻¹ NaOH çözeltisi ile pH 12.5'e ayarlanmış ve bu karışım 6 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Zeolit-CTAB çözeltisi kalay (II) iyonlarını içeren çözeltiye ilave edilmiştir. Karışım 6 saat karıştırıldıktan sonra süzgeç kağıdında süzölmüştür. Elde edilen ürün saf suyla 3-4 defa yıkandıktan sonra etüvde 100 °C'de 3 saat kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra elde edilen ürün 450 °C de 2 saat süre ile kül fırınında kalsinasyona bırakılmıştır (Şekil 4). Yapılan deneysel işlemlerden sonra SnO₂@M-ZLT hibrit nanokatalizörü sentezlenmiştir (Kıranşan vd., 2015; Karaca vd., 2016).



Şekil 4. SnO₂@M-ZLT hibrit katalizörünün sentez şeması (Kıranşan vd., 2015; Karaca vd., 2016).

Sentezlenen SnO₂@M-ZLT katalizörünün pH_{pzc} nötral yük noktasındaki yükün pH değerini belirlemek için pH değerleri 2 ile 10 aralığında değişen 0.01 mol L⁻¹'lik bir seri NaCl çözeltisi hazırlanmıştır.

Hazırlanan çözeltilerin pH değerlerinin ayarlanmasında 0.01 mol L⁻¹ NaOH ve 0.01 mol L⁻¹ HNO₃ çözeltileri kullanılmıştır. Bunların herbirine 0.1 g SnO₂@M-ZLT katalizörü polietilen santrifüj tüplerinde tartılarak, farklı pH değerlerine sahip NaCl çözeltileriyle 24 saat oda sıcaklığında ayrı ayrı muamele edilmiştir. Bu süre sonunda katalizör ile çözelti santrifüj edilerek birbirinden ayrılmış ve pH metre kullanılarak çözeltilerin denge pH değerleri ölçülmüştür. Çözeltilerin denge pH değerleri okunarak başlangıç pH değerleri ile arasındaki fark belirlenmiştir. ΔpH değerleri başlangıç pH'ına karşı grafik edilmiştir (Şekil 5).



Şekil 5. SnO₂@M-ZLT katalizörü için yükün sıfır noktası (pHpzc)

ΔpH değerinin sıfır olduğu çözeltinin başlangıç pH değeri SnO₂@M-ZLT katalizörü için yükün sıfır noktası olarak kabul edilmiştir. Sonuçlardan SnO₂@M-ZLT katalizörü için (pH_{pzc}) değerinin 7.6 olduğu belirlenmiştir. SnO₂@M-ZLT katalizörünün 7.6 pH değerinin altında pozitif yüklü üstünde ise negatif yüklü olduğu anlamına gelmektedir.

2.1.4. Sonolitik ve Sonokatalitik Oksidasyon Deneyleri

Sonolitik ve Sonokatalitik oksidasyon deneylerinde, organik kirletici olarak tekstil, kağıt ve deri endüstrilerinde yaygın olarak kullanılan ve sularda çok düşük konsantrasyonlarda bulunması halinde canlı metabolizmasında toksik etkilere neden olan MM boyarmaddesi kullanılmıştır (Tablo 2).

Tablo 2. MM (Metilen mavisi) boyarmaddesinin karakteristik özellikleri

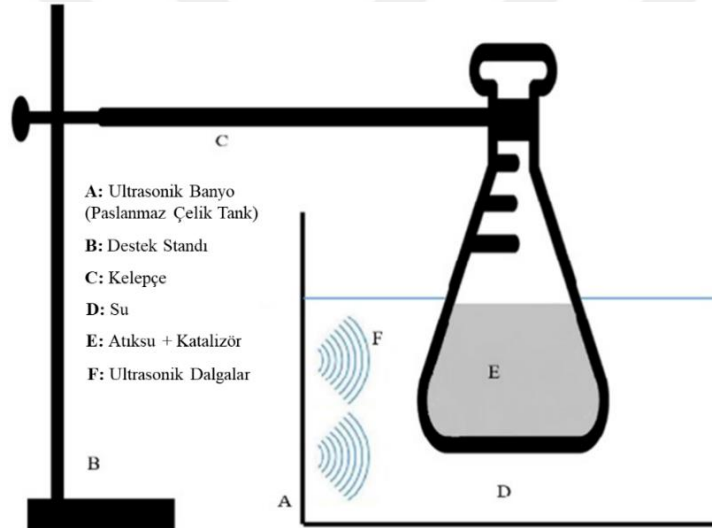
Adı	Kimyasal Yapısı	Molekül Formülü	M _w (gmol ⁻¹)	λ _{max} (nm)
MM		Cl ⁻ C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	319.85	664

MM boyarmaddesinin maksimum absorbands dalga boyu 664 nm olarak belirlenmiştir. SnO₂@M-ZLT katalizörü kullanılarak boyarmaddenin giderimi üzerine,

başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, katalizör miktarı, farklı katalizörlerin boyarmadde gideriminde pH etkisi, inorganik ve organik radikal gidericilerin etkisi, $\text{SnO}_2\text{@M-ZLT}$ katalizörünün sonokatalitik olarak tekrar kullanılabilirliği parametrelerindeki boyarmaddelerin (%) giderim verimleri Eşitlik 38 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Giderim verimi (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (38)$$

Burada C_0 ve C_t sırasıyla boyarmaddelerin başlangıç ve t zamanındaki konsantrasyonuna karşılık gelmektedir. MM boyarmaddesinin sonokatalitik oksidasyon giderimlerinin yürütülmesi için WF-UD6 model sonikatör kullanılmıştır. Sonokatalitik oksidasyon proseslerinde kullanılan sonikatörün şematik gösterimi verilmiştir (Şekil 6).



Şekil 6. Sonokatalitik oksidasyon proseslerinde kullanılan deneysel reaktörün şematik gösterimi.

$\text{SnO}_2\text{@M-ZLT}$ katalizörü kullanılarak sonokatalitik oksidasyon bozunma mekanizmasında, ultrasonik kavitasyon sonucu metal oksit yapısındaki elektron/boşluk çiftinin üretiminin artmasına bu da sulu çözelti içerisinde hidroksil radikallerinin artmasına yol açmaktadır. Sonokatalitik oksidasyon prosesinde uygun miktarda katalizör (heterojen katalizör veya hibrit katalizör) ilavesi kavitasyon kabarcıklarının çekirdeklenmesi için sulu çözelti içinde özellikle sıvı-katı ara yüzeyinde zayıf noktaların oluşmasını sağlar. Bu noktalar kavitasyon baloncuklarının oluşum hızını artırmakta dolayısıyla çözelti içinde oluşan hidroksil radikali ($\text{OH}\bullet$) miktarının artmasına ve organik kirleticilerin giderim ve bozunma verimlerinin artmasına neden olmaktadır.

37

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Zeolit, SnO₂ ve SnO₂@M-ZLT Katalizörlerinin Karakterizasyon Sonuçları

MM'nin sonokatalitik oksidasyon prosesi ile gideriminde katalizör olarak kullanılan SnO₂ ve SnO₂@M-ZLT Bölüm 2.1' de anlatıldığı şekilde sentezlenmiştir. Daha sonra sentezlenen SnO₂ ve SnO₂@M-ZLT katalizörleri ile destek materyali olarak kullandığımız zeolit kili çeşitli analitik yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir.

3.1.1. XRD Analizleri

Zeolit kili, SnO₂ ve SnO₂@M-ZLT katalizörlerinin XRD difraktogramları alınmıştır (Şekil 8). Zeolit kilinin XRD difraktogramı için $2\theta = 6.56^\circ, 8.76^\circ, 9.80^\circ, 13.36^\circ, 19.71^\circ, 22.42^\circ, 25.78^\circ, 26.46^\circ, 27.75^\circ$ ve 30.85° görülen ve (110), (020), (200), (111), (330), (150), (202), (350), (132) ve (402) kristal düzlemlerine karşılık gelen pikler (Şekil 8(a)) zeolit'e ait tanımlayıcı piklerdir (JCPDS, no:43-0171) (Hussain vd., 2020; Narayanan vd., 2015).

SnO₂ nanopartikülleri için $2\theta = 26.64^\circ, 33.92^\circ, 38.01^\circ, 51.83^\circ, 54.85^\circ, 57.89^\circ, 62.05^\circ, 66.05^\circ, 71.30^\circ$ ve 78.72° de görülen ve (110), (101), (200), (211), (220), (002), (310), (301), (202) ve (321) kristal düzlemlerine karşılık gelen pikler (Şekil 8(b)) tetragonal rutil yapısındaki SnO₂ için JCPDS cart no 41-1445 tarafından önerilen piklerle uyum içerisinde olup uyguladığımız sentez yönteminin SnO₂ sentezinde oldukça başarılı olduğunu ortaya koymaktadır (Bhagwat vd., 2015; Yashas vd., 2020).

SnO₂@M-ZLT' e ait XRD difraktogramına (Şekil 8(c)) bakıldığında $2\theta = 6.77^\circ, 8.79^\circ, 9.94^\circ, 13.39^\circ, 20.92^\circ, 22.63^\circ, 25.33^\circ$ ve 29.46° 'da zeolit'ten gelen piklerin şiddetinin azalarak sağa kaydığı anlaşılmaktadır. Bu sonuç zeolit tabakalarının genişlediğini göstermekle beraber SnO₂'nin zeolit kili yüzeyinde tutturulduğunu kanıtlayan bir sonuç olabilir (Sadeghi vd., 2016). Aynı zamanda hibrit materyalde (SnO₂@M-ZLT) $2\theta = 26.65^\circ$ (110), 33.92° (101), 38.01° (200), 51.83° (211), 54.85° (220), 57.89° (002), 62.05° (310), 66.05° (301), 71.30° (202) ve 78.72° (321) de görülen ve rutil yapısındaki SnO₂ için spesifik piklerin yüksek şiddette görülmesi ve piklerin genişlemesi SnO₂'nin zeolit tabakaları içerisinde immobilizasyonunun gerçekleştiğini açıkça göstermektedir. SnO₂@M-ZLT hibrit materyalinde piklerin genişlemesinin, muhtemelen SnO₂'nin zeolit yapısındaki komşu silikat üniteleri veya

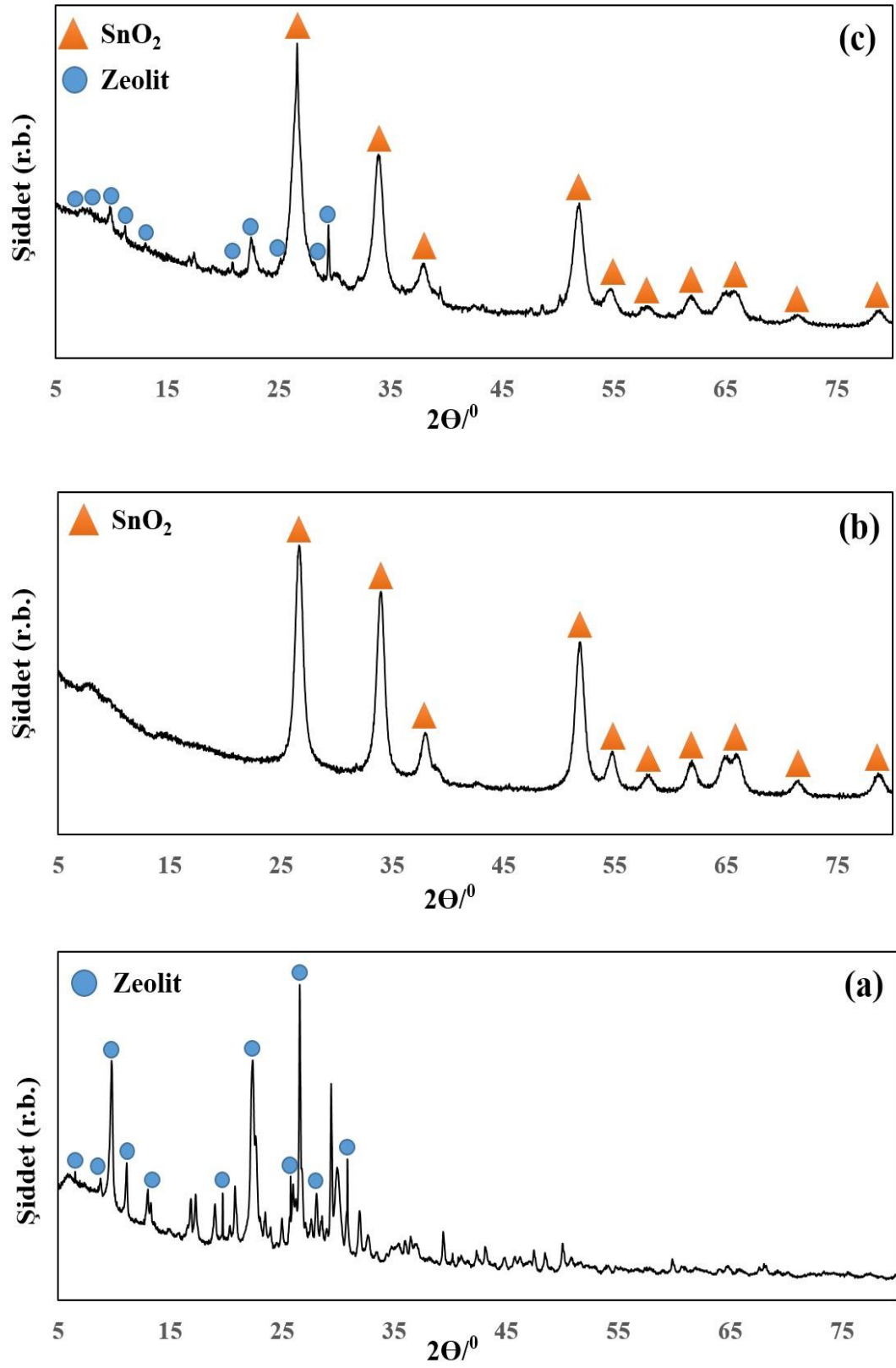
diğer oksit üniteleriyle, tabakalar arasında bir köprü oluşturarak yerleşmesinin bir sonucu olduğu söylenebilir (Mohammadi vd., 2020).

Zeolit kili, SnO_2 ve $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ katalizörlerinin kristal boyutları Debye-Scherrer Eşitliği kullanılarak kantitatif değerlendirilmesi yapıldı. Bu Eşitlik;

$$d = (k\lambda / \beta \cos\theta) \quad (39)$$

şeklinde olup, burada k: Debye Scherrer sabiti (0.89), λ : X-ray dalga boyu (0.15406 nm), β : pikin maksimum yüksekliğinin yarısına karşılık gelen noktalardaki pik genişliği, θ : kırınım açısını ifade etmektedir.

$2\theta=9.80^\circ$ 'de görülen zeolit'in kristal yapısından gelen pik kullanılarak Debye-Scherrer denkleminde ($d=(k\lambda/\beta\cos\theta)$) zeolit'in ara tabaka boşluğunun yaklaşık 30.5 nm olduğu belirlenmiştir (Zhou vd., 2015). Sentezlenen SnO_2 ve $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ katalizörlerinde SnO_2 kristallerinin boyutu Debye-Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Bunun için XRD difraktogramlarından SnO_2 için $2\theta=26.64^\circ$ 'deki pik kullanılarak SnO_2 'nin kristal boyutunun yaklaşık 9.33 nm olduğu belirlenmiştir. $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ için ise $2\theta=26.65^\circ$ 'deki pik kullanılarak $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ katalizörünün kristal boyutunun yaklaşık 11.08 nm olduğu belirlenmiştir (Khataee vd., 2018).

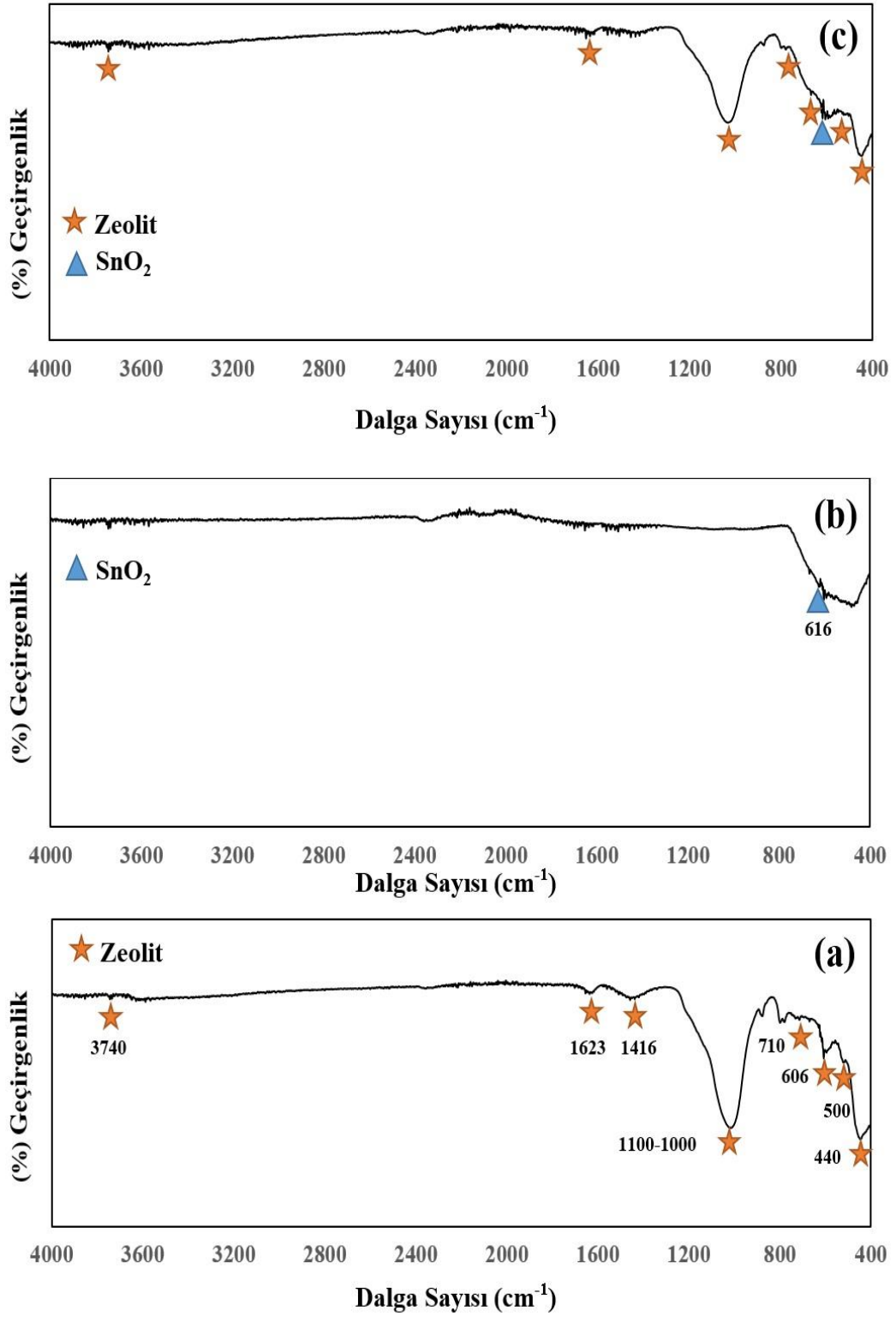


Şekil 8. Sentezlenen katalizörlerin XRD difraktogramları (a) Zeolit, (b) SnO_2 ve (c) SnO_2 @M-ZLT hibrit katalizörü

3.1.2. FTIR Analizleri

Zeolit kili, SnO_2 ve $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ katalizörlerinin FT-IR spektrumları $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında alınmıştır (Şekil 9). Zeolit kili için elde edilen FT-IR spektrumunda (Şekil 9(a)) yaklaşık $440\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki bant Al-O ile bağlı olan tetrahedral bağından kaynaklanan titreşimleri göstermektedir. $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında görülen büyük bant kafes yapıdaki Si-O ile bağlı olan su moleküllerinden ileri gelmektedir (Agus vd., 2017). Ayrıca $500\text{ cm}^{-1}\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında iç Si-O ve Al-O, 500 cm^{-1} dalga boyu civarında da dış Si-O ve Al-O bağlarına ait pikler gözlenmiştir. Si-O-Si ve Si-O-Al simetrik gerilme titreşimleri sırasıyla 606 cm^{-1} ve 710 cm^{-1} dalga sayısında görülmektedir (Mozgawa vd., 2011). 1416 cm^{-1} ve 1623 cm^{-1} dalga sayısında tespit edilen bantlar C-O-C gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 3740 cm^{-1} dalga sayısı civarında görülen bant ise -OH bağlarından kaynaklanmaktadır (Dehghani vd., 2017).

