

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**SULU ÇÖZELTİLERDEN MANGAN OKSİT VE PERSÜLFAT
İLE PARASETAMOL GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

Çevre Müh. Zeynep TUNÇ

Yüksek Lisans Tezi
Anabilim Dalı: Çevre Mühendisliği
Bilim Dalı: Çevre Bilimleri
Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Özlem TEPE

TEMMUZ-2019

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SULU ÇÖZELTİLERDEN MANGAN OKSİT VE PERSÜLFAT İLE PARASETAMOL
GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Çevre Müh. Zeynep TUNÇ
(151112109)

Tezin Enstitüye Veriliş Tarihi: 28/05/2019

Tezin Sunum Tarihi: 01/07/2019

Tez Danışmanı : Dr. Öğr. Üyesi Özlem TEPE (F.Ü)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Arzu Yadigar DURSUN (F.Ü)

Doç. Dr. Mehtap TANYOL (M.Ü)





TEMMUZ-2019

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin hazırlanmasında büyük emeği geçen ve bu süre zarfında bana her türlü kolaylığı sağlayan, bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren, benden her türlü desteği ve yardımı esirgemeyen değerli hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Özlem TEPE' ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin yürütülmesinde maddi destek sağlayan FÜBAP'a ve sağladığı çalışma koşullarıyla Çevre Mühendisliği Bölümüne teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında yanımda olan, desteklerini benden esirgemeyen ve varlıklarıyla bana güç veren değerli aileme ve sevgili eşim Şehmus TUNÇ'a sonsuz teşekkür ederim.

Zeynep TUNÇ
ELAZIĞ-2019

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
TABLolar LİSTESİ	VIII
SEMBOLLER LİSTESİ	IX
1. GİRİŞ	1
2. PERSÜLFATA DAYALI KİMYASAL OKSİDASYON PROSESLERİ...	3
2.1. Prensip	3
2.2. Aktivasyon Yöntemleri.....	4
2.2.1. Alkali Aktivasyonu	5
2.2.2. Demir Esaslı Aktivasyon	6
2.2.3. Diğer Geçiş Metalleri Esaslı Aktivasyon	11
2.2.4. Isı Aktivasyonu	14
2.2.5. Radyasyon Aktivasyonu	15
2.2.6. Aktif Karbon/Biyokömür Esaslı Aktivasyon.....	19
2.2.7. H ₂ O ₂ Dayalı Persülfat Aktivasyonu.....	22
3. KİMYASAL OKSİDASYON PROSESİNİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER	23
3.1. Tamamıyla Üretken Olmayan Reaktörler.....	23
3.1.1. Karbonatlar ve Bikarbonatlar	23
3.1.2. Klorürler	24
3.2. Reaksiyon Ara Ürünlerinin ve Diğer Temizleyicilerin Etkisi	26
3.3. Oksijen Konsantrasyonunun Etkisi.....	28
3.4. Çözelti pH' ının Etkisi	30
4. H₂O₂ VE PERSÜLFATIN AKTİVASYON MEKANİZMASI.....	32
4.1. Elektron Transfer Mekanizması	33
5. MATERYAL VE METOT.....	35
5.1. OMS-2'nin Hazırlanması.....	35
5.2. OMS-2'nin Karakterizasyonu.....	35

5.3.	Katalitik Giderim Çalışmaları.....	35
5.4.	Parasetamol Analizi	36
6.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	37
6.1.	Farklı Sistemler Kullanılarak Parasetamol Giderimi.....	37
6.2.	Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi.....	38
6.3.	Başlangıç pH'ının Etkisi.....	40
6.4.	Farklı OMS-2 Miktarının Etkisi	41
6.5.	Farklı Persülfat Konsantrasyonlarının Etkisi.....	43
6.6.	Başlangıç Parasetamol Konsantrasyonunun Etkisi.....	44
6.7.	Serbest Radikal Temizleme Çalışmaları.....	45
6.8.	OMS-2 Katalizörünün Kararlılığı.....	49
6.9.	Hümkik Asit ve İnorganik Anyonların Etkisi.....	50
6.10.	Sentezlenen OMS-2' nin Karakterizasyonu	53
7.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	67
	KAYNAKLAR	70
	EKLER	77
	EK 1. Reaksiyon Hız Sabitinin Hesaplaması	77
	ÖZGEÇMİŞ	78