SnO_2 'e ait FT-IR spektrumuna bakıldığında (Şekil 9(b)) yaklaşık 616 cm^{-1} dalga sayısı aralığında görülen pik O-Sn-O grubunun oluşumunu gösterir (Diallo vd., 2018; Omar, 2013). $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ nanokatalizörü için elde edilen FT-IR spektrumunda (Şekil 9(c)) hem SnO_2 hem de zeolit'e ait absorpsiyon bantlarının bir arada bulunması $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ katalizörünün sentezlendiğini ortaya koymaktadır. Ayrıca $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ katalizörü için elde edilen FT-IR spektrumunda yaklaşık 550 cm^{-1} dalga sayısı aralığında görülen pik Sn-OH gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Yaklaşık olarak 629 cm^{-1} dalga sayısı aralığında görülen pik $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ katalizörünün karakteristik bandı olan Sn-O-Sn antisimetrik titreşimlerden kaynaklanmaktadır. Bu durum SnO_2 'nin kristal faz olarak varlığını doğrulamaktadır (Begum ve Ahmaruzzaman, 2018).



Şekil 9. (a) Zeolit, (b) SnO₂ ve (c) SnO₂@M-ZLT katalizörlerine ait FT-IR spektrumları

3.1.3. SEM/EDX Analizleri

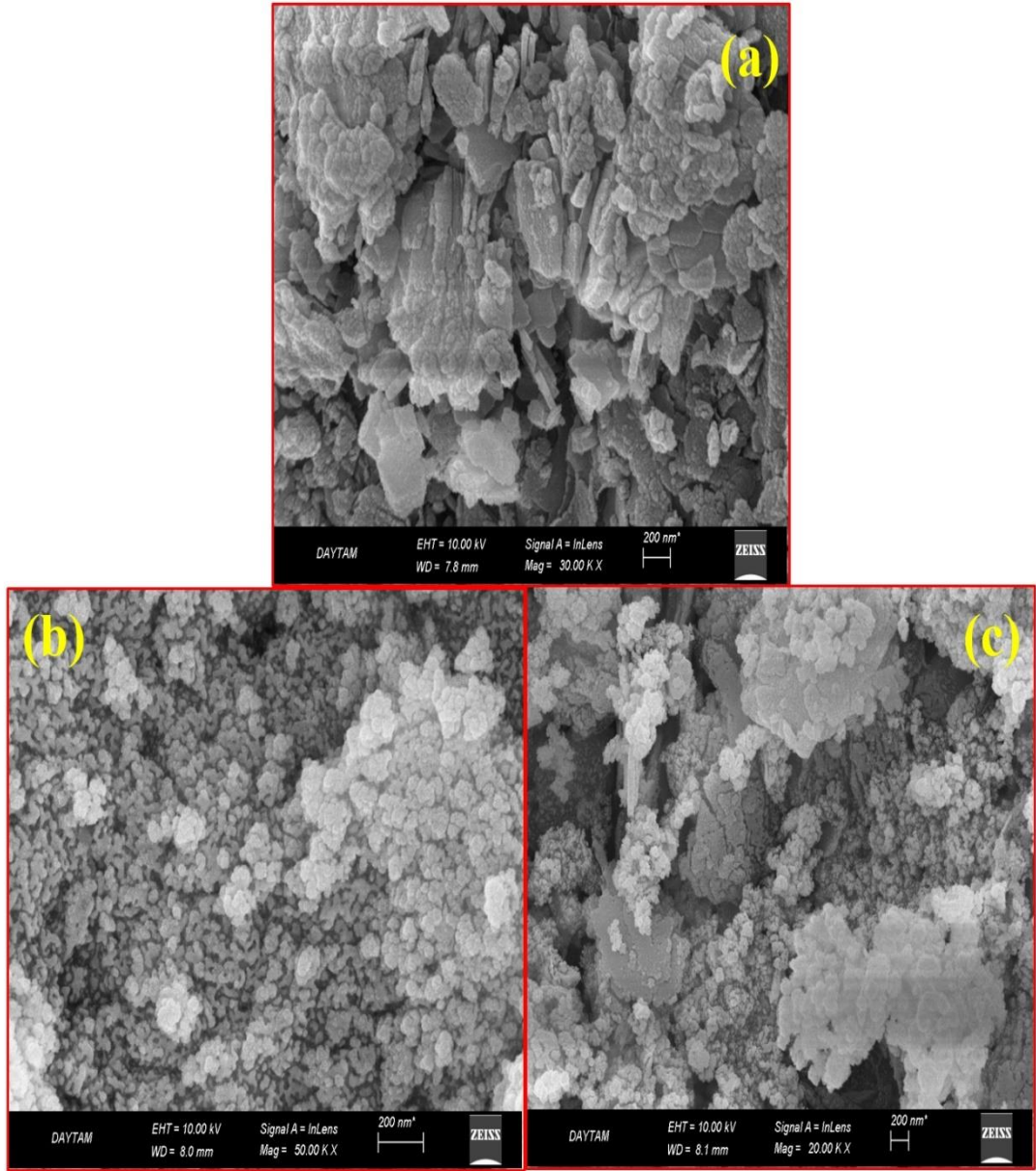
Zeolit kili, SnO₂ ve SnO₂@M-ZLT katalizörlerine ait farklı SEM görüntüleri alınmıştır (Şekil 10). Zeolit kilinin yüzeyine ait SEM görüntüsü incelendiğinde tabakalı (levha) yapıdaki kristaller zeolit mineralini göstermektedir. Ayrıca zeolitin SEM

görüntüsünde (Şekil 10(a)) yüzeyin çatlaklar, faz ayrılmalarıyla birlikte heterojen bir yüzey morfolojisi sergilediği görülmektedir.

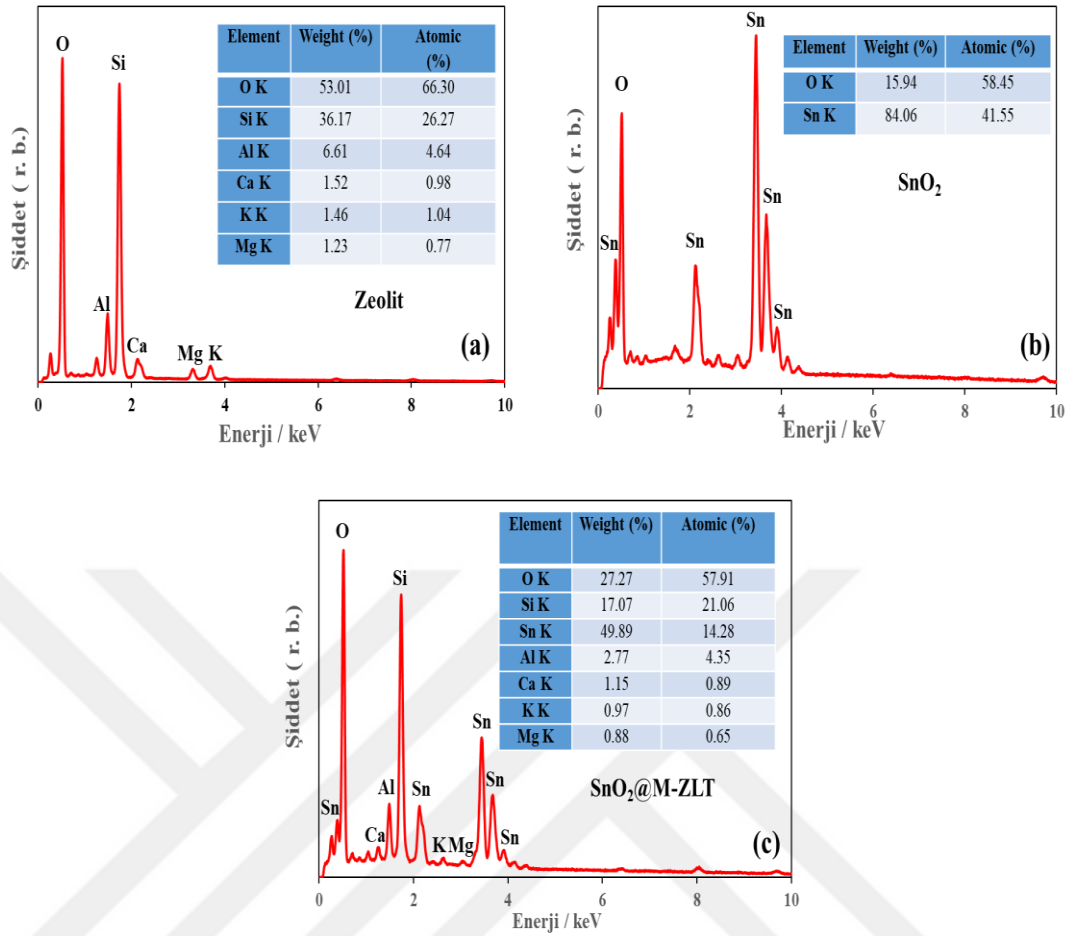
SnO_2 nanopartikülleri için elde edilen SEM görüntüsü (Şekil 10(b)) incelendiğinde SnO_2 nanoyapılarının tetragonal yapıda görüldüğü ve granüler yapıda heterojen morfoloji sergilediği açıkça görülmektedir. SnO_2 @M-ZLT hibrit katalizör yapısına ait SEM görüntüsü (Şekil 10(c)) incelendiğinde zeolit morfolojisinde bir değişim olduğu zeolit ile beraber SnO_2 kristal yapılarının bir arada yer aldığı ve SnO_2 nanopartiküllerinin zeolit yüzeyine tutturulduğu görülmektedir. Ayrıca SnO_2 @M-ZLT (Şekil 10(c)) hibrit materyalindeki SnO_2 nanopartiküllerin ortalama kristal boyutunun nanometrik boyutları (100 nm'den az) karşıladığı görülmektedir. Zeolit yüzeyine tutturulan SnO_2 nanopartiküllerinin (Şekil 10(c)) saf SnO_2 nanopartiküllerden (Şekil 10(b)) daha büyük kristal boyutuna sahip olduğu açıkça görülmektedir.

Zeolit kili, SnO_2 ve SnO_2 @M-ZLT katalizörlerinin EDX analizleri alınmıştır (Şekil 11). Zeolit kilinin EDX analizinde (Şekil 11(a)) zeolitin temel bileşimini oluşturan Si (%36.17), Al (%6.61) ve O (%53.01) miktarlarının ağırlıkça yüksek oranda olduğu görülmektedir. Aynı zamanda zeolitin yapısında az miktarda bulunan Ca, K, ve Mg içerdiği görülmektedir. SnO_2 nanopartiküllerinin EDX analizinde (Şekil 11(b)) Sn (%84.06) ve O (%15.94) miktarlarının ağırlıkça yüksek oranda olduğu görülmektedir.

Hibrit materyal olan SnO_2 @M-ZLT nanokatalizörünün EDX analizinde, katalizörün (Şekil 11(c)) Si, O, Sn, Al, Ca, K ve Mg bileşenlerini içerdiği görülmektedir. SnO_2 @M-ZLT hibrit nanokatalizörünün EDX analizinde ağırlıkça büyük bir yüzdeyle Sn' nin (%49.89) hibrit materyalde yer alması SnO_2 @M-ZLT nanokatalizörünün sentezinin gerçekleştiği sonucuna ulaşılabilir.



Şekil 10. (a) Zeolit, (b) SnO₂ (c) SnO₂@M-ZLT katalizörlerine ait SEM görüntüleri



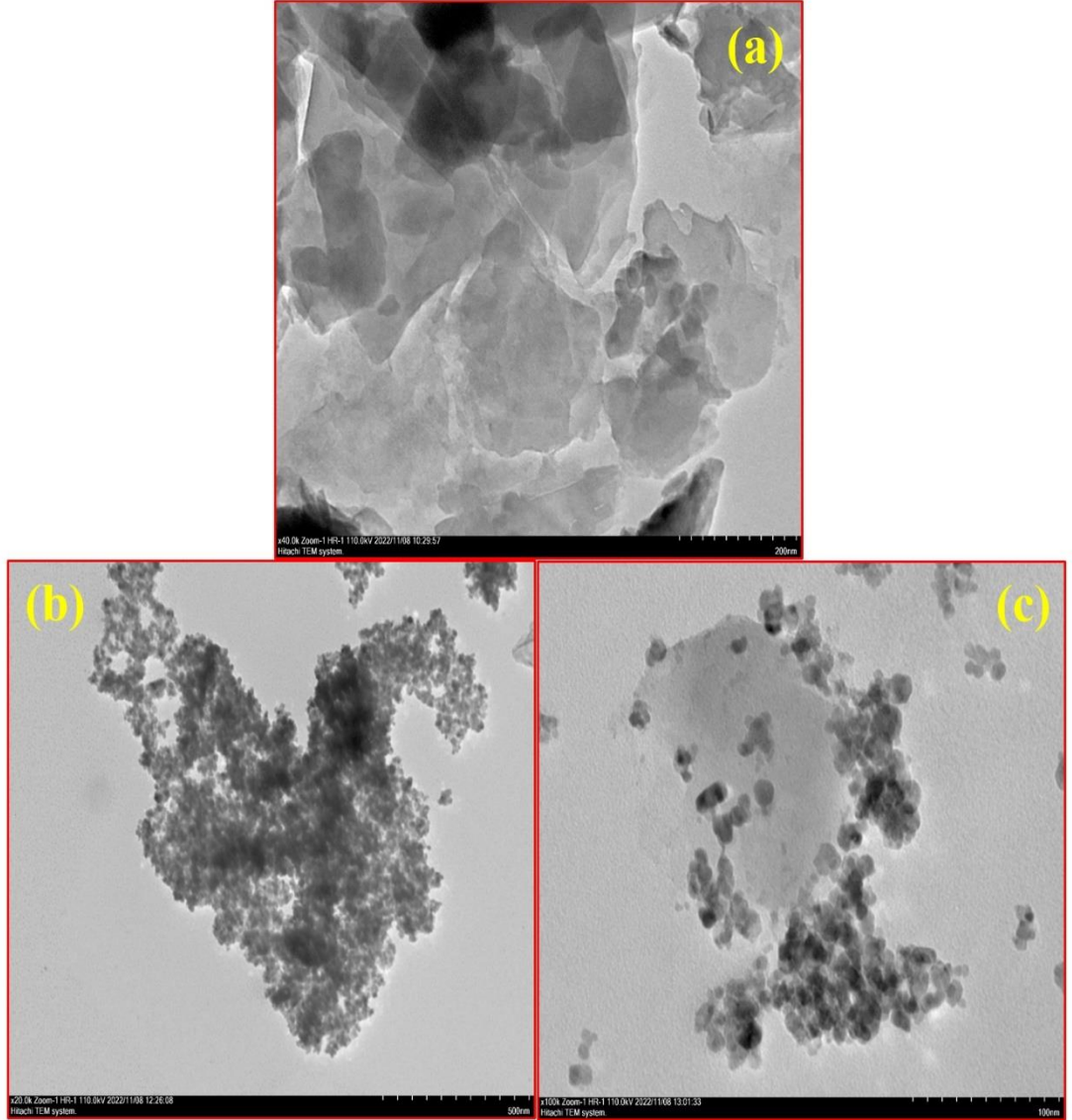
Şekil 11. (a) Zeolit, (b) SnO₂ (c) SnO₂@M-ZLT katalizörlerine ait EDX spektrumları

3.1.4. TEM Analizleri

Katalizörlerin yüzey morfolojilerini incelemek için Zeolit, SnO₂ ve SnO₂@M-ZLT yapılarına ait TEM görüntüleri incelenmiştir (Şekil 12). Zeolit kili (Şekil 12(a)) ve SnO₂@M-ZLT hibrit katalizörünün (Şekil 12(c)) morfolojik yapılarının TEM görüntüleri arasında dikkate değer farklar olduğu görülmektedir.

Zeolit yüzeyine ait TEM görüntüsü incelendiğinde tabakalı ve katmanlı bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. SnO₂ nanopartikülleri için elde edilen TEM görüntüsü (Şekil 12(b)) incelendiğinde yığın şeklindeki tetragonal yapılar açıkça görülmektedir. SnO₂@M-ZLT hibrit nanokatalizörüne ait TEM görüntüsü incelendiğinde (Şekil 12(c)), zeolit tabakaları arasında SnO₂ nanopartiküllerinin yerleşmesinden kaynaklanabileceği düşünülen düzeni bozulmuş tabakaların varlığı açıkça görülmektedir. SnO₂@M-ZLT hibrit nanokatalizöründe, destek materyali olarak kullanılan zeolit yüzeyinde görülen siyah noktalar halindeki bölgeler, SnO₂ nanopartiküllerini sergilemektedir. Başka bir ifadeyle, SnO₂@M-ZLT hibrit nanokatalizörünün TEM görüntüsünden (Şekil 12(c)), SnO₂ nanopartikülleri ile zeolit

yüzeyi arasında bir etkileşimin olduğu ve SnO₂ nanopartiküllerinin güzel bir şekilde dispers olduğu sonucuna varılabilir.



Şekil 12. (a) Zeolit, (b) SnO₂ (c) SnO₂@M-ZLT katalizörlerine ait TEM görüntüleri

3.1.5. Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon izotermeleri

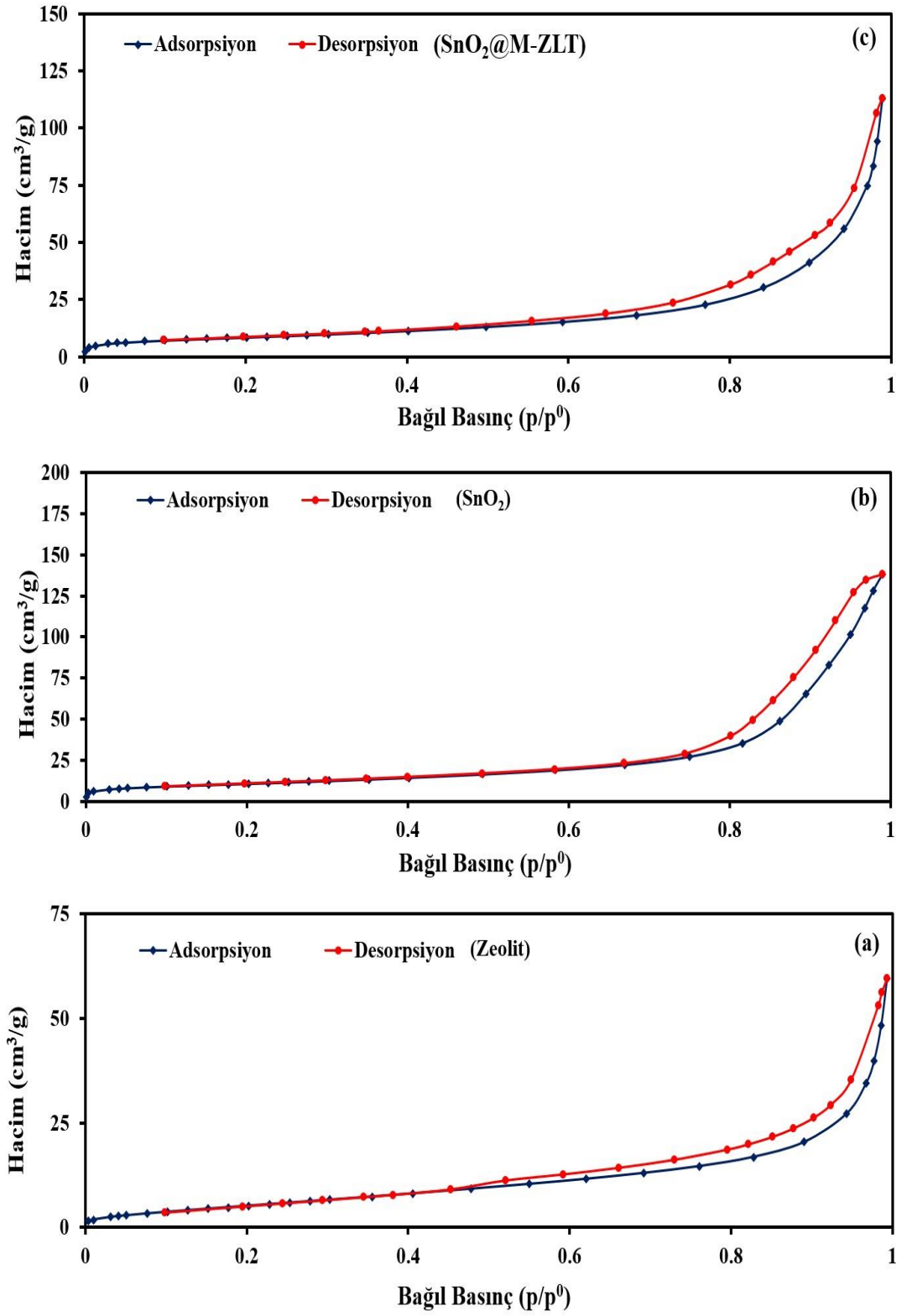
Zeolit kili, sentezlenen SnO₂ ve SnO₂@M-ZLT katalizörlerinin spesifik yüzey alanları ve yapısal özellikleri azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri alınarak incelenmiş ve üç örneğin izoterm eğrileri verilmiştir (Şekil 13). Örneklerin yüzey alanları ve por-boyut dağılımları sırasıyla BET (Brunauer-Emmett-Teller) ve BJH (Barrett-Joyner-Halenda) yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. Her üç örneğin Por-boyut dağılımları (Şekil 14) ve porozite özellikleri (Tablo 3) verilmiştir.

Zeolit için elde edilen izoterm eğrisinin (Şekil 13(a)) IUPAC sınıflandırmasına göre, histerezis loplu Tip II izotermi ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Bu izoterm modeli, çok tabakalı fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiği, güçlü adsorbent-

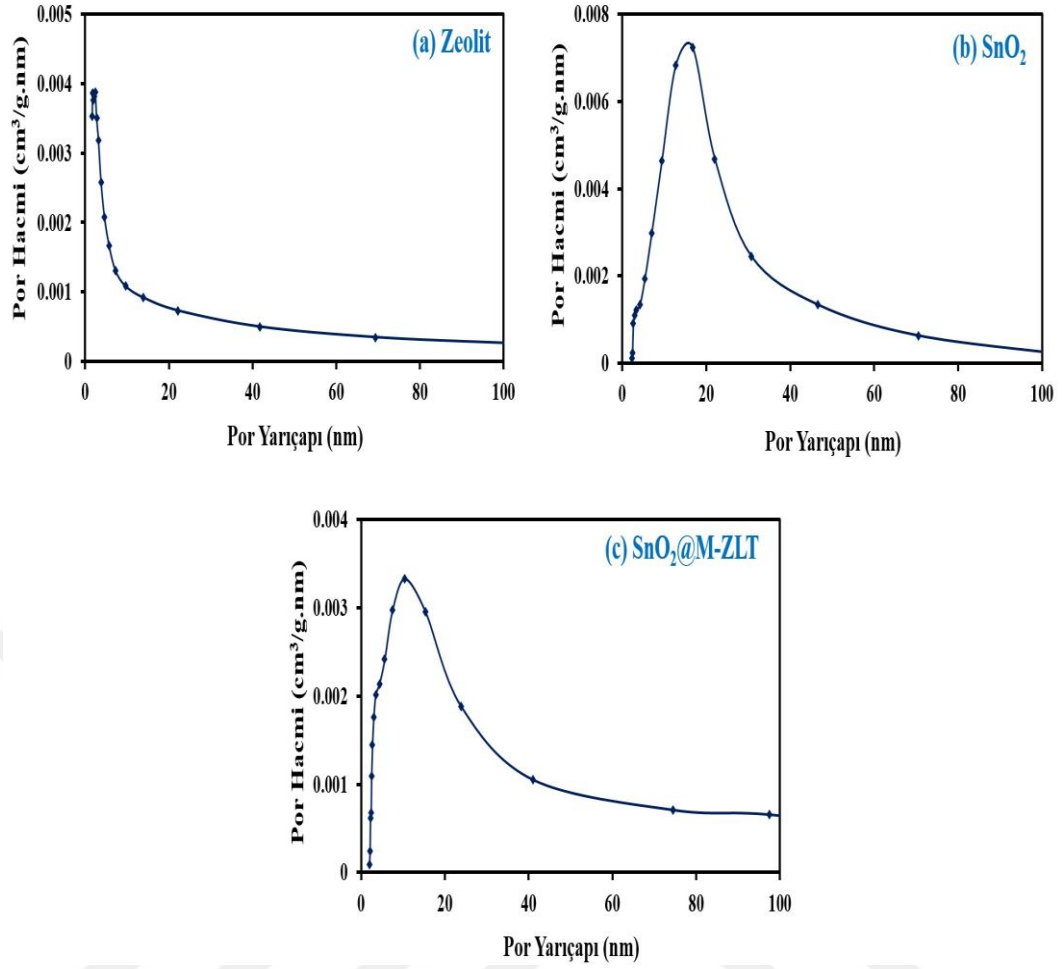
adsorbat etkileşimlerinin olduğu bir modeldir. Adsorbentin içermiş olduğu porlar mezoporların yanında başlıca mikroporlardan da kaynaklanır. Zeolit'in göstermiş olduğu H4 tipindeki histerezis eğrisi, kısa yarıklar şeklindeki porlarda kılcal yoğunlaşmanın meydana geldiğini gösterir (Passe-Coutrin vd., 2008). Ayrıca devam eden bir eğimle izoterm eğrisinin yükselmesine bakarak adsorbent yapısındaki mezoporların değişen boyutlarda olduğu söylenebilir.

SnO₂ nanopartikülleri (Şekil 13(b)) ve SnO₂@M-ZLT (Şekil 13(c)) hibrit katalizörleri için elde edilen izoterm eğrisi mezoporo yapının varlığını gösteren Tip IV izotermine uyum göstermektedir. SnO₂ ve SnO₂@M-ZLT katalizörleri için gözlenen histerezis eğrisi H3 tipinde olup, katalizörlerin sahip olduğu porların düzensiz yarık ve tabakalı olduğunu göstermektedir (Tanhaei vd., 2015). Kapiler yoğunlaşmanın başlangıç noktası olan p/p^0 değeri mezopor aralığındaki por boyutuyla ilgili olup mezopor boyut dağılımının homojenliğini gösterir (Wu vd., 2005).

Kılcal yoğunlaşma zeolit kili için yaklaşık olarak $p/p^0 = 0.50$ değerinde başlarken, SnO₂ ve SnO₂@M-ZLT için bu değer daha düşük p/p^0 değerlerine düşmüştür. Bunun nedeni, SnO₂ ilavesinden sonra zeolit'in por hacminin arttığı ve zeolit'deki mikroporların yıkılarak daha geniş boyutlu porların oluştuğunu ve buna bağlı olarak oluşan SnO₂@M-ZLT hibrit nanokatalizörünün daha yüksek yüzey alanına sahip olduğunu gösterir (Li vd., 2013). SnO₂@M-ZLT katalizörünün zeolite göre daha yüksek yüzey alanına sahip olması SnO₂'in zeolit yüzeyine yerleşmesi sonucunda gerçekleştiği söylenebilir (Rashad vd., 2012).



Şekil 13. (a) Zeolit, (b) SnO₂ ve (c) SnO₂@M-ZLT katalizörleri için azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrileri



Şekil 14. (a) Zeolit, (b) SnO₂ ve (c) SnO₂@M-ZLT katalizörleri için BJH por-boyut dağılımları

Zeolit kili, SnO₂ nanopartikülleri ve SnO₂@M-ZLT hibrit katalizörleri için BJH yöntemiyle hesaplanan por-boyut dağılımları (Şekil 14) ve porozite özellikleri (Tablo 3) incelenmiştir. Zeolit kilinin yapısına SnO₂ nanopartiküllerinin ilavesinden sonra SnO₂@M-ZLT hibrit nanokatalizörünün ortalama gözenek genişliği zeolite göre artmıştır (Şekil 14(c)). SnO₂ nanopartiküllerinin zeolit tabakaları arasına immobilizasyonu sonucu oluşan SnO₂@M-ZLT hibrit nanokatalizörünün BET yüzey alanının zeolit yüzey alanından büyük olduğu görülmektedir. SnO₂@M-ZLT hibrit katalizörünün mikropor hacminin zeolite göre arttığı (Tablo 3) görülmektedir. Bundan dolayı oluşan daha büyük hacimli mikropor yapılarının kütle transfer hızını artıracığından, SnO₂@M-ZLT katalizörünün sonokatalitik aktivitesinde artış sağlayacağı söylenebilir.

Tablo 3. Zeolit, SnO₂ ve SnO₂@M-ZLT örneklerinin yüzey alanı ve porozite karakteristikleri

Örnek	Zeolit	SnO ₂	SnO ₂ @M-ZLT
BET yüzey alanı (m ² /g)	22.0633	38.4217	30.7888
Langmuir yüzey alanı (m ² /g)	332.1839	698.5605	491.2087
Mikropor yüzey alanı (m ² /g)	15.2497	28.9723	24.0794
Mikropor hacmi (cm ³ /g)	0.0091	0.0135	0.0118
Adsorpsiyon total por hacmi (cm ³ /g)	0.0451	0.1583	0.0945
Desorpsiyon total por hacmi (cm ³ /g)	0.0549	0.19048	0.1090
Adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği (nm)	8.1609	16.4827	12.2724
Desorpsiyon ortalama gözenek genişliği (nm)	9.9441	19.8298	14.1581
BJH adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği (nm)	14.0601	18.9177	20.8220
BJH desorpsiyon ortalama gözenek genişliği (nm)	12.3035	16.2632	17.4351

3.1.6. XRF Analizleri

Hem kullanılan zeolit kili hem de sentezlenen SnO₂@M-ZLT katalizörünün X-ışınları Floresansı (XRF) ile belirlenen kimyasal bileşimi (Tablo 4) incelenmiştir.

Tablo 4. Zeolit ve SnO₂@M-ZLT hibrit katalizörünün kimyasal bileşimi

Kimyasal Bileşim (%)	SnO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	Diğer*
Zeolit	-	71.860	13.220	2.753	2.614	2.276	1.412	0.180	5.685
SnO ₂ @M-ZLT	46.730	39.610	6.590	1.382	1.228	1.264	0.981	0.050	2.165

*Oksit bileşiklerleri olarak Ba, Sr, Mn, Zr, S, ve P

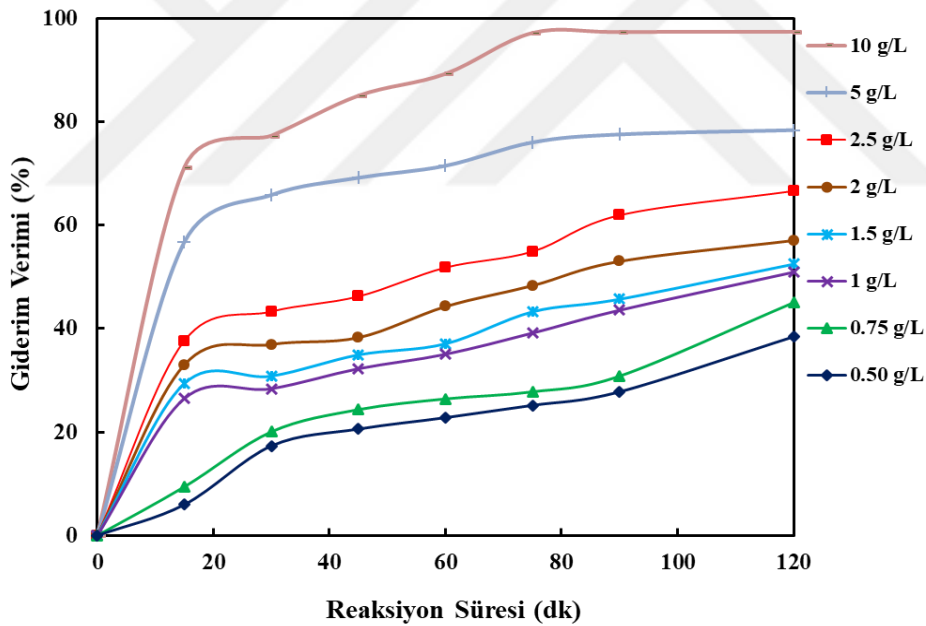
Zeolit kilinin ana yapısının SiO₂ ve Al₂O₃'den meydana geldiği, diğer bileşenlerin (CaO, K₂O, MgO, Fe₂O₃ ve Na₂O) toplam miktarının %10'dan daha az olduğu görülmektedir (Tablo 4). Elde edilen SnO₂@M-ZLT katalizöründe SnO₂ miktarının %46.73'e kadar artması, SiO₂ ve Al₂O₃ miktarlarının dikkate değer ölçüde azalması, SnO₂ nanopartiküllerinin zeolit'in yüzeyinde veya tabakaları arasına yerleştiğini, önemli miktardaki SnO₂ yapılarının zeolit ile hibritleştiğini açıkça göstermektedir.

3.2. Sonokatalitik Oksidasyon Prosesi ile Metilen Mavisinin Giderimi

Bu kısımda ilk olarak sonokatalitik oksidasyon prosesi için optimum parametreler belirlenmeye çalışılmıştır. Optimum şartları belirlemek için, renk giderimi etkinliği üzerine başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, $\text{SnO}_2\text{@M-ZLT}$ katalizör konsantrasyonunun etkisi, pH etkisi, farklı katalizörlerin boyarmadde gideriminde etkisi, organik ve inorganik radikal gidericilerin etkisi, $\text{SnO}_2\text{@M-ZLT}$ katalizörünün tekrar kullanılabilirliği gibi parametreler incelenmiştir.

3.2.1. $\text{SnO}_2\text{@M-ZLT}$ Katalizör Konsantrasyonunun Etkisi

Sonokatalitik oksidasyon prosesi reaksiyonlarında katalizör miktarı, organik kirleticilerin ortamdan uzaklaştırılması bakımından etkisi önemlidir. Katalizör konsantrasyonunun etkisini incelemek için MM başlangıç konsantrasyonunun 10 mg L^{-1} , MM boyarmaddesi için doğal pH şartlarında ve ultrasonik gücün 300 W olduğu sabit parametre koşullarında deneyler yapılmıştır (Şekil 15).