ÖZET

Farmasotik olarak aktif bileşikler, yüzeysel sular, yeraltı suları ve toprak gibi farklı çevresel ortamlarda giderek artmaktadır. Parasetamol, ağrı kesici ve ateş düşürücü olarak kullanılan farmasotik bir maddedir. Bu çalışmada, mangan oksit (OMS-2) ve persülfat kullanılarak parasetamol giderimi araştırılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı, pH, OMS-2 ve persülfat miktarı ve başlangıç parasetamol konsantrasyonunun etkisi, serbest radikal temizleme çalışmaları, OMS-2 katalizörünün kararlılığı, hümitik asit ve inorganik anyonların etkisi ve sentezlenen OMS-2' nin karakterizasyonu incelenmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında laboratuvar ortamında OMS-2 üretilmiş, daha sonra yalnızca OMS-2, yalnızca persülfat ve OMS-2/PS kombinasyonunda parasetamol giderimi araştırılmıştır. 5 mM persülfat ve 0.1 g/L OMS-2 kullanıldığında, parasetamol giderim verimi % 99.0'a yükselmiştir. Persülfat ile OMS-2 kullanımı, sadece OMS-2 ve sadece persülfat ile karşılaştırıldığında parasetamolün daha hızlı ve etkili şekilde giderimiyle sonuçlanmıştır. Çalışmanın bir diğer aşamasında reaksiyon sıcaklığı ve pH'ın etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla pH 2-8 aralığında değiştirilirken sıcaklık ise 20, 30 ve 40 °C' de incelenmiştir. Test edilen tüm pH ve sıcaklık değerlerinde yüksek oranda parasetamol giderimi gerçekleşmiştir. Farklı OMS-2 ve persülfat konsantrasyonlarında parasetamol giderimi incelenmiş, optimum OMS-2 miktarı 0.1 g/L ve optimum persülfat dozajı 20 mM olarak belirlenmiştir. OMS-2 katalizörünün kararlılığı araştırılmış ve parasetamol gideriminde zamanla uygulanan adımlarda düşüş gözlenmiştir. Çalışmanın sonraki aşamalarında ise serbest radikal temizleme çalışmaları, hümitik asit ve inorganik anyonların etkisi ve sentezlenen OMS-2' nin karakterizasyonu araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Farmasotik bileşikler, Parasetamol, Mangan Oksit (OMS-2), Persülfat

SUMMARY

Investigation of Parasetamol Removal with Manganese Oxide and Persulfate From Water Solutions

Pharmaceutically active compounds are increasing in different environmental environments such as surface waters, groundwater and soil. Paracetamol is a pharmaceutical substance used as an analgesic and antipyretic agent. In this study, the removal of paracetamol by using manganese oxide (OMS-2) and persulfate was investigated. Effect of reaction temperature, pH, OMS-2, persulfate amount and initial paracetamol concentration, free radical quenching studies, stability of OMS-2 catalyst, effect of humic acid and inorganic anions and characterization of synthesized OMS-2 were investigated.

In the first phase of the study, OMS-2 was produced in the laboratory, then only OMS-2, only the persulfate and OMS-2/PS combination were investigated for the removal of paracetamol. When 5 mM persulphate and 0.1 g/L OMS-2 were used, the paracetamol removal efficiency increased to 99.0%. The use of OMS-2 with persulphate resulted in faster and more efficient removal of paracetamol compared to OMS-2 and persulfate only. In another phase of the study, the effect of the reaction temperature and pH were investigated. For this purpose, pH was changed in the range of 2-8 and the temperature was examined at 20, 30 and 40 ° C. Paracetamol removal was high at all pHs and temperature values tested. Paracetamol removal at different OMS-2 and persulfate concentrations was examined, the optimum OMS-2 amount was determined as 0.1 g/L and the optimum persulfate dosage was 20 mM. The stability of the OMS-2 catalyst was investigated and a decrease in paracetamol removal over time was observed. In the later stages of the study, free radical quenching studies, the effect of humic acid and inorganic anions and the characterization of synthesized OMS-2 were investigated.