Şekil 15. Sonokatalitik oksidasyon prosesi ile MM'nin bozunması üzerine $\text{SnO}_2\text{@M-ZLT}$ katalizör miktarının etkisi (Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu: 10 mg L^{-1} , pH MM için: Doğal pH değerinde, Ultrasonik güç: 300 W)

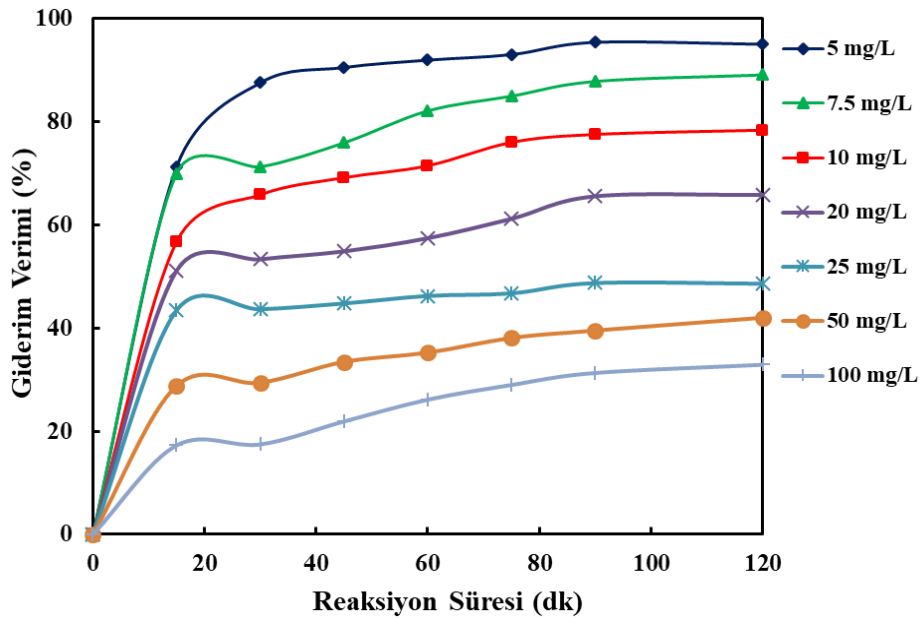
Grafikten anlaşılabileceği üzere $\text{SnO}_2\text{@M-ZLT}$ katalizörü beraberliğinde sonokatalitik oksidasyon prosesinde MM'nin giderim veriminin incelendiği deneylerde katalizör miktarı arttıkça MM'nin giderim veriminin arttığı görülmektedir (Şekil 15). Sonokatalitik reaksiyon süresinin 60 dakika, MM başlangıç boyarmadde konsantrasyonu 10 mg L^{-1} ve $\text{SnO}_2\text{@M-ZLT}$ katalizörünün 0.50 g L^{-1} olduğu konsantrasyonda MM'nin giderim verimi %22.79 seviyesinde iken, katalizörün 0.75 g

L^{-1} de giderim verimi %26.42, 1 g L^{-1} de %35.04, 1.5 g L^{-1} de %37.06, 2 g L^{-1} de %44.25, 2.5 g L^{-1} de %51.80, 5 g L^{-1} de %71.48 ve katalizörün 10 g L^{-1} olduğu konsantrasyonda MM'nin giderim verimi %89.26 seviyesinde gerçekleşmiştir.

Sonokatalitik reaksiyon süresinin 120 dakika, MM başlangıç boyarmadde konsantrasyonu 10 mg L^{-1} ve $SnO_2@M-ZLT$ katalizörünün 0.50 g L^{-1} olduğu konsantrasyonda MM'nin giderim verimi %38.43 seviyesinde iken, katalizörün 0.75 g L^{-1} de giderim verimi %45.02, 1 g L^{-1} de %50.91, 1.5 g L^{-1} de %52.46, 2 g L^{-1} de %57.03, 2.5 g L^{-1} de %66.61, 5 g L^{-1} de %78.38 ve katalizörün 10 g L^{-1} olduğu konsantrasyonda MM'nin giderim verimi %97.40 seviyesinde gerçekleşmiştir. Katalizör miktarı arttıkça MM'nin giderim veriminin artması $SnO_2@M-ZLT$ nanokatalizörünün iyi bir kimyasal stabiliteye sahip olduğunu ve SnO_2 'in zeolit tabakaları arasında düzenli şekilde immobilize olduğunu göstermektedir (Khataee vd., 2021). $SnO_2@M-ZLT$ katalizör miktarının artması elektron/boşluk çiftinin üretiminin artmasına ve ultrasonik kavitasyon sonucu hidroksil radikallerinin üretiminin artmasına neden olduğundan MM kirleticisinin degradasyonunu artırmakta ve giderim veriminin yükselmesine neden olmaktadır (Dastborhan vd., 2022; Karaca vd., 2016).

3.2.2. Başlangıç MM Konsantrasyonunun Etkisi

Sonokatalitik oksidasyon prosesi ile başlangıç MM konsantrasyonunun etkisini incelemek için bir seri deney yapılmıştır (Şekil 16).



Şekil 16. Sonokatalitik oksidasyon prosesi ile MM'nin bozunması üzerine başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi (Katalizör miktarı: 5.0 g L^{-1} , pH MM için: Doğal pH değerinde, Ultrasonik güç: 300 W)

Bu parametreyi incelemek için $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ katalizör miktarının 5.0 g L^{-1} , doğal pH şartlarında ve ultrasonik gücün 300 W olduğu sabit parametre koşullarında deneyler yapılmıştır (Şekil 16).

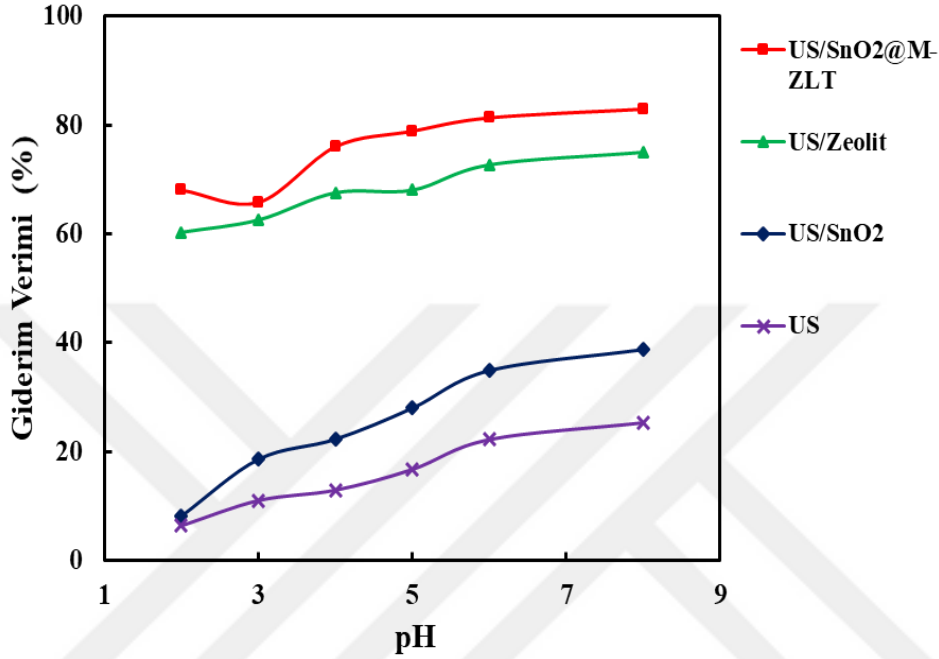
Grafikten görüldüğü gibi, MM başlangıç konsantrasyonu arttıkça boya giderim verimi azalmıştır. 5 g L^{-1} lik $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ sabit katalizörü miktarında 60 dakika sonokatalitik oksidasyon reaksiyonları sonucu MM boyarmaddesinin 5 mg L^{-1} konsantrasyonunda giderim verimi %91.96 seviyesinde iken, 7.5 mg L^{-1} de %82.11, 10 mg L^{-1} de %71.48, 20 mg L^{-1} de %57.44, 25 mg L^{-1} de %46.24, 50 mg L^{-1} de %35.25 ve MM boyarmaddesinin 100 mg L^{-1} konsantrasyonunda giderim verimi %26.12 seviyesine azalmıştır. 5 g L^{-1} lik $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ sabit katalizörü miktarında 120 dakika sonokatalitik oksidasyon reaksiyonları sonucu MM boyarmaddesinin 5 mg L^{-1} konsantrasyonunda giderim verimi %95.05 seviyesinde iken, 7.5 mg L^{-1} de %89.09, 10 mg L^{-1} de %78.38, 20 mg L^{-1} de %65.82, 25 mg L^{-1} de %48.61, 50 mg L^{-1} de %42.02 ve MM boyarmaddesinin 100 mg L^{-1} konsantrasyonunda giderim verimi %32.90 seviyesine azalmıştır.

Sabit $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ katalizör miktarı için artan MM konsantrasyonu ile yoğunlaşma gradientinin artmasından dolayı, giderim veriminin azalmasının MM oksidasyonunu sağlayan reaktif oksitleyici türlerin yetersiz kalmasından kaynaklandığı söylenebilir. Ayrıca sabit katalizör miktarında sonokatalitik oksidasyon sonucu üretilen radikaller artan boyarmadde moleküllerine göre azdır. Bu durum düşük boyarmadde konsantrasyonlarında giderim veriminin yüksek olmasına neden olur. Bunun aksine yüksek boyarmadde konsantrasyonlarında tersi bir durum söz konusu olduğu için giderim verimi azalır (Gholami vd., 2019; Tizhoosh vd., 2020). MM derişimi yüksek olduğunda, $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ katalizörü yüzeyindeki artan MM molekülleri adsorpsiyonu, katalizör partiküllerinin akustik kaviteasyon tarafından geliştirilen enerjiyi absorbe etmesini engellenmesiyle açıklanabilir (Khataee vd., 2018; Nasiri vd., 2021).

Bu nedenden dolayı $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin oluşumu ve MM bozunma verimi düşürülür. Ayrıca, MM molekülleri, $\text{OH}^\bullet$ radikalleri ile reaksiyona girerek MM bozunması sırasında üretilen reaktif maddelerle rekabet eder ve bu durum giderim verimliliğinin azalması gibi potansiyel nedenlerle açıklanabilir (Khataee vd., 2015; Mahdavi vd., 2019). Bunlara ilaveten yüksek MM konsantrasyonunda adsorbe edilmiş MM boya molekülleri, $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ yüzeyindeki aktif alanları bloke ederek $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin minimum seviyede üretilmesine neden olabilir ve bu durum daha düşük MM giderim verimliliği ile sonuçlanır (Hassani vd., 2017; Kubo vd., 2007).

3.2.3. pH Etkisi

pH etkisi, sonokatalitik oksidasyon proseslerinin en önemli parametrelerinden birini oluşturur. Katalizör miktarının 5.0 g L^{-1} , başlangıç MM konsantrasyonunun 10 mg L^{-1} , ultrasonic gücün 300 W , sonokatalitik oksidasyon süresinin 120 dakika olduğu sabit parametre koşullarında pH (2-8) aralığında deneyler yapılmıştır (Şekil 17).

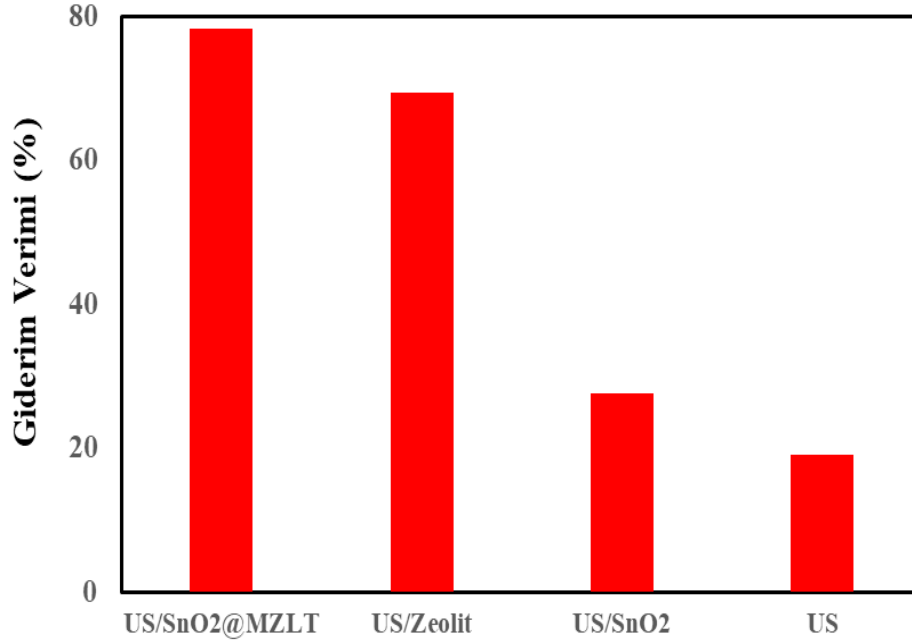


Şekil 17. MM'nin sonokatalitik oksidasyon prosesi ile bozunması üzerine pH etkisi (Başlangıç MM derişimi: 10 mg L^{-1} , Katalizör miktarı: 5.0 g L^{-1} , Ultrasonic güc: 300 W , Reaksiyon süresi: 120 dakika)

Grafikten anlaşılacağı üzere pH arttıkça MM giderim veriminin arttığı görülmüştür. pH' ın 2 olduğu asidik koşullarda MM'nin sonokatalitik oksidasyon prosesi sonucu $\text{SnO}_2\text{@M-ZLT}$ nanokatalizöründeki giderim verimi %68.03, zeolit kilindeki giderim verimi %60.30, SnO_2 katalizöründeki giderim verimi %8.22 ve yalnızca MM boyarmaddenin sonolitik oksidasyon giderim verimi %6.44 olarak giderim verimleri elde edilmiştir. pH' ın 8 olduğu koşullarda, MM'nin sonokatalitik oksidasyon prosesi sonucu $\text{SnO}_2\text{@M-ZLT}$ katalizöründeki giderim verimi %82.90, zeolit kilindeki giderim verimi %74.99, SnO_2 katalizöründeki giderim verimi %38.78 ve yalnızca MM boyarmaddenin sonolitik oksidasyon giderim verimi %25.35 olarak giderim verimleri elde edilmiştir. MM boyarmaddesinin asidik pH ve doğal pH koşullarında, $\text{SnO}_2\text{@M-ZLT}$ katalizöründeki giderim veriminin SnO_2 ve zeolit kiline göre yüksek olmasının nedeni, $\text{SnO}_2\text{@M-ZLT}$ katalizörünün daha geniş bir yüzey alanına sahip olduğunu ve SnO_2 partiküllerinin zeolit yüzeyine tutturulduğunun bir göstergesi olabilir (Khataee vd., 2018; Nasiri vd., 2021).

3.2.4. Farklı Katalizörlerin Boyarmadde Gideriminde Etkisi

SnO₂@M-ZLT, zeolit, SnO₂ gibi farklı katalizörlerin sonokatalitik oksidasyon prosesi ile MM'nin bozunma deneylerinde, katalizör miktarının 5.0 g L⁻¹, başlangıç MM konsantrasyonunun 10 mg L⁻¹, ultrasonic gücün 300 W, sonokatalitik reaksiyon süresinin 120 dakika ve MM'nin doğal pH koşullarında deneyler yapılmıştır (Şekil 18).



Şekil 18. Farklı katalizörlerin sonokatalitik oksidasyon prosesi ile MM'nin bozunma etkisi (Başlangıç MM derişimi: 10 mg L⁻¹, Katalizör miktarı: 5.0 g L⁻¹, Ultrasonic güç: 300 W, Reaksiyon süresi: 120 dakika)

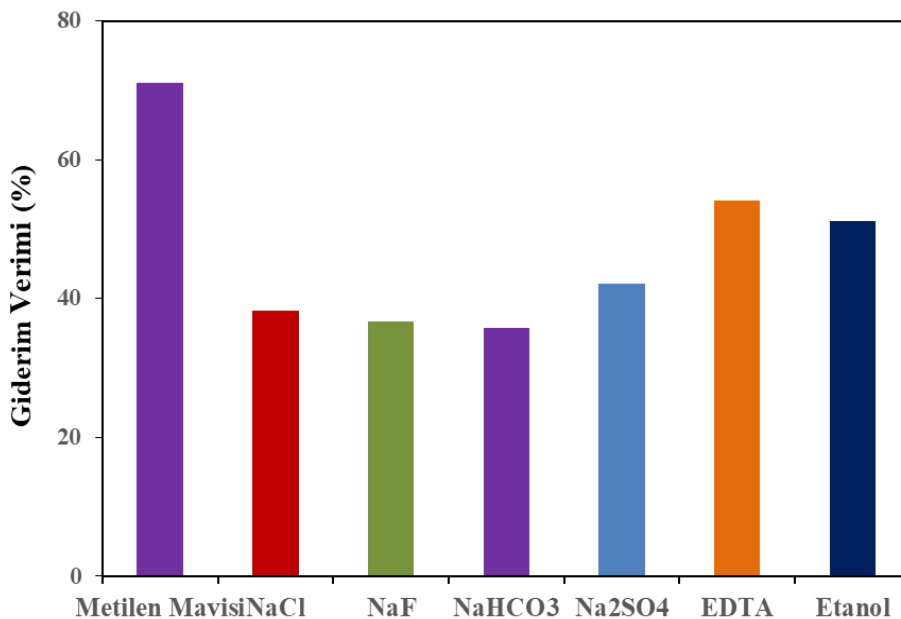
MM'nin doğal pH koşullarında ve 120 dakika sonokatalitik reaksiyon sonucunda, SnO₂@M-ZLT katalizöründeki giderim verimi %78.32, zeolit kilindeki giderim verimi %69.40, SnO₂ katalizöründeki giderim verimi %27.60 ve yalnızca MM'nin sonolitik oksidasyon giderim verimi %18.98 seviyesinde elde edilmiştir (Şekil 18). Farklı katalizörlerin sonokatalitik oksidasyon prosesi ile MM'nin gideriminde SnO₂@M-ZLT katalizöründeki giderim veriminin SnO₂ ve zeolit kiline göre yüksek olmasının nedeni, SnO₂@M-ZLT katalizörünün daha geniş bir yüzey alanına sahip olduğunu ve SnO₂ partiküllerinin zeolit tabakaları arasına tutturulduğunun bir göstergesi olabilir (Khataee vd., 2018; Nasiri vd., 2021). Ayrıca SnO₂@M-ZLT katalizörünün varlığında sonokatalitik bozunma verimliliği, benzer deney koşulları altında SnO₂ ve zeolit kilinden daha yüksektir. US/SnO₂@M-ZLT ve US/SnO₂ varlığında MM'nin bozunma verimliliği, SnO₂@M-ZLT katalizörünün SnO₂ katalizöründen daha yüksektir, bu durum kullanılan katalizörlerin ultrason ışınımının varlığında aktif radikal üretimi için etkili rolünü gösterir (Panahian ve Arsalani 2017; Zhang vd., 2018). Bilindiği gibi,

heterojen katalizörler daha fazla kavitasyon kabarcığı oluşumuna yol açarak H₂O moleküllerinin pirolizi yoluyla hidroksil radikallerinin oluşumunu artırır (Saharan vd., 2015).

SnO₂@M-ZLT katalizörünün SnO₂ ile karşılaştırıldığında MM'nin sonokatalitik bozunmadaki gelişmiş yeteneği, mevcut yüzey alanındaki artışa atfedilebilir (Gholami vd., 2019). Yalnızca sonolitik proses kullanılarak 120 dakika sonra yalnızca %18.98 bozunma verimliliği elde edildi. Doğrudan sonoliz işlemi sırasında hidroksil radikallerinin düşük üretim oranı, sonokatalitik işlemle karşılaştırıldığında verimliliğini sınırlar (Pang vd., 2020; Zhu vd., 2013). Sonokatalitik bozunma etkinliğinin artmasının ana nedeni, kavitasyon etkisinin artması ve bunun sonucunda hidroksil radikallerinin üretiminin artmasıdır (Tizhoosh vd., 2020).