Keywords: Pharmaceutical compounds, Paracetamol, Manganese Oxide (OMS-2), Persulphate.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. H_2O_2 ve persülfata dayalı kimyasal oksidasyon prosesinin ilkesi ve adımları	4
Şekil 2.2. Peroksit ve persülfata dayalı kimyasal oksidasyon sisteminin aktivasyonu için kullanılan farklı yöntemlerin anahtar parametreleri.....	5
Şekil 2.3. Biochar kullanarak H_2O_2 'nin aktivasyonunu içeren adımlar.....	20
Şekil 4.1. PFR'ler için elektron transfer mekanizması ve biochar ile aktive edilmiş ISCO sisteminde serbest radikal oluşumu.....	34
Şekil 6.1. Farklı sistemler kullanılarak parasetamol giderimi.....	38
Şekil 6.2. Reaksiyon sıcaklığının parasetamol giderim verimine etkisi.....	39
Şekil 6.3. Çözelti pH'nın parasetamol giderim verimine etkisi	41
Şekil 6.4. Farklı OMS-2 miktarının parasetamol giderim verimine etkisi.....	42
Şekil 6.5. OMS-2/PS sisteminde OMS-2 miktarı ile reaksiyon kinetiklerinin değişimi.....	43
Şekil 6.6. Farklı persülfat miktarının parasetamol giderim verimine etkisi.....	44
Şekil 6.7. Başlangıç parasetamol konsantrasyonunun parasetamol giderim verimine etkisi.....	45
Şekil 6.8. OMS-2/PS sistemi ile parasetamol giderimine tert-butanol (TBA)' ün etkisi...	47
Şekil 6.9. OMS-2/PS sistemi ile parasetamol giderimine etanol (EtOH)' ün etkisi	48
Şekil 6.10. EtOH ve TBA ile reaksiyon hız sabitlerinin değişimi	49
Şekil 6.11. OMS-2/PS sisteminde OMS-2'nin tekrar kullanılabilirliği	50
Şekil 6.12. OMS-2/PS sisteminde OMS-2'nin stabilitesi	50
Şekil 6.13. Hümik asitin parasetamol giderim verimine etkisi	51
Şekil 6.14. Klorür iyonunun parasetamol giderim verimine etkisi	52
Şekil 6.15. Bikarbonat iyonunun parasetamol giderim verimine etkisi	53
Şekil 6.16. Sentezlenen OMS-2' nin X-ışını difraktogramı.....	54
Şekil 6.17. Reaksiyondan önce ve sonra OMS-2 örneklerinin FTIR spektrumları.....	55
Şekil 6.18. Reaksiyondan önce OMS-2 örneğinin SEM-EDX görüntüleri.....	56
Şekil 6.19. Reaksiyondan sonra OMS-2 örneğinin SEM-EDX görüntüleri	60
Şekil 6.20. Reaksiyondan önce (a,c) ve sonra (b,d) OMS-2 örneklerinden alınan geniş ve Mn 2p XPS spektrumları	65
Şekil E.1. 0.025 g/L OMS-2 miktarında $\ln(C/C_0)$ ' a karşı t grafiği	77

TABLÖLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Organik bileşiklerin bozunması için demir aktivasyonlu oksidasyon işlemleri ..	9
Tablo 2.2. Organik bileşiklerin parçalanması için geçiş metalle aktive edilmiş oksidasyon işlemleri	13
Tablo 2.3. Organik bileşiklerin parçalanması için radyasyon ve ısıyla aktive edilmiş oksidasyon işlemleri.....	17
Tablo 2.4. Organik bileşiklerin parçalanması için aktif karbon\biochar ile aktive edilmiş oksidasyon işlemleri.....	21

SEMBOLLER LİSTESİ

AK	: Akaganeit
C_t	: Çözelti içerisinde t zamanında parasetamol konsantrasyonu (mg/L)
C_o	: Çözelti içindeki başlangıç parasetamol konsantrasyonu (mg/L)
DEP	: dietil ftalat
EDTA	: Etilendiamintetraasetik asit
EtOH	: Etanol
FH	: Ferrihidrit
FTIR	: Fourier transform Infrared spectrophotometresi
GAK	: Granüler aktif karbon
H₂O₂	: Hidrojen peroksit
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
k	: Birinci derece hız sabiti
MC-LR	: Mikrokistin-LR
OMS-2	: Mangan oksit
PFR	: Kalıcı serbest radikal
pH_{pzc}	: Nötral yüzeysel yük değerine sahip pH değeri
PMS	: Peroksimonosülfat
PS	: Persülfat
PVA	: Polivinil alkol
rpm	: 1 dakika içerisinde gerçekleştirilen dönüş/devir sayısı
SEM-EDX	: Taramalı elektron mikroskopu
TBA	: Tert-butanol
TCE	: Trikloroetilen
XRD	: X-ışını kırınımı