3.2.5. İnorganik ve Organik Radikal Gidericilerin Etkisi

Organik ve inorganik radikal giderici türlerin sonokatalitik oksidasyon bozunma prosesi üzerindeki etkisini araştırmak için, inorganik radikal giderici olarak sülfat (SO₄²⁻), klorür (Cl⁻), florür (F⁻), bikarbonat (HCO₃⁻) anyonları ve organik radikal giderici olarak da EDTA ve etanol kullanılmıştır. Bu deney setinde, MM boyarmaddesinin başlangıç konsantrasyonu 10 mg L⁻¹, radikal giderici türlerin konsantrasyonu 10 mg L⁻¹, katalizör miktarı 5.0 g L⁻¹, ultrasonik gücün 300 W ve sonokatalitik reaksiyon süresinin 120 dakika olduğu sabit parametre koşullarında deneyler yapılmıştır (Şekil 19).



Şekil 19. MM'nin sonokatalitik oksidasyon prosesi ile bozunması üzerine radikal gidericilerin etkisi (MM konsantrasyonu: 10 mg L⁻¹, Radikal giderici konsantrasyonu: 10 mg L⁻¹, Katalizör miktarı: 5.0 g L⁻¹, Ultrasonik güç: 300 W, Reaksiyon süresi: 120 dakika).

120 dakika sonokatalitik reaksiyon süresi sonunda florür iyonlarının olduğu ortamda MM'nin giderim verimi %71.12'den %36.76'ya klorür iyonlarının olduğu ortamda giderim verimi %71.12'den %37.31'e azalmıştır. Bu sonuç, florür ve klorür iyonlarının SnO₂@M-ZLT katalizörü yüzeyindeki adsorpsiyonuna dayandırılabilir. SnO₂@M-ZLT katalizörü yüzeyine baskın bir şekilde adsorplanan klorür iyonları Eşitlik 40-42 ile reaksiyonların ilerlemesini sınırlandırarak hidroksil radikali (•OH) üretiminin azalmasına neden olur (Khataee vd., 2020). Bu sonuç MM'nin sonokatalitik oksidasyon prosesi ile gideriminde SnO₂@M-ZLT yüzeyinde boyarmadde moleküllerinin adsorpsiyonunun önemli bir basamak olduğunu ortaya koymaktadır. Klorür iyonlarının varlığında MM'nin giderim verimindeki azalma klorür iyonlarının aşağıdaki reaksiyonlar gereğince radikalleri giderme etkisine dayandırılabilir (Hassani vd., 2017).



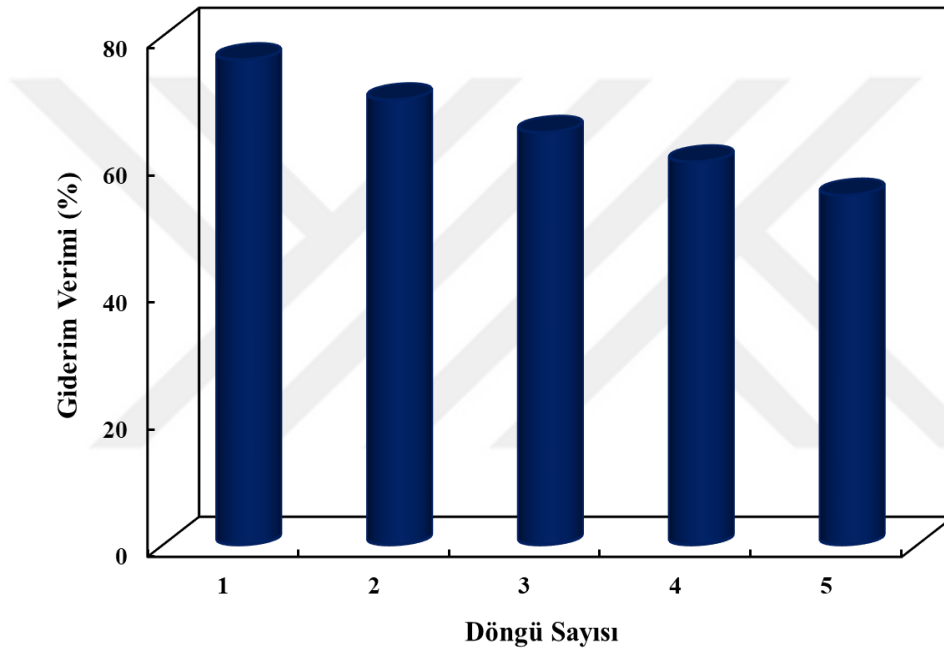
Sülfat iyonlarının olduğu ortamda MM'nin giderim verimi %71.12'den %42.11'e ve bikarbonat iyonlarının olduğu ortamda giderim verimi %35.81'e azalmıştır. Sülfat ve bikarbonat iyonları ortamda bulunduğu hidroksil radikalleri ile (•OH) reaksiyona girerek MM'nin giderim veriminin azalmasına neden olur (Khataee vd., 2013).

MM'nin sonokatalitik oksidasyon prosesinde organik radikal giderici olarak EDTA ve etanol kullanıldı. EDTA varlığında MM'nin giderim verimi %71.12'den %54.13'e ve etanol varlığında %51.09'a azalmıştır. EDTA ilavesi ile giderim verimliliğinde gözlemlenen azalma, EDTA moleküllerinin hidroksil radikalleri (•OH) üzerindeki saldırı kabiliyetine bağlanabilir, bu da hidroksil radikallerinin oluşumunda ve ardından giderim veriminde azalmaya neden olur (Fathinia ve Khataee, 2015). Organik ve inorganik radikal gidericiler içerisinde giderim veriminde en büyük azalmaya bikarbonat iyonları neden olmuştur. Bu sonuçlara dayanarak serbest radikal saldırısının, MM'nin sonokatalitik parçalanmasının baskın kontrol mekanizması olduğu sonucuna varılabilir (Eskandarloo vd., 2016). Sonokatalitik oksidasyon proseslerinde reaktif oksitleyici türler ortamda bulunabilecek diğer inorganik ve organik iyonların varlığından etkilenir ve bu iyonlar ortamdaki radikalleri etkileyerek ya onların radikalik

özelliklerini kaybettirerek veya daha az reaktif radikalik türlere dönüştürerek aktivitelerinin kaybolmasına yol açar (Chen vd., 2016).

3.2.6. Sonokatalitik Oksidasyon Prosesi ile MM Gideriminde SnO₂@M-ZLT Katalizörünün Tekrar Kullanılabilirliği

SnO₂@M-ZLT nanokatalizörünün tekrar kullanılabilirliğini test etmek için, MM konsantrasyonunun 10 mg L⁻¹, SnO₂@M-ZLT katalizör konsantrasyonunun 5.0 g L⁻¹, ultrasonik gücün 300 W, reaksiyon süresinin 120 dakika olduğu sabit parametre koşullarında 5 ardışık deney yapılmıştır (Şekil 20).



Şekil 20. SnO₂@M-ZLT katalizörün sonokatalitik oksidasyon prosesi ile tekrar kullanılabilirliği (Boyarmadde derişimi: 10 mg L⁻¹, Katalizör miktarı: 5.0 g L⁻¹, Ultrasonik güç: 300 W).

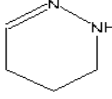
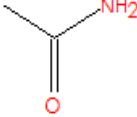
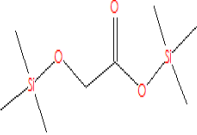
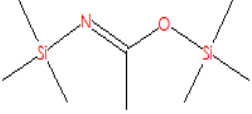
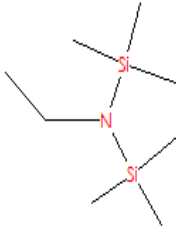
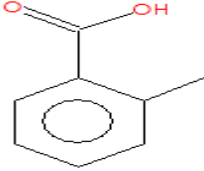
MM boyar maddesi ile yapılan 5 seri deneylerde SnO₂@M-ZLT katalizörünün iyi bir kimyasal stabiliteye sahip olduğu görülmüştür. MM boyarmaddesi ile yapılan SnO₂@M-ZLT katalizörünün tekrar kullanılabilirliği deneylerinde 5 ardışık çalışmada birinci ile beşinci tekrar numunelerinin boyarmadde giderim verimleri sırasıyla %76.24, %69.94, %64.82, %60.19 ve %54.95 olarak elde edilmiştir. Ek olarak, SnO₂@M-ZLT katalizörünün sudan geri dönüşümü, atık su arıtımı sırasında daha fazla kirliliğin önlenmesi için endüstriyel uygulamalar için önemli olduğu görülmüştür (Khataee vd., 2010).

3.2.7. Metilen Mavisinin Sonokatalitik Oksidasyon Prosesi Sonucu Oluşan Parçalanma Ürünleri

Deneysel çalışmalar sonucu optimum şartlarda MM'nin sonokatalitik oksidasyon prosesine tabi tutulmasıyla oluşan ara ürünler GC–MS analizi ile belirlenmiştir. Sonokatalitik oksidasyon işlemlerine tabi tutulan MM boyarmaddesinden 30 mL ayırma hunisine ilave edilmiştir. Ayırma hunisine alınan 30 mL' lik çözelti içerisine 15 mL dietileter ilave edilerek hızlı bir şekilde karıştırıldıktan sonra iki faz oluşmuştur. Alttaki faz (su fazı) tekrar ekstraksiyon yapılmak üzere ayrı bir behere alınmıştır. Üstteki fazda (organik faz) ayrı bir behere alınmıştır. Alttaki faz tekrar ayırma hunisine ilave edilip 15 mL dietileter ilave edilerek tekrar ekstraksiyon yapılması sağlanmıştır.

Alttaki faz tekrar ekstraksiyon yapılmak üzere ayrı bir behere alınmıştır ve üstteki faz biriktirilmiştir. Bu işlem aynı şekilde 3 defa tekrarlanmış ve üstte biriken fazlar 100 mL lik bir beherde biriktirildikten sonra beherin ağzı açık kalacak şekilde çeker ocakta 2-3 saat içerisinde dietileter 'in uçması sağlanmıştır. En sonunda beherde 3-4 mL kalana kadar beklenmiş ve 3-4 mL kaldıktan sonra beherde kalan numune cam vial içerisine aktarılmış ve 100 µL (mikrolitre) (mikro pipet kullanılarak) silan ajanı da ilave edildikten sonra cam vialin ağzı sıkıca kapatılıp karıştırılarak GC-MS analizi için kullanılmıştır. Optimum şartlarda sonokatalitik oksidasyon işlemlerine tabi tutulan MM boyarmaddesinin bozunması sonucu GC-MS analiz sonuçlarına göre tanımlanmış yan ürünleri verilmiştir (Tablo 5).

Tablo 5. Sonokatalitik oksidasyon prosesine tabi tutulan MM'nin 120 dakika reaksiyon süresinden sonra GC-MS analiz sonuçlarına göre tanımlanmış yan ürünler

No	Bileşik Adı	Kimyasal Yapısı	Alıkonma Süresi (dk)	Başlıca Fragmanlar
1	2,3,4,5-Tetrahydropyridazine		4.380	84.00 (%100), 28.00 (%85.55), 41.00 (%30.0)
2	Acetamide		8.031	59.00 (%99.0), 44.00 (% 89.0), 42.00 (%29.0)
3	Acetic acid, trimethylsilyl ester		12.717	73.00 (% 99,9), 147.00 (%81.4), 66.00 (%19.7), 45.00 (%17.8), 148.00(%13.3), 205.00 (%12.3), 177.00 (%9.4)
4	N-trimethylsilylacetamide		13.220	147.00 (%99.9), 75.00 (%68.0), 73.00 (%47.5), 116.00 (%28.6), 148.00 (%15.5), 45.00 (%12.9), 66.00 (%9.4)
5	Ethylbis(trimethylsilyl)amine		14.039	100.00 (%99.9), 174.00 (%83.8), 73.00 (%60.5), 59.00 (%32.3), 86.00 (%21.7), 45.00 (%17.3), 175.00 (%13.9), 101.00 (%10.1), 29.00 (% 9.7)
6	Benzoic acid, 2-methyl-, trimethylsilyl ester		30.562	118.00(%100),9 1.00 (%93), 90.00 %(76.0), 136.00 %(74.0)

4. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Bu tez çalışması kapsamında, sonokatalitik oksidasyon prosesinde katalizör olarak kullanmayı hedeflediğimiz $\text{SnO}_2\text{@M-ZLT}$ katalizörü ve SnO_2 sentezi aynı anda ve aynı ortam şartlarında SnO_2 partiküllerinin zeolit kili yüzeyine tutturulmasıyla elde edilmiştir. Sentezlediğimiz SnO_2 partikülleri ve $\text{SnO}_2\text{@M-ZLT}$ katalizörü, FT-IR, XRD, SEM/EDX, TEM, BET analitik teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. X-Ray floresans spektroskopisi ile hem zeolit hem de sentezlenen $\text{SnO}_2\text{@M-ZLT}$ nanokatalizörü'nün kimyasal bileşimi belirlenmiştir. Daha sonra sentezlediğimiz $\text{SnO}_2\text{@M-ZLT}$ katalizörü kullanılarak katyonik bir boyarmadde olan MM boyarmaddesinin sonokatalitik oksidasyon prosesleri ile giderimleri çalışılmıştır. Çalışma kapsamında $\text{SnO}_2\text{@M-ZLT}$ katalizörü ile yapılan sonokatalitik oksidasyon deneyleri aynı şartlarda farklı proseslerle de yapılarak prosesin etkinliği ve SnO_2 ile yapılarak katalizörün etkinliği bir başka deyişle immobilizasyon ile elde edilen $\text{SnO}_2\text{@M-ZLT}$ 'in sonokatalitik oksidasyon prosesinde başarılı bir şekilde kullanılacağı ortaya konulmuştur. Ayrıca sonokatalitik oksidasyon prosesi üzerine etki eden parametreler çalışılarak prosesin en etkili olacağı uygun şartlar belirlenmiştir.

Atıksulardan organik kirletici maddelerin giderilmesi için uygulanan pek çok yöntem olmakla birlikte sonokatalitik oksidasyon prosesleri ile giderim son yıllarda giderek önem kazanmıştır. İleri oksidasyon proseslerinde kullanılan katalizörlerden biri olan SnO_2 başka destek maddeleri ile etkileştirilerek pek çok yeni katalizör sentezlenmiş olup ileri oksidasyon proseslerinde kullanılmıştır. Ancak SnO_2 'in zeolit minerali yüzeyine tutturulması ile sentezlenen $\text{SnO}_2\text{@M-ZLT}$ nanokatalizörünün kullanılarak MM boyarmaddesinin sonokatalitik oksidasyon giderimleri ile ilgili çalışma literatüre bu anlamda yenilik katacağı düşünülmektedir. Bu nedenle bu çalışmada SnO_2 'in zeolit minerali üzerine tutturulması ile elde edilen $\text{SnO}_2\text{@M-ZLT}$ nanokatalizörünün sadece sonokatalitik oksidasyon prosesinde değil aynı zamanda diğer pek çok ileri oksidasyon proseslerinde organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkinlik gösterebileceği düşünülmektedir.

Tez çalışmasında elde edilen sonuçları özetlersek; XRF analizi sonuçlarından $\text{SnO}_2\text{@M-ZLT}$ 'in kimyasal bileşiminde SnO_2 'in %46.73 oranında bulunması SnO_2 'in zeolit (ZLT)'in yüzeyine başarılı bir şekilde tutturulduğunu göstermektedir. XRD, FT-IR, SEM/EDX, TEM gibi analiz tekniklerinden $\text{SnO}_2\text{@M-ZLT}$ 'in başarılı bir şekilde sentezlendiği anlaşılmış, uygulanan yöntemin $\text{SnO}_2\text{@M-ZLT}$ nanokatalizörünün

sentezinde uygun metot olduğu görölmüştür. $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ 'in SEM ve TEM görüntülerinde SnO_2 nanopartiküllerinin zeolit yüzeyine tutturulduğu görölmüştür. BET analizi ve BJH eğrisinden elde edilen sonuçlardan $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ 'in yüzey alanının zeolit ve SnO_2 'e göre arttığı ve por boyut dağılımının değiştiğı anlaşılmıştır. Bu çalışmada zeolit, SnO_2 ve $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ 'in MM boyarmaddesinin gideriminde sonokatalitik oksidasyon prosesine etki eden parametreler incelenmiştir. $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ katalizörü kullanılarak MM boyarmaddesinin giderimi üzerine, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, katalizör miktarı konsantrasyonu, farklı katalizörlerin sonokatalitik oksidasyon prosesi ile boyarmadde giderim etkisi, pH etkisi, inorganik ve organik radikal gidericilerin etkisi, $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ nanokatalizörünün sonokatalitik olarak tekrar kullanılabilirliği gibi parametreler araştırılmıştır.

$\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ nanokatalizörünün 10 g L^{-1} ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun 10 mg L^{-1} olduğu deney şartlarında 120 dakika sonokatalitik oksidasyon reaksiyonu sonucu MM'nin en yüksek giderim verimi %97.40 seviyesinde gerçekleşmiştir. Sabit başlangıç MM konsantrasyonunda katalizör miktarı arttıkça MM boyarmaddesinin giderim verimlerinin arttığı görölmüştür. $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ 'in 5.0 g L^{-1} olduğu sabit katalizör miktarında farklı MM konsantrasyonlarında en yüksek giderim verimi 5 mg L^{-1} 'de %95.05 seviyesinde gerçekleşmiştir. Sabit katalizör miktarında MM konsantrasyonu arttıkça giderim verimlerinin azaldığı görölmüştür.

Zeolit minerali, SnO_2 ve $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ katalizörleri ile boyarmaddelerin gideriminde pH etkisi incelenmiştir. Başlangıç MM konsantrasyonu ve $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ katalizör miktarının sabit, sonokatalitik reaksiyon süresinin 120 dakika olduğu deneysel şartlarda MM boyarmaddesinin sonokatalitik gideriminde pH arttıkça giderim veriminin arttığı ve pH 8'de %82.90 seviyesinde en yüksek giderim verimine ulaşıldığı görölmüştür. $\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$ nanokatalizörünün kullanılarak MM'nin doğal pH'nda yapılan sonokatalitik oksidasyon reaksiyonlarında MM'nin giderim verimi %78.32 olarak elde edilmiştir.

MM boyarmaddesinin sonokatalitik oksidasyon ($\text{US}/\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$) prosesi üzerine radikal gidericilerin etkisi incelenmiş inorganik radikal giderici olarak sülfat (SO_4^{2-}), klorür (Cl^-), florür (F^-), bikarbonat (HCO_3^-) anyonları ve organik radikal giderici olarak da EDTA ve etanol kullanılmıştır. MM'nin sonokatalitik oksidasyonunda ($\text{US}/\text{SnO}_2@\text{M-ZLT}$) en düşük giderim verimi %35.81 seviyesinde inorganik radikal giderici olan bikarbonat anyonlarında ve %51.09 seviyesinde organik radikal giderici olan etanol molekülünde görölmüştür.

MM konsantrasyonunun 10 mg L^{-1} , katalizör miktarının 5.0 g L^{-1} olduğu sabit deney koşullarında, $\text{SnO}_2\text{@M-ZLT}$ nanokatalizörünün tekrar kullanılabilirliği için 5 ardışık deney yapılmıştır. 5 ardışık deney sonucu katalizörün performansındaki değişim MM boyarmaddesinde %76.24'den %54.95 seviyesine azaldığı görölmüştür. Elde edilen bütün sonuçlar değerlendirildiğinde $\text{SnO}_2\text{@M-ZLT}$ nanokatalizörünün MM boyarmaddesinin sulardan ve atık sulardan gideriminde etkili katalizör olarak kullanılabileceği görölmektedir.



KAYNAKÇA

- Agus, E., Wibowo, P., Aji, N. R. ve Widiarti, N. (2017). Synthesis of TiO₂/Chitosan Photocatalyst TiO₂/Bentonite and Adsorption of Zeolite to Purify Unnes's Water Reservoir. *International Journal of Chemtech Research*, 10(2), 62-69.
- Ahmad, M., Ahmed, E., Hong, Z., Ahmed, W., Elhissi, A. ve Khalid, N. (2014). Photocatalytic, Sonocatalytic and Sonophotocatalytic Degradation of Rhodamine B Using ZnO/CNTs Composites Photocatalysts. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21, 761-773.
- Ahmadpour, J. ve Taghizadeh, M. (2015). Catalytic conversion of methanol to propylene over high-silica mesoporous ZSM-5 zeolites prepared by different combinations of mesogenous templates. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 23, 184-194.
- Ajoudanian, N. ve Nezamzadeh-Ejhieh, A. (2015). Enhanced Photocatalytic Activity of Nickel Oxide Supported on Clinoptilolite Nanoparticles for the Photodegradation of Aqueous Cephalexin. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 36, 162-169.
- Akdağ Anıt, C. (2016). TiO₂ bazlı gözenekli mikrokürelerin yeni fotokatalitik proses uygulamaları. *Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanoteknoloji ve Nanotıp Ana Bilimdalı, Ankara.*
- Akın, B. (2019). Azo boyaların bozunmasında ultrases ve operasyonel parametrelerin etkisinin incelenmesi. *İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.*
- Aksu, Z. ve Balibek, E. (2010). Effect of salinity on metal-complex dye biosorption by *Rhizopus arrhizus*. *Journal of Environmental Management*, 91, 1546-1555.
- Alaf, M. (2007). Kalay (Sn) ve kalayoksit (SnO₂) ince filmlerinin üretimi ve karakterizasyonu. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya.*
- Aldhayan, D. M., (2018). Zeolite-Templated NiO Nanostructure for Methanol Oxidation Reaction. *Oriental Journal of Chemistry*, 34(5), 2597-2602.
- Alfaya, E., Iglesias, O., Pazos, M. ve Sanroman, M. A. (2015). Environmental application of an industrial waste as catalyst for the electro-Fenton-like treatment of organic pollutants. *RSC Advances*, 5(19), 14416-14424.

- Alpat, S. K., Özbayrak, Ö., Alpat, Ş. ve Akçay, H. (2008). The adsorption kinetics and removal of cationic dye, Toluidine Blue O from aqueous solution with Turkish zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 151(1), 213-220.
- Alver, A. (2017). *Katalitik ozonlama işlemi ile sulardan dezenfeksiyon yan ürünleri öncülleri gideriminin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aksaray.*
- Ameta, R., Solanki, M. S., Benjamin, S. ve Ameta, S. C., (2018). Chapter 6 - Photocatalysis. In: Ameta S., Ameta, K., Editors, *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, Academic Press.
- Amor, C., De Torres-Socias, E., Peres, J. A., Maldonado, M. I., Oller, I., Malato, S., ve Lucas, M. S. (2015). Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton processes. *Journal of Hazardous Materials*, 286, 261-268.
- Anindika, G. R., Kusumawati, Y., Prasetyoko, D., Widayatno, W.B. ve Hamid, A. (2020). Decolourization of Methylene Blue by NiO/ZSM-5 Photocatalyst Under UV-LED Irradiation, *AIP Conference Proceedings*, 2237, 020052; <https://doi.org/10.1063/5.0005268>.
- Arabpour, N. ve Nezamzadeh-Ejhieh, A. (2016). Photodegradation of Cotrimaxazole by Clinoptilolite-Supported Nickel Oxide. *Process Safety and Environmental Protection*, 102, 431-440.
- Argun, A.Y. (2012). *Reaktif Mavi 114 Boyasının Fenton Prosesi ile Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aksaray.*
- Armağan, B., Turan, M. ve Çelik, M. S. (2004). Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite. *Desalination*, 170, 33-39.
- Armaroli, T., Simon, L. J., Digne, M., Montanari, T., Bevilacqua, M., Valtchev, V., Patarin, J. ve Busca, G. (2006). Effects of crystal size and Si/Al ratio on the surface properties of H-ZSM-5 zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 306, 78-84.
- Asiedu, A. ve Kumar, S. (2019). Kinetics and Optimization of Catalytic Transfer Hydrogenation of WCO Using 2-propanol as H-donor over NiOx-MoOx-CoOx/Zeolite, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(35), 15787-15802.
- Aytaç, E. (2011). *Elektrokoagülasyon Yöntemi Kullanılarak Tekstil Atıksularının Arıtımı. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir.*

- Baghbanian, S. M. (2014). Synthesis, Characterization, and Application of Cu₂O and NiO Nanoparticles Supported on Natural Nanozeolite Clinoptilolite as a Heterogeneous Catalyst for the Synthesis of Pyrano[3,2-b] pyrans and Pyrano[3,2-c] pyridines. *RSC Advances*, 4, 59397-59404.
- Balcı, B. (2007). *Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Sürekli ve Kesikli Sistemlerde Ağaç Kabuğu (Eucalyptus camaldulensis) Kullanılarak Adsorpsiyon ile Giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Adana.*
- Baybaş, D. ve Ulusoy, U. (2011). Polyacrylamide-clinoptilolite/Y-zeolite composites: Characterization and adsorptive features for terbium. *Journal of Hazardous Materials*, 187(1-3), 241-249.
- Begum, S. ve Ahmaruzzaman, M. (2018). Green Synthesis of SnO₂ Nanoparticles loaded on Activated Carbon and its Application as Photocatalyst in the Degradation of Alizarin Red S Dye. *Materials Today: Proceedings*, 5(1), 2314-2320.
- Bhagwat, A., Sawant, S., Ankamwar, B. ve Mahajan, C. (2015). Synthesis of nanostructured tin oxide (SnO₂) powders and thin films by sol-gel method. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 7, 04037.
- Bing, J., Hu, C., Nie, Y., Yang, M. ve Qu, J. (2015). Mechanism of catalytic ozonation in Fe₂O₃/Al₂O₃@SBA-15 aqueous suspension for destruction of ibuprofen. *Environmental Science and Technology*, 49, 1690-1697.
- Burakov, A. E., Galunin, E. V. Burakova, İ. V. Kucherovala, A. E. Agarwal, S. Tkachev, A. G. ve Gupta, V. K. (2018). Adsorption of Heavy Metals on Conventional and Nanostructured Materials for Wastewater Treatment Purposes: A Review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148, 702-712.
- Cao, Y., Xing, Z., Hu, M., Li, Z., Wu, X., Zhao, T., Xiu, Z., Yang, S. ve Zhou, W. (2017). Mesoporous black N-TiO₂-x hollow spheres as efficient visible-light-driven photocatalysts. *Journal of Catalysis*, 356, 246-254.
- Carbajo, M., Beltran, F. J., Gimeno, O., Acedo, B., Rivas, F. J. (2007). Ozonation of phenolic wastewaters in the presence of a perovskite type catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 74, 203-210.
- Cardoso, A. M., Horn, M. B., Ferret, L. S., Azevedo, C. M. N. ve Pires, M. (2015). Integrated synthesis of zeolites 4A and Na-P1 using coal fly ash for application in the formulation of detergents and swine wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 287, 69-77.

- Chacko, J. ve Subramaniam, K. (2011). Enzymatic Degradation of Azo Dyes: a review. *International Journal of Environmental Sciences*, 6, 1250-1260.
- Charkhia, A., Kazemeinia, M., Ahmadib, S. J. ve Kazemian H. (2012). Fabrication of granulated NaY zeolite nanoparticles using a new method and study the adsorption properties. *Powder Technology*, 231, 1-6.
- Cheah, W., Hosseini, S., Khan, M. A., Chuah, T. G. ve Choong, T. S. Y. (2013). Acid modified carbon coated monolith for methyl orange adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 215, 747-754.
- Chen, X., Dai, J., Shi, G., Li, L., Wang, G. ve Yang, H. (2016). Sonocatalytic degradation of Rhodamine B catalyzed by β - Bi_2O_3 particles under ultrasonic irradiation. *Ultrasonics sonochemistry*, 29, 172-177.
- Cheng, S., Wei, L., Zhao, X., Julson, J. ve Kadis, E. (2017). Converting Alkali Lignin to Biofuels over NiO/HZSM-5 Catalysts Using a Two-Stage Reactor. *Chemical Engineering & Technology*, 40(6), 1069-1077.
- Cherifi, Y., Addad, A., Vezin, H., Barras, A., Ouddane, B., Chaouchi, A., Szunerits, S. ve Boukherroub, R. (2019). PMS Activation using Reduced Graphene Oxide Under Sonication: Efficient Metal-free Catalytic System for the Degradation of Rhodamine B, Bisphenol A, and Tetracycline, *Ultrasonics sonochemistry*, 52, 164-175.
- Çakır, T. (2019). *Fotokatalitik prosesler ile sulu çözeltilerden 6 değerlikli krom giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.*
- Çakıroğlu, E. (2011). *Titanyum dioksit esaslı (TiO_2) fotokatalizör kullanılarak toksik madde içeren atık suların detoksifikasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.*
- Dalkılınç, M. (2015). *Düşük Maliyetli Biosorbent İle Sabit Yataklı Kolonda Reaktif Blue 21 ve Reaktif Red 250 Boyar Maddelerin Giderimi ve Atılım Eğrilerinin Modellenmesi. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum.*
- Dastborhan, M., Khataee, A., Arefi-Oskoui, S. ve Yoon, Y. (2022). Synthesis of flower-like MoS_2 /CNTs nanocomposite as an efficient catalyst for the sonocatalytic degradation of hydroxychloroquine. *Ultrasonics Sonochemistry*, 87, 106058.
- Dedeakayoğulları, H. ve Önal, A. E. (2009). Çevre-İnsan Sağlığı İlişkisi Açısından Su ve Su Analizinin Önemi. *İstanbul Tıp Fakültesi Dergisi*, 72,65-70.

- Dehghani, M. H., Dehghan, A. ve Najafpoor, A. (2017). Removing Reactive Red 120 and 196 using chitosan/zeolite composite from aqueous solutions: Kinetics, isotherms and process optimization. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 51, 185-195.
- Dehkordi, A. B. and Badiei, A. (2022). Insight into the activity of TiO₂@ nitrogen-doped hollow carbon spheres supported on g-C₃N₄ for robust photocatalytic performance. *Chemosphere*, 288, 132392.
- Demiral, N. (2008). *Pamuklu Tekstil Endüstri Atıksularının Membran Teknolojisi İle Geri Kazanımı*, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli.
- Deng, J., Feng, S. F., Ma, X., Wang, H., Ni, Y., Lu, Y., Zhang, T. ve Li, J. (2016). Heterogeneous degradation of Orange II with PMS activated by ordered mesoporous MnFe₂O₄. *Separation and Purification Technology*, 167, 181-189.
- Deng, Y. ve Zhao, R. (2015). Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Water Pollution*, 1, 167-176
- Derikvandi, H. ve Nezamzadeh-Ejhi, A. (2017). Synergistic Effect of p-n Heterojunction, Supporting and Zeolite Nanoparticles in Enhanced Photocatalytic Activity of NiO and SnO₂. *Journal of Colloid and Interface Science*, 490, 314-327.
- Deveci, İ. (2015). *Tekstil atık sularında bulunan boyar maddelerin sonokatalitik giderimi için SiO₂ nanopartikül temelli kataliz sistemlerinin geliştirilmesi*, Doktora Tezi, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla.
- Diallo, A., Kaviyarasu, K., Ndiaye, S., Mothudi, B. M., Ishaq, A., Rajendran, V. ve Maaza, M. (2018). Structural, optical and photocatalytic applications of biosynthesized NiO nanocrystals. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 11(2), 166-175.
- Diehl, L. O., Gatiboni, T. L., Mello, P. A., Muller, E. I., Duarte, F. A. ve Flores, E. M. M. (2018). Ultrasound-Assisted Extraction of Rare-earth Elements from Carbonatite Rocks. *Ultrasonics Sonochemistry*, 40, 24-29.
- Doğan, G. (2017). *Doğal Adsorbentler Kullanılarak Katyonik ve Anyonik Boyarmaddelerin Atıksulardan Gideriminin İncelenmesi*. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Samsun.
- Doğan, M., Özdemir, Y. ve Alkan, M. (2007). Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. *Dyes and Pigments*, 75, 701-713.

- Domashevskaya, S. V., Ryabtsev, Y. A., Yurakov, O. A. ve Kashkar, V. M. (2007). SnOx obtaining by thermal oxidation of nanoscale tin films in the air and its characterization. *Thin Solid Films*, 515, 6350-6355.
- Domingues, E., Gomes, J., Quina, M. J., Quinta-Ferreira, R. M. ve Martins, R. C. (2018). Detoxification of olive mill wastewaters by Fenton's process. *Catalysts*, 8(12), 662.
- Dou, B., Dupont, V., Pan, W. ve Chen, B., (2011). Removal of Aqueous Toxic Hg(II) by Synthesized TiO₂ Nanoparticles and TiO₂/montmorillonite. *Chemical Engineering Journal*, 166, 631-638.
- Dragan, E. ve Dinu, M. (2015). Progress in polysaccharide/zeolites and polysaccharide hydrogel composite sorbents and their applications in removal of heavy metal ions and dyes. *Current Green Chemistry*, 2, 342-353.
- Dudziak, M. ve Burdzik, E. (2016). Oxidation of bisphenol A from simulated and real urban wastewater effluents by UV, O₃ and UV/O₃. *Desalination and Water Treatment*, 57(3), 1075-1083.
- Ebadi Amooghin, A., Omidkhah, M., Sanaeepur, H. ve Kargari, A. (2016). Preparation and characterization of Ag⁺ ion-exchanged zeolite-Matrimid®5218 mixed matrix membrane for CO₂/CH₄ separation. *Journal of Energy Chemistry*, 25, 450-462.
- Ekinci, B. (2011). *Farklı Tip Zeolitlerle Dolgulu Membranlar Hazırlanması ve Pervaporasyon Çalışmaları. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.*
- Elango, G., Kumaran, S. M., Kumar, S. S., Muthuraja, S. ve Roopan, S. M. (2015). Green synthesis of SnO₂ nanoparticles and its photocatalytic activity of phenolsulfonphthalein dye. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 145, 176-180.
- Erdem, Ö. ve Cihangir, N. (2019). Color Removal of Some Textile Dyes from Aqueous Solutions Using *Trametes versicolor*. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, 4, 499-507.
- Erkurt, E. (2008). *Aktif karbon Adsorpsiyonu İle Boyar Madde Giderimi. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir.*
- Ertugay, N. ve Acar, F. N. (2017). Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 1158-1163.

- Esen, B., (2011). *Hidrotermal yöntemle sentezlenen nano metal oksitlerin fotokatalitik özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.*
- Eskandarloo, H., Badiei, A., Behnajady, M. A. ve Ziarani, G. M. (2016). Ultrasonic-assisted degradation of phenazopyridine with a combination of Sm-doped ZnO nanoparticles and inorganic oxidants. *Ultrasonics sonochemistry*, 28, 169-177.
- Esteves, B. M., Rodrigues, C. S., Boaventura, R. A., Maldonado-Hodar, F. J. ve Madeira, L. M. (2016). Coupling of acrylic dyeing wastewater treatment by heterogeneous Fenton oxidation in a continuous stirred tank reactor with biological degradation in a sequential batch reactor. *Journal of Environmental Management*, 166, 193-203.
- Fathinia, M. ve Khataee, A. (2015). Photocatalytic ozonation of phenazopyridine using TiO₂ nanoparticles coated on ceramic plates: mechanistic studies, degradation intermediates and ecotoxicological assessments. *Applied Catalysis A: General*, 491, 136-154.
- Fakı, A. (2007). *Reaktif tekstil boyarmaddelerinin zeolit kolonda adsorpsiyon yolu ile giderilmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.*
- Gamaralalage, D., Sawai, O., ve Nunoura, T. (2019). Degradation behavior of palm oil mill effluent in Fenton oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 364, 791-799.
- Gao, Y., Zheng, B., Wu, G., Ma, F. ve Liu, C. (2016). Effect of the Si/Al ratio on the performance of hierarchical ZSM-5 zeolites for methanol aromatization. *RSC Advances*, 6, 83581-83588.
- Ghanavati, L., Hekmati, A. H., Rashidi, A. ve Shafiekhani, A. (2020). Application of electrospun polyamide-6/modified zeolite nanofibrous composite to remove acid blue 74 dye from textile dyeing wastewater. *Journal of the Textile Institute*, 1-13, <https://doi.org/10.1080/00405000.2020.1840691>.
- Gholami, P., Dinpazhoh, L., Khataee, A. ve Orooji, Y. (2019). Sonocatalytic Activity of Biochar-Supported ZnO Nanorods in Degradation of Gemifloxacin: Synergy Study, Effect of Parameters and Phytotoxicity Evaluation, *Ultrasonics Sonochemistry*, 55, 44-56.
- Gholami, P., Khataee, A., Vahid, B., Karimi, A., Golizadeh, M. ve Ritala, M. (2020). Sonophotocatalytic Degradation of Sulfadiazine by Integration of Microfibrillated Carboxymethyl Cellulose with Zn-Cu-Mg Mixed Metal Hydroxide/g-C₃N₄ Composite. *Separation and Purification Technology*, 245, 116866.