1. GİRİŞ

Farmasotik olarak aktif bileşiklerin, yüzeysel sular, yeraltı suları ve toprak gibi farklı çevresel ortamlarda giderek arttığı görülmüştür. Doğal kaynakların bu tür bileşiklerle kirlenmesi, çevresel araştırmaları ön plana çıkarmıştır. Binlerce ton farmasotik bileşik, metabolize olmamış bir şekilde ya da aktif metabolitler olarak atılırlar ve her yıl kanalizasyon sistemine boşaltılırlar. Bu bileşikler yüzeysel sulara ve hatta içme suyuna dahi ulaşabilir. Parasetamol (acetaminophen ya da N-acetyl-p-aminophenol), Amerika Birleşik Devletlerinde en yaygın olarak kullanılan reçetesiz ve reçeteli ağrı kesici ilaçtır. Parasetamol ABD Jeoloji Kurumu tarafından 1999-2000 yılında yapılan bir çalışmada 139 akarsuda en sık olarak belirlenmiş antropojenik bileşiklerden biridir. Diğer yandan, insanda metabolizma konusunda yapılan çalışmalarda, parasetamol ilacının tetiklediği hepatoksisitenin ABD’de akut karaciğer yetmezliğinin (ALF) en önemli bir sebebi olduğu ve parasetamolün reaktif metabolitlerinin ilacın tetiklediği toksisitenin gelişimine katkı sağlayabileceği ileri sürülmüştür (Li vd., 2014).

Diğer popüler farmasotikler gibi parasetamol ve onun metabolitleri dışkı yoluyla ve muhtemelen yanlış bertarafından dolayı atıksuya boşaltılmaktadır. Parasetamol biyolojik proseslerle oldukça etkili bir şekilde degrade edilmektedir, fakat hala fark edilebilir konsantrasyonlar atıksu arıtma tesisi çıkış sularında ya da yüzey sularında bulunmaktadır. Parasetamolün yaygın kullanımı atıksu arıtma tesislerinde degradasyonuna rağmen oldukça yüksek yüklerin doğal çevrelere erişmesini sağlamaktadır. Parasetamolün biyodegradasyonu günlerce hatta aylarca sürmektedir. Son araştırmalarda parasetamolün fotokimyasal proseslerle dönüşebileceği vurgulanmaktadır (De Laurentiis vd., 2014). Ayrıca atıksu arıtma tesislerinde kullanılan klorlama prosesleriyle toksik bileşiklere dönüşebilirler. Bundan dolayı, sucul çevrelerde parasetamol varlığının sınırlandırılması için etkili arıtım proseslerinin geliştirilmesi gereklidir (Carrasco-Díaz vd., 2016).

Son zamanlarda, kimyasal oksidasyon su ve atıksu arıtma sistemlerinde organik kirleticilerin arıtılmasında popüler bir teknoloji olmaktadır. Oksitleyici maddelerin çeşitli türleri örneğin permanganat, ozon, H_2O_2 , persülfat tek başına ya da diğer oksidantlarla kombinasyon halinde organik bileşiklerin degradasyonu için kullanılmaktadır. H_2O_2 , atıksu arıtma sistemlerinde organik bileşiklerin seçici degradasyonunda en yaygın şekilde kullanılan oksidanttır. Benzer olarak persülfat ve $SO_4^{\cdot-}$ radikalleri atıksu arıtımında ve

organik bileşiklerin degradasyonunda uygulanmaktadır ve yüksek redox potansiyelinden (2.5 - 3.1 V) dolayı $\cdot\text{OH}$ radikallerine bir alternatif olarak önerilmektedir. H_2O_2 ve persülfat termodinamik olarak güçlü oksitleyiciler olmasına ve organik kirleticileri parçalayabilmesine rağmen, H_2O_2 'nin veya persülfatın çoğu organik kirleticilerle doğrudan reaksiyonu yavaştır. Bu nedenle, H_2O_2 ve persülfat sistemleri çoğunlukla alkali, aktif karbon, ısı, UV, geçiş metalleri (Fe^{+2} , Mn^{+2} , Ce^{+3} , Ni^{+2} , V^{+3} , Ru^{+3} ve Co^{+2}) ve doğal mineraller tarafından aktive edilir.