- Ghosh, T., Ullah, K., Nikam, V., Park, C. Y., Meng, Z. D. ve Oh, W. (2013). The Characteristic Study and Sonocatalytic Performance of CdSe-Graphene as Catalyst in the Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution under Dark Conditions, *Ultrasonics Sonochemistry*, 20, 768-776.
- Giefers, H. ve Porsch, T. F. (2005). Thermal disproportionation of SnO under high pressure. *Solid State Ionics*, 176, 1327-1332.
- Gogate, P. R. ve Pandit, A. B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, 8(3-4), 553-597.
- Gomes, J., Domingues, E., Gmurek, M., Quinta-Ferreira, R. M. ve Martins, R. C. (2020). Advanced Oxidation Processes for Recalcitrant Compounds Removal Comparison with Biofiltration by *Corbicula Fluminea*. *Energy Reports*, 6, 666-671.
- Gomez, V., Larrenchi, M. S. ve Callao, M. P. (2007). Kinetik and Adsorption Study of Acid Dye Removal Using Activated Carbon. *Chemosphere*, 69, 1151-1158.
- Grassi, P., Drumm, F. C., Georgin, J., Franco, D. S. P., Foletto, E. L., Dotto, G. L. ve Jahn, S. L. (2020). Water treatment plant sludge as iron source to catalyze a heterogeneous photo-Fenton reaction. *Environmental Technology & Innovation*, 17, 100544.
- Guo, W. Q., Wu, Y. Y. ve Du, J. S. (2017). Advanced oxidation processes for antibiotics removal in aqueous environment. *Advances in Engineering Research*, 115, 668-671.
- Guvenc, E. ve Ahunbay, M. G. (2012). Adsorption of methyl tertiary butyl ether and trichloroethylene in MFI-type zeolites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116, 21836-21843.
- Hamadianian, M., Rostami, M. ve Jabbari, V. (2017). Graphene-supported C–N–S tridoped TiO₂ photo-catalyst with improved band gap and charge transfer properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28, 15637-15646.
- Hashimoto, S. (2003). Zeolite photochemistry: impact of zeolites on photochemistry and feedback from photochemistry to zeolite science. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4, 19-49.
- Hassani, A., Khataee, A., Karaca, S., Karaca, C. ve Gholami, P. (2017). Sonocatalytic degradation of ciprofloxacin using synthesized TiO₂ nanoparticles on montmorillonite. *Ultrasonics Sonochemistry*, 35, 251-262.

- Holkar, C. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V., Mahamuni, N. M. ve Pandit, A. B. (2016). A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *Journal of Environmental Management*, 182, 351-366.
- Huang, W. J., Fang, G. C. ve Wang, C. C. (2005). A nanometer-ZnO catalyst to enhance the ozonation of 2,4,6-trichlorophenol in water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 260, 45-51.
- Huang, K. L., Wei, K. C., Chen, M. H. ve Ma, C. Y. (2018). Removal of Organic and Ammonium Nitrogen Pollutants in Swine Wastewater Using Electrochemical Advanced Oxidation, *International Journal of Electrochemical Science*, 13, 11418-11431.
- Hussain, I., Jalil, A. A., Hassan, N. S., Hambali, H. U. ve Jusoh, N. W. C. (2020). Fabrication and characterization of highly active fibrous silica-mordenite (FS@SiO₂-MOR) cockscomb shaped catalyst for enhanced CO₂ methanation. *Chemical Engineering Science*, 228, 115978.
- Iazdani, F. ve Nezamzadeh-Ejhieh, A. (2021). Photocatalytic Kinetics of 2,4-Dichloroaniline Degradation by NiO-Clinoptilolite Nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 250, 119228.
- Ikehata, K., El-Din, M. G. ve Snyder, S. A. (2008). Ozonation and advanced oxidation treatment of emerging organic pollutants in water and wastewater. *Science and Engineering*, 30, 21-26.
- Isari, A. A., Mehregan, M., Mehregan, S., Hayati, F., Rezaei Kalantary, R. ve Kakavandi, B. (2020). Sono-Photocatalytic Degradation of Tetracycline and Pharmaceutical Wastewater Using WO₃/CNT Heterojunction Nanocomposite Under US and Visible Light Irradiations: A Novel Hybrid System. *Journal of Hazardous Materials*, 390, 122050.
- Jain, B., Singh, A. K., Kim, H., Lichtfouse, E. ve Sharma, V. K. (2018). Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes. *Environmental Chemistry Letters*, 16, 947-967.
- Jin, L., Fang, Y. ve Hu, H. (2006). Selective synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene by methylation of 2-methylnaphthalene with methanol on Zr/(Al)ZSM-5. *Catalysis Communications*, 7, 255-259.
- Jorfi, S., Pourfadakari, S. ve Kakavandi, B. (2018). A New Approach in Sono-Photocatalytic Degradation of Recalcitrant Textile Wastewater Using MgO@Zeolite Nanostructure Under UVA Irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 343, 95-107.

- Jun, B. M., Kim, Y., Yoon, Y., Yea, Y. ve Park, C. M. (2020). Enhanced Sonocatalytic Degradation of Recalcitrant Organic Contaminants Using a Magnetically Recoverable Ag/Fe-Loaded Activated Biochar Composite. *Ceramics International*, 46(14), 22521-22531.
- Jyothi, K. P., Yesodharan, S. ve Yesodharan, E. P. (2018). Contaminant Salts as Enhancers of Sonocatalytic Degradation of Organic Water Pollutants: Effect of Concentration, Reaction Time and Adsorption on the Efficiency of Enhancement and the Fate of Concurrently Formed H₂O₂. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 3574-3589.
- Kabadayı, O. (2018). *Kitosan Kaplı Zeolit İle Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Giderimi*, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya.
- Kameshima, Y., Koike, T., Isobe, T., Nakajima, A. ve Okada, K. (2009). Effect of the SiO₂/TiO₂ Ratio on the Solid Acidity of SiO₂-TiO₂/Montmorillonite Composites. *Materials Research Bulletin*, 44, 1906-1909.
- Karaca, H. (2007). *Tekstil Boyarmaddelerinin Mikrobiyal Renk Giderimi*. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Karaca, M., Kıranşan, M., Karaca, S., Khataee, A. R. ve Karimi, A. (2016). Sonocatalytic Removal of Naproxen by Synthesized Zinc Oxide Nanoparticles on Montmorillonite. *Ultrasonics Sonochemistry*, 31, 250-256.
- Karaoğlu, M. H., Doğan, M. ve Alkan, M. (2009). Removal of cationic dyes by kaolinite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 122(1-3), 20-27.
- Karataş, M. (2008). *Tekstil Boyalı Atıksuların Biyolojik Arıtımı*. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Konya.
- Karşlıoğlu, R. (2007). *Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemiyle SnO₂ Kaplamaların Üretilmesi*. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya.
- Kayalıoğlu, A. C. (2016). *Opaklaştırıcı ve Matlaştırıcı Metal Oksitlerin Şamotlu Çamurun Bünye Özelliklerine Etkilerinin Araştırılması*. Anadolu Üniversitesi, Güzel Sanatlar Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir.
- Khataee, A. R., Fathinia, M., Hanifehpour, Y. ve Joo, S. W. (2013). Kinetics and mechanism of enhanced photocatalytic activity under visible light using synthesized PrxCd1-xSe nanoparticles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 13357-13369.

- Khataee, A., Fazli, A., Zakeri, F. ve Joo, S. W. (2020). Synthesis of a high-performance Z-scheme 2D/2D $\text{WO}_3@ \text{CoFe-LDH}$ nanocomposite for the synchronic degradation of the mixture azo dyes by sonocatalytic ozonation process. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 89, 301-315.
- Khataee, A., Gholami, P., Kalderis, D., Pachatouridou, E. ve Konsolakis, M. (2018). Preparation of Novel CeO_2 -Biochar Nanocomposite for Sonocatalytic Degradation of a Textile Dye. *Ultrasonics Sonochemistry*, 41, 503-513.
- Khataee, A., Kalderis, D., Motlagh, P. Y., Binas, V., Stefa S. ve Konsolakis, M. (2021). Synthesis of Copper (I, II) Oxides/Hydrochar Nanocomposites for the Efficient Sonocatalytic Degradation of Organic Contaminants. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 95, 73-82.
- Khataee, A., Karimi, A., Arefi-Oskoui, S., Soltani, R. D. C., Hanifehpour, Y., Soltani, B. ve Joo, S. W. (2015). Sonochemical Synthesis of Pr-Doped ZnO Nanoparticles for Sonocatalytic Degradation of Acid Red 17, *Ultrasonics Sonochemistry*, 22, 371-381.
- Khataee, A. R. ve Kasiri, M. B. (2010). Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 328(1-2), 8-26.
- Khataee, A., Kayan, B., Gholami, P., Kalderis, D. ve Akay, S. (2017a). Sonocatalytic Degradation of an Anthraquinone Dye Using TiO_2 -biochar Nanocomposite. *Ultrasonics Sonochemistry*, 39, 120-128.
- Khataee, A., Kayan, B., Gholami, P., Kalderis, D., Akay, S. ve Dinpazhoh, L. (2017b). Sonocatalytic Degradation of Reactive Yellow 39 Using Synthesized ZrO_2 Nanoparticles on Biochar. *Ultrasonics Sonochemistry*, 39, 540-549.
- Kim, J., Park, B., Son, Y. ve Khim, J. (2018). Peat Moss-Derived Biochar for Sonocatalytic Applications. *Ultrasonics Sonochemistry*, 42, 26-30.
- Kim, T. H., Park, C., Yang, J. ve Kim, S. (2004). Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 112(1-2), 95-103.
- Kim, K., Qiu, P., Cui, M. ve Khim, J. (2016). Development and application of Fe_3O_4 -Pd nanospheres as catalyst for electrochemical-heterogeneous Fenton process. *Chemical Engineering Journal*, 284, 1165-1173.
- Kırarşan, M. (2015). *ZnO/montmorillonit nanokompozitin sentezi ve bazı organik kirleticilerin fotokatalitik-ozonlama prosesi ile gideriminde kullanım etkinliğinin*

incelenmesi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

- Kıranşan, M., Khataee, A. R., Karaca, S. ve Sheydaei, M. (2015). Artificial Neural Network Modeling of Photocatalytic Removal of a Disperse Dye Using Synthesized of ZnO Nanoparticles on Montmorillonite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 140, 465-473.
- Kocaer, F. O. ve Alkan. F. (2002). Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri. *Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 1(7), 47-55.
- Konicki, W., Sibera, D. ve Narkiewicz, U. (2018). Adsorptive removal of cationic dye from aqueous solutions by ZnO/ZnMn₂O₄ nanocomposite. *Separation Science and Technology*, 53(9), 1295-1306.
- Koyuncu, M. (2009). Adsorption properties of basic dyes (maxilon red GRL and maxilon yellow GRL) onto bentonite. *Asian Journal of Chemistry*, 21(7), 5458-5464.
- Köleoğlu, M. (2018) *Aktif karbon destekli kataliz sistemlerinin sentezi ve atıksu arıtımında kullanılarak sonokatalitik performanslarının araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla.*
- Kragovic, M., Dakovic, A., Markovic, M., Krstic, J., Gattac, G. D. ve Rotirotic N. (2013). Characterization of lead sorption by the natural and Fe(III)-modified zeolite. *Applied Surface Science*, 283, 764-774.
- Kubo, M., Fukuda, H., Chua, X. J. ve Yonemoto, T. (2007). Kinetics of Ultrasonic Degradation of Phenol in the Presence of Composite Particles of Titanium Dioxide and Activated Carbon. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 699-704.
- Kuleyin, A. ve Aydin, F. (2011). Removal of reactive textile dyes (Remazol Brilliant Blue R and Remazol Yellow) by surfactant- modified natural zeolite. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 30(2), 141-151.
- Kumar, K. V., Ramamurthi, V. ve Sivanesan, S. (2006). Biosorption of malachite green a cationic dye onto pithophora sp. a fresh water algae. *Dyes and Pigments*, 69(1), 102-107.
- Kurutçu, M. (2020). *Bitkisel yöntem ile kalay oksit (SnO₂) nanoparçacıklarının sentezi ve özelliklerinin incelenmesi. Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sivas.*

- Li, G., Lan, J., Liu, J. ve Jiang, G. (2013). Synergistic adsorption of As(V) from aqueous solution onto mesoporous silica decorated orderly with Al₂O₃ and Fe₂O₃ nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 405, 164-170.
- Li, C., Li, L., Wu, W., Wang, D., Tokratev, A. V., Kikhtyanin, O. V. ve Echevskii, G. V. (2011). Highly selective synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene over alkaline treated ZSM-12 zeolite. *Procedia Engineering*, 18, 200-205.
- Litter, M. I. (2005). Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. Environmental Photochemistry Part II. *Springer, Berlin Heidelberg*, 325-366.
- Litter, M. I. ve Quici, N. (2010). Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. *Recent Patents on Engineering*, 4, 217-241.
- Mahajan, A., Deshpande, P. ve Butee, S. (2022). Synthesis and characterization of NiO/ZnO composite prepared by solid-state reaction method. *Materials Today: Proceedings*, 50, 1912-1917.
- Mahamuni, N. N. ve Adewuyi, Y. G. (2010). Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: a review with emphasis on cost estimation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17(6), 990-1003.
- Mahdavi, R. ve Talesh, S. S. A. (2019). Enhancement of Ultrasound-Assisted Degradation of Eosin B in the Presence of Nanoparticles of ZnO as Sonocatalyst. *Ultrasonics Sonochemistry*, 51, 230-240.
- Mahmoodi, N. M., Salehi, R. ve Arami, M. (2011). Binary System Dye Removal from Colored Textile Wastewater Using Activated Carbon: Kinetic and Isotherm Studies. *Desalination*, 272, 187-195.
- Malik, S. N., Ghosh, P. C., Vaidya, A. N. ve Mudliar, S. N. (2020). Hybrid Ozonation Process for Industrial Wastewater Treatment: Principles and Applications: A Review. *Journal of Water Process Engineering*, 35, 101193.
- Marcilla, A., Beltran, M. I. ve Navarro, R. (2009). Thermal and catalytic pyrolysis of polyetilen over HZSM-5 and HUSY zeolites in a batch reactor under dynamic conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 86, 78-86.
- Mardani, C., Rizal, M. Y., Saleh, R., Taufik, A. ve Yin, S. (2020). Synthesis and Characterization of Ag/CeO₂/Graphene Nanocomposites as Catalysts for Water-Pollution Treatment. *Applied Surface Science*, 530, 147297.
- Masoudian, S. K., Sadighi, S. ve Abbasi, A. (2013). Synthesis and characterization of high aluminum zeolite X from technical grade materials. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 8(1), 54-60.

- Matafonova, G. ve Batoev, V. (2018). Recent advances in application of UV lightemitting diodes for degrading organic pollutants in water through advanced oxidation processes: A review. *Water Research*, 132, 177-189
- Milovanovic, J. A., Stensrqd, R. E., Myhrvold, E. M., Tschentscher, R., Stocker, M., Lazarevic, S. S. ve Rajic, N. Z. (2015). Modification of Natural Clinoptilolite and ZSM-5 With Different Oxides and a Study of the Obtained Products in Lignin Pyrolysis. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 80(5), 717-729.
- Mirzazadeh, H. ve Lashanizadegan, M. (2018). Improving the Catalytic Activity of Magnetic Fe₃O₄/ZnO-CdO/Reduced Graphene Oxide for Ultrasonic Degradation of the Organic Pollutants and the Green Oxidation of Olefins. *Solid State Sciences*, 79, 48-57.
- Missengue, R. N. M., Losch, P., Musyoka, N. M., Louis, B., Pale, P. ve Petrik, L. F. (2018). Conversion of south african coal fly ash into high-purity ZSM-5 zeolite without additional source of silica or alumina and its application as a methanol-to-olefins catalyst. *Catalysts*, 8, 124.
- Mohammadi, M., Sedighi, M. ve Hemati, M. (2020). Removal of Petroleum Asphaltenes by Improved Activity of NiO Nanoparticles Supported on Green AlPO-5 zeolite: Process Optimization and Adsorption Isotherm. *Petroleum*, 6(2), 182-188.
- Mohandesi, M., Tavakolian, M. ve Rahimpour, M. R. (2022). Eggplant as an appreciable bio-template for green synthesis of NiO nanoparticles: Study of physical and photocatalytic properties. *Ceramics International*, 48(16), 22820-22826.
- Mol, A. M. B. V. (2003). Chemical vapour deposition of tin oxide thin films/By Antonius M.B. van Mol.-Eindhoven: *Technische Universiteit Eindhoven*, Proefschrift. ISBN 90-386-2715-7.
- Mousavi, M., Soleimani, M., Hamzehloo, M., Badiei, A. ve Ghasemi, J. B. (2021). Photocatalytic degradation of different pollutants by the novel gCN-NS/Black-TiO₂ heterojunction photocatalyst under visible light: Introducing a photodegradation model and optimization by response surface methodology (RSM). *Materials Chemistry and Physics*, 258, pp 123912.
- Mozgawa, W., Krol, M. ve Barczyk, K. (2011). FT-IR studies of zeolites from different structural groups. *Chemik*, 65(7), 667-674.