Mangan oksitler toprakta yaygın bulunan metal oksitlerdir. Hidroksil radikallerinin üretiminde çeşitli mangan oksitler kullanılır (Wang vd. 2015b). Mangan oksitler, kobalt oksitlere kıyasla toprakta daha fazla bulunurlar ve daha az toksiktir. Mangan oksitler, benzersiz redoks döngüsü için yüksek katalitik aktivite gösterirler ($\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$ veya $\text{Mn}^{+2}/\text{Mn}^{+3}$) (Liang vd.. 2012; Wang vd.. 2016,2017). Çevresel iyileştirme için peroksimonosülfatın aktivasyonunda mangan bazlı katalizör kullanılması için şimdiye kadar birçok araştırma yapılmıştır (Wang vd. 2017).

Literatürde parasetamol giderimi için ozonlama, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, TiO_2/UV , elektrokimyasal ve foto-fenton gibi çeşitli arıtma yöntemleri önerilmektedir (Trovó vd. 2012). Ancak, ozonlama ve $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ile pH 2.0-5.5 aralığında sadece sırasıyla %30 ve %40'a varan bir kısmi mineralizasyon elde edilmektedir. Bu nedenle tam olarak mineralizasyonu sağlayacak daha uygun metotların uygulanması gerekmektedir (Brillas vd. 2005). Parasetamol giderimi için kullanılan teknikler hem pahalı ve yetersiz hem de oldukça toksik bazı yan ürünlerin oluşumuna neden olduğundan diğer potansiyel çözümlerin araştırılmasını gerekli kılmaktadır (Brillas vd.. 2005). Bu amaçla son yıllarda sulu ortamlardan kirleticilerin etkin giderimi için var olan teknikler üzerinde bazı modifikasyonların yapıldığı ve yeni tekniklerin geliştirilmesi amacıyla da farklı araştırmaların yapıldığı görülmektedir.

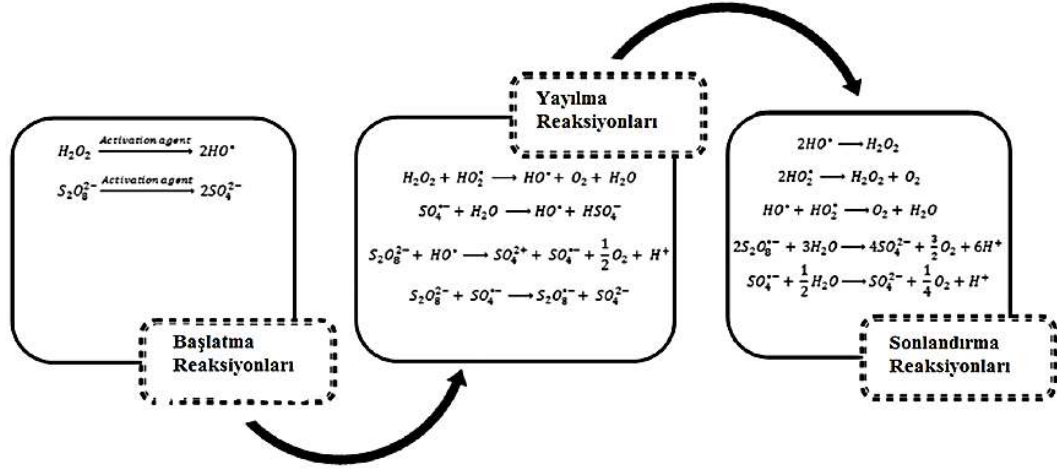
Son yıllarda mangana dayalı ileri oksidasyon çalışmaları büyük dikkat çekmektedir. Ayrıca çeşitli kirleticilerin gideriminde OMS-2/PS sisteminin kullanımı başlangıç aşamasındadır. Şu ana kadar yapılan çalışmalarda mangan oksit ve persülfat sisteminin sulu çözeltilerden parasetamol gideriminde kullanımına dair bir araştırmaya henüz rastlanmamıştır. İşte bu bilgilerden hareketle sunulan tez çalışması kapsamında reflüks yöntemle üretilen mangan oksit (OMS-2) ve persülfat ile sulu çözeltilerden parasetamol giderimi üzerine çeşitli parametrelerin etkileri incelenmiş ve üretilen OMS-2 çeşitli teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir.