- Namal, O. Ö. (2017). Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımında Kullanılan Proseslerin Araştırılması. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi Cilt 6(ICOCEE 2017 Özel Sayı)*, 388-396.
- Narayanan, S., Vijaya, J. J., Sivasanker, S., Alam, M., Tamizhdurai, P. ve Kennedy, L. J. (2015). Characterization and catalytic reactivity of mordenite–investigation of selective oxidation of benzyl alcohol. *Polyhedron*, 89, 289-296.
- Nasiri, A., Malakootian, M., Heidari, M. R. ve Asadzadeh, S. N. (2021). CoFe₂O₄@Methylcellulose as a New Magnetic Nano Biocomposite for Sonocatalytic Degradation of Reactive Blue 19. *Journal of Polymers and the Environment*, 29(8), 2660-2675.
- Nibou, D., Mekatel, H., Amokrane, S., Barkat, M. ve Trari, M. (2010). Adsorption of Zn²⁺ ions onto NaA and NaX zeolites: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 173, 637-646.
- Obaid, S. S., Gaikwad, D. K., Sayyed, M. I., Khader, A. R. ve Pawar, P. P. (2018). Heavy metal ions removal from waste water by the natural zeolites. *Materials Today: Proceedings*, 5(9), 17930-17934.
- Omar, K. (2013). Tin Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Study their Particle Size at Different Current Density. *ARO, The Scientific Journal of Koya University*, 17-21.
- Öden, M. K. (2015). Renkli Atık sulardan Endüstriyel Atık Malzeme (Liç Atığı) Kullanılarak Adsorpsiyon Sisteminde Boya Giderimi. *Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya*.
- Önkal E. G. (2007). Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Çeşitli Boyarmaddelerin Aktif Karbon İle Gideriminin İncelenmesi. *Gebze Yüksek Teknolojisi Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli*.
- Panahian, Y. ve Arsalani, N. (2017). Synthesis of Hedgehoglike F-TiO₂(B)/CNT Nanocomposites for Sonophotocatalytic and Photocatalytic Degradation of Malachite Green (MG) Under Visible Light: Kinetic Study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 121, 5614-5624.
- Pang, Y. L., Abdullah, A. Z. ve Bhatia, S. (2011). Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater. *Desalination*, 277(1-3), 1-14.
- Pang, Y. L., Lim, S. ve Lee, R. K. L. (2020). Enhancement of Sonocatalytic Degradation of Organic Dye by Using Titanium Dioxide (TiO₂)/Activated Carbon

- (AC) Derived from Oil Palm Empty Fruit Bunch. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(28), 34638-34652.
- Panwar, K., Jassal, M. ve Agrawal, A. K. (2016). TiO₂-SiO₂ Janus particles with highly enhanced photocatalytic activity. *RSC advances*, 6(95), 92754-92764.
- Park, Y. K., Kim, B. J., Jeong, S., Jeon, K. J., Chung, K. H. ve Jung, S. C. (2020). Characteristics of hydrogen production by photocatalytic water splitting using liquid phase plasma over Ag-doped TiO₂ photocatalysts. *Environmental Research*, 188, 109630.
- Passe-Coutrin, N., Altenor, S., Cossement, D., Jean-Marius, C. ve Gaspard, S. (2008). Comparison of parameters calculated from the BET and Freundlich isotherms obtained by nitrogen adsorption on activated carbons: A new method for calculating the specific surface area. *Microporous and Mesoporous Materials*, 111(1-3), 517-522.
- Paz, A., Carballo, J. ve Perez, M. (2017). Biological treatment of model dyes and textile wastewaters. *Chemosphere*, 181, 168-177.
- Peng, X., Hu, F., Zhang, T., Qiu, F. ve Dai, H. (2018). Amine-Functionalized Magnetic Bamboo-Based Activated Carbon Adsorptive Removal of Ciprofloxacin and Norfloxacin: A Batch and Fixed-Bed Column Study. *Bioresource Technology*, 249, 924-934.
- Pliego, G., Zazo, J. A., Blasco, S., Casas, J. A. ve Rodriguez, J. J. (2012). Treatment of highly polluted hazardous industrial wastewaters by combined coagulation-adsorption and high-temperature Fenton oxidation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(7), 2888-2896.
- Pourtaheri, A. ve Nezamzadeh-Ejhieh, A. (2015a). Enhancement in Photocatalytic Activity of NiO by Supporting Onto an Iranian Clinoptilolite Nano-Particles of Aqueous Solution of Cefuroxime Pharmaceutical Capsule. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137, 338-344.
- Pourtaheri, A. ve Nezamzadeh-Ejhieh, A. (2015b). Photocatalytic Properties of Incorporated NiO Onto Clinoptilolite Nano-Particles in the Photodegradation Process of Aqueous Solution of Cefixime Pharmaceutical Capsule. *Chemical Engineering Research and Design*, 104, 835-843.
- Pourzamani, H., Hajizadeh, Y. ve Mengelizadeh, N. (2018). Application of three-dimensional electro-Fenton process using MWCNTs-Fe₃O₄ nanocomposite for removal of diclofenac. *Process Safety and Environmental Protection*, 119, 271-284.

- Queiros, S., Morais, V., Rodrigues, C. S., Maldonado-Hodar, F. J. ve Madeira, L. M. (2015). Heterogeneous Fenton's oxidation using Fe/ZSM-5 as catalyst in a continuous stirred tank reactor. *Separation and Purification Technology*, 141, 235-245.
- Raja, A., Son, N. ve Kang, M. (2021). Construction of visible-light driven Bi₂MoO₆-rGO-TiO₂ photocatalyst for effective ofloxacin degradation. *Environmental Research*, 199, 111261.
- Rao, D. G., Senthikumar, R., Byrne, J. A. ve Feroz, S. (2012). Wastewater Treatment: Advanced Processes and Technologies, *IWA Publishing*.
- Rashad, M., Selim, M. E. ve Assaad, F. F. (2012). Removal of Some Environmental Pollutants From Aqueous Solutions By Linde Zeolite: Adsorption and Kinetic Study. *Advances in Environmental Biology*, 6(5), 1716-1724.
- Regti, A., El Kassimi, A., Laamari, M. R. ve El Haddad, M. (2017). Competitive adsorption and optimization of binary mixture of textile dyes: A factorial design analysis. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 24(1), 1-9.
- Rehan, M., Miandad, R. ve Barakat, M. A. (2017). Effect of zeolite catalysts on pyrolysis liquid oil. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 119, 162-175.
- Reis, P. M., Martins, P. J., Martins, R. C., Gando-Ferreira, L. M. and Quinta-Ferreira, R. M. (2018). Integrating Fenton's process and ion exchange for olive mill wastewater treatment and iron recovery. *Environmental Technology*, 39(3), 308-316.
- Ren, L., Zhou, W., Sun, B., Li, H., Qiao, P., Xu, Y. ve Fu, H. (2019). Defects-engineering of magnetic γ -Fe₂O₃ ultrathin nanosheets/mesoporous black TiO₂ hollow sphere heterojunctions for efficient charge separation and the solar-driven photocatalytic mechanism of tetracycline degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 240, 319-328.
- Ribeiro, A. L., Moreira, N., Puma, G. L. ve Silva, A. (2019). Impact of water matrix on the removal of micropollutants by advanced oxidation technologies. *Chemical Engineering Journal*, 363, 155-173.
- Rodriguez, S. G., Rodriguez, E., Singh, D. N. ve Chueca, J. R. (2018). Assessment of Sulfate Radical-Based Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment: A Review. *Water*, 10, 1828.

- Sadeghi, M., Ghaedi, H., Yekta, S. ve Babanezhad, E. (2016). Decontamination of toxic chemical warfare sulfur mustard and nerve agent simulants by NiO NPs/Ag-clinoptilolite zeolite composite adsorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(3), 2990-3000.
- Sağlam, Ç. (2008). *Boyar Madde İçeren Atık Suların Arıtımında Farklı Fotokatalitik Oksidasyon Parametrelerinin Araştırılması. Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli.*
- Saharan, P., Chaudhary, G. R., Lata, S., Mehta, S. K. ve Mor, S. (2015). Ultrafast and Effective Treatment of Dyes from Water With the Synergistic Effect of Ni Doped ZnO Nanoparticles and Ultrasonication. *Ultrasonics Sonochemistry*, 22, 317-325.
- Salavati, H., Tavakkoli, N. ve Hosseinpour, M. (2012). Preparation and characterization of polyphosphotungstate/ZrO₂ nanocomposite and their sonocatalytic and photocatalytic activity under UV light illumination. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19(3), 546-553.
- Salleh, M. A. M., Mahmoud D. K., Karim W. A. W. A. ve Idris A. (2011). Cationic and Anionic Dye Adsorption by Agricultural Solid Wastes: A Comprehensive review. *Desalination*, 280, 1-13.
- Sangareswari, M ve Sundaram, M. M. (2017). Development of efficiency improved polymer-modified TiO₂ for the photocatalytic degradation of an organic dye from wastewater environment. *Applied Water Science*, 7, 1781-1790.
- Santos, L. V. D. S., Meireles, A. M. and Lange, L. C. (2015). Degradation of antibiotics norfloxacin by Fenton, UV and UV/H₂O₂. *Journal of Environmental Management*, 154, 8-12.
- Sarıca, E. S. (2019). *Zeytinyağı Üretim Atıksularının Biyolojik Arıtılabilirliğine Fenton Bazlı Oksidasyon Proseslerinin Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Antalya.*
- Sarıoğlu, M. (2005). Removal of ammonium from municipal wastewater using Turkish (Dogantepe) zeolite. *Separation and Purification Technology*, 41, 1-11.
- Sayılan, F., (2007). *Nano-TiO₂ fotokatalizör sentezi ve fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesi. Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.*
- Segura, Y., Martinez, F., Melero, J. A., Molina, R., Chand, R. ve Bremner, D. H. (2012). Enhancement of the advanced Fenton process (Fe⁰/H₂O₂) by ultrasound for the mineralization of phenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 113, 100-106.

- Shah, B. A., Mistry, C. B. ve Shah, A. V. (2013). Sequestration of Cu(II) ve Ni(II) from wastewater by synthesized zeolitic materials: Equilibrium, kinetics ve column Dynamics. *Chemical Engineering Journal*, 220, 172-184.
- Shi, Y., Zhang, Q., Liu, Y., Chang, J. ve Guo, J. (2019). Preparation of amphiphilic TiO₂ Janus particles with highly enhanced photocatalytic activity. *Chinese Journal of Catalysis*, 40, 786-794.
- Simon, V., Thuret, A., Candy, L., Bassil, S., Duthen, S., Raynaud, C. ve Masseron, A. (2015). Recovery of hydroxycinnamic acids from renewable resources by adsorption on zeolites. *Chemical Engineering Journal*, 280, 748-754.
- Singh, P., Vishnu, M. C., Sharma, K. K, Singh, R., Madhav, S. ve Tiwary, D. (2016). Comparative Study of Dye Degradation Using TiO₂-Activated Carbon Nanocomposites as Catalysts in Photocatalytic, Sonocatalytic, and Photosonocatalytic Reactor. *Desalination and Water Treatment*, 57(43), 20552-20564.
- Soltani, R. D. C., Miraftabi, Z., Mahmoudi, M., Jorfi, S., Boczkaj, G. ve Khataee, A. (2019). Stone Cutting Industry Waste-Supported Zinc Oxide Nanostructures for Ultrasonic Assisted Decomposition of an Anti-Inflammatory Non-Steroidal Pharmaceutical Compound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 58, 104669.
- Song, L., Zhang, S., Wu, X. ve Wei, Q. (2012). Synthesis of Porous and Trigonal TiO₂ Nanoflake, its High Activity for Sonocatalytic Degradation of Rhodamine B and Kinetic Analysis. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19, 1169-1173.
- Sözüdoğru, O., Fil, B. A., Boncukcuoğlu, R., Aladağ, E. ve Kul, S. (2016). Adsorptive removal of cationic (BY2) dye from aqueous solutions onto Turkish clay: Isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis. *Particulate Science and Technology*, 34(1), 103-111.
- Sun, S. P., Zeng, X. ve Lemley, A. T. (2013). Nano-magnetite catalyzed heterogeneous Fenton-like degradation of emerging contaminants carbamazepine and ibuprofen in aqueous suspensions and montmorillonite clay slurries at neutral pH. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 371, 94-103.
- Syed, Z., Sonu, K., Dongre, A. ve Sogani, M. (2019). Bioelectrical Systems for Removal of Endocrine Disrupting Compounds From Waste Water: a review. *Global Journal of Engineering Science and Researches*, 2348-8034.
- Tanhaei, B., Ayati, A., Lahtinen, M. ve Sillanpää, M. (2015). Preparation and characterization of a novel chitosan/Al₂O₃/magnetite nanoparticles composite

- adsorbent for kinetic, thermodynamic and isotherm studies of Methyl Orange adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 259, 1-10.
- Tavasoli, M., Kazemian, H., Sadjadi, S. ve Tamizifar, M. (2014). Synthesis and characterization of zeolite NaY using kaolin with different synthesis methods. *Clay Minerals*, 62, 508-518.
- Thangavel, S., Raghavan, N., Kadarkarai, G., Kim, S. J. ve Venugopal, G. (2015). Graphene oxide (GO)-Fe³⁺ Hybrid Nanosheets With Effective Sonocatalytic Degradation of Reactive Red 120 and Study of Their Kinetics Mechanism. *Ultrasonics Sonochemistry*, 24, 123-131.
- Tian, J., Sang, Y., Zhao, Z., Zhou, W., Wang, D., Kang, X., Liu, H., Wang, J., Chen, S. ve Cai, H. (2013). Enhanced photocatalytic performances of CeO₂/TiO₂ nanobelt heterostructures. *Small*, 9, 3864-3872.
- Tiwari, D., Lee, S. M. ve Kim, D. J. (2022). Photocatalytic degradation of amoxicillin and tetracycline by template synthesized nano-structured Ce³⁺@TiO₂ thin film catalyst. *Environmental Research*, 210, 112914.
- Tizhoosh, N. Y., Khataee, A., Hassandoost, R., Soltani, R. D. C. ve Doustkhah, E. (2020). Ultrasound-engineered synthesis of WS₂@CeO₂ heterostructure for sonocatalytic degradation of tylosin. *Ultrasonics Sonochemistry*, 67, 105114.
- Turhan, K., Durukan, I., Ozturkcan, S. A. ve Turgut, Z. (2012). Decolorization of Textile Basic Dye in Aqueous Solution by Ozone. *Dyes Pigments*, 92, 897-901.
- Türk, S. (2019). *Şeker Endüstrisi Atık Sularında İleri Oksidasyon Prosesleri İle Renk ve KOİ Giderimi. Eskişehir Osman Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir.*
- Uğurlu, M. ve Karaoğlu M. H. (2013). Decolourization and Removal of Phenol Compounds from Olive Mill Wastewater by O/UV/NaBO₃. *Fresenius Environmental Bulletin*, 22(3), 752-763.
- Uysal, M. (2007). *Elektrolitik Kalay Kaplama ve Oksidasyonu. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya.*
- Valdes, M. G., Cordoves, A. I. P. ve Garcia, M. E. D. (2006). Zeolites and zeolite based materials in analytical chemistry. *Trends in Analytical Chemistry*, 25(1), 24-30.
- Wahono, S. K., Stalin, J., Addai-Mensah, J., Skinner, W., Vinu, A. ve Vasilev, K. (2020). Physico-chemical modification of natural mordenite-clinoptilolite zeolites and their enhanced CO₂ adsorption capacity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 294, 109871.

- Wang, G., Bo, Q., Yang, D., Li, Y., Li, Y. ve Ge, C. (2019). Cathodic Hydrogen Recovery Using Y Zeolites Loaded nickel(II) Oxide Instead of Pt/C in Microbial Electrolysis Cell. *Energy Sources*, <https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1668502>.
- Wang, J., Jiang, Y., Zhang, Z., Zhang, X., Ma, T., Zhang, G. ve Li, Y. (2007). Investigation on the sonocatalytic degradation of acid red B in the presence of nanometer TiO₂ catalysts and comparison of catalytic activities of anatase and rutile TiO₂ powders. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14(5), 545-551.
- Weckhuysen, B. M. ve Yu, J. (2015). Recent advances in zeolite chemistry and catalysis. *Chemical Society Reviews*, 44, 7022-7024.
- Wong, S. L., Tuan Abdullah, T. A., Ngadi, N., Ahmad, A. ve Inuwa, I. M. (2016). Parametric study on catalytic of LDPE to liquid fuel over ZSM-5 zeolite. *Energy Conversion and Management*, 122, 428-438.
- Wu, F. C., Tseng, R. L. ve Juang, R. S. (2005). Comparisons of porous and adsorption properties of carbons activated by steam and KOH. *Journal of Colloid and Interface Science*, 283(1), 49-56.
- Wu, Q. ve Zhang, Z. (2020). Fabrication of Black TiO₂-x/CuFe₂O₄ Decorated on Diatomaceous Earth With Enhanced Sonocatalytic Activity for Ibuprofen Mitigation. *Catalysis Science & Technology*, 10(23), 7922-7939.
- Yang, Q., Ma, Y., Chen, F., Yao, F., Sun, J., Wang, S. ve Wang, D. (2019). Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for refractory organic pollutants removal in water. *Chemical Engineering Journal*, 378, 2019.
- Yashas, S. R., Shivaraju, H. P., Thinley, T., Pushparaj, K. S., Maleki, A. ve Shahmoradi, B. (2020). Facile synthesis of SnO₂ 2D nanoflakes for ultrasound-assisted photodegradation of tetracycline hydrochloride. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 17, 2593-2604.
- Yıldız, A. (2008). *Reaktif Azo Boyanın Kitosan ile Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.*
- Yıldız, M. R. (2019). *Katyonik boyaların ham ve modifiye haldeki çam talaşı ile adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.*
- Yin, L., Gao, J., Wang, J., Wang, B., Jiang, R., Li, K. ve Zhang, X. (2011). Enhancement of Sonocatalytic Performance of TiO₂ by coating Er³⁺:YAlO₃ in Azo Dye Degradation. *Separation and Purification Technology*, 81(1), 94-100.

- Yu, W. B., Deng, L. L., Yuan, P., Liu, D., Yuan, W. W. ve Chen. F. R. (2015). Preparation of hierarchically porous diatomite/MFI-Type zeolite composites and their performance for benzene adsorption: The effects of desilication. *Chemical Engineering Journal*, 270, 450-458.
- Yurtsever, A., Uçar, D. ve Şahinkaya, E. (2020). Tekstil Endüstrisi Atıksularının Sonlu Filtrasyon Sistemi ile Nanofiltrasyon ve Ters Ozmos Membranları Kullanılarak Filtrasyonu. *BEÜ Fen Bilimleri Dergisi*, 9(2), 875-891,
- Zhang, K., Zhang, F. J., Chen, M. L. ve Oh, W. C. (2011). Comparison of Catalytic Activities for Photocatalytic and Sonocatalytic Degradation of Methylene Blue in Present of Anatase TiO₂-CNT catalysts. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18, 765-772.
- Zhang, N., Zhang, G., Chong, S., Zhao, H., Huang, T. ve Zhu, J. (2018). Ultrasonic Impregnation of MnO₂/CeO₂ and its Application in Catalytic Sono-Degradation of Methyl Orange. *Journal of Environmental Management*, 205, 134-141.
- Zhou, Y., Fusheng, L. ve Shitao, Y. (2015). Preparation and photo-catalytic activities of FeOOH/ZnO/MMT composite. *Applied Surface Science*, 355, 861-867.
- Zhou, Z., Jin, G., Liu, H., Wu, J. ve Mei, J. (2014). Crystallization mechanism of zeolite A from coal kaolin using a two-step method. *Applied Clay Science*, 97-98, 110-114.
- Zhu, L., Meng, Z. D., Park, C. Y., Ghosh, T. ve Oh, W. C. (2013). Characterization and Relative Sonocatalytic Efficiencies of a New MWCNT and CdS Modified TiO₂ Catalysts and Their Application in the Sonocatalytic Degradation of Rhodamine B. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20, 478-484.
- Ziarati, A., Badiei, A. ve Luque, R. (2018). Black hollow TiO₂ nanocubes: advanced nanoarchitectures for efficient visible light photocatalytic applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 238, 177-183.

ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise öğrenimini Samsun'da tamamladı. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümünden mezun oldu. Samsun'da özel öğretim kurumlarında Kimya Öğretmeni olarak görev yaptı ve şuanda MEB bünyesinde Kimya Öğretmeni olarak görev yapmaktadır. Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilimdalı Fizikokimya Bilim Dalında Yüksek Lisans eğitime başladı. Halen yüksek lisans eğitimi çalışmalarına devam etmektedir.