2. PERSÜLFATA DAYALI KİMYASAL OKSİDASYON PROSESLERİ

2.1. Prensip

Bir kimyasal oksidasyon prosesi, H_2O_2 ve persülfatın, serbest radikallerin oluşumuna yol açan aktivasyon maddeleri ile reaksiyonunu içerir. Serbest radikal oluşumu üç aşamayı içerir: i) başlama aşaması, ii) yayılma aşaması ve iii) sonlandırma aşaması (Şekil 2.1.). Başlatma basamağı, doğrudan aktivasyon, alkali aktivasyon, metal tuzu aktivasyonu, şelatlı metal esaslı aktivasyon, ısı aktivasyonu ve aktif karbon/biyolojik esaslı aktivasyon olmak üzere farklı yöntemleri kullanarak H_2O_2 ve persülfatın aktivasyonunu içerir. Aktivasyon maddesinin varlığı (örneğin metal; Mn^{+}) persülfat anyonunu ($S_2O_8^{2-}$), $SO_5^{\bullet}$ (peroksimonosülfat radikali) ve $SO_3^{\bullet}$ (sülfite radikali) gibi diğer reaktif radikaller ve $SO_4^{\bullet}$ 'e dönüştüren radikal zincir reaksiyonlarını başlatır. Bu radikaller arasında, $SO_4^{\bullet}$ (E_0 - 2.5-3.1 V) en güçlü oksidantdır ve onu $SO_5^{\bullet}$ (E_0 - 1.1 V) ve $SO_3^{\bullet}$ (E_0 - 0.63 V) takip eder. $S_2O_8^{2-}$ nin $SO_4^{\bullet}$ ile reaksiyonu $\bullet OH$ veya H_2O varlığında daima son reaksiyon ürünleri olarak SO_4^{2-} ve O_2 oluşmasına yol açar (Denklem (2.1)-(2.4)) (Devi vd., 2016). Sülfat radikalleri tüm pH'larda su ile reaksiyon vererek alkali şartlar altında birincil reaktif türler olan hidroksil radikalleri oluşturabilir. $pH < 7$ 'de sülfat radikalleri baskın reaktif türlerdir. Ancak hidroksil ve sülfat radikalleri nötral pH'larda reaksiyonlara eşit oranda katılırlar (Matzek ve Carter, 2016).



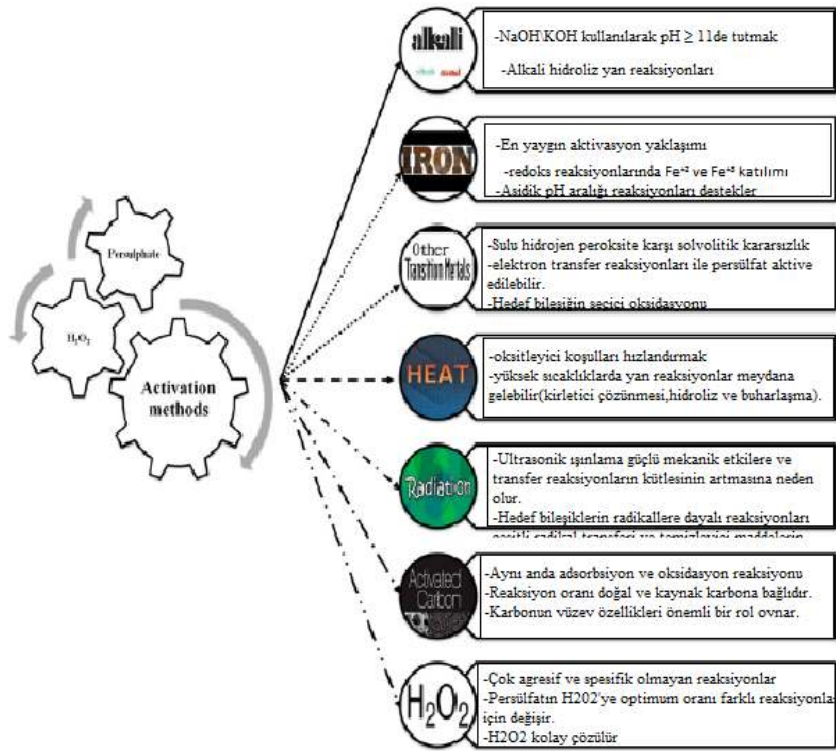


Şekil 2.1. H₂O₂ ve persülfata dayalı kimyasal oksidasyon prosesinin ilkesi ve adımları (Devi vd., 2016).

Benzer şekilde, H₂O₂'nin aktivasyonu •OH radikalının oluşumuna yol açar. Üretim aşamasında, serbest radikallerin organik bileşiklerle ve diğer kirleticilerle etkileşime girerek hedeflenen kirleticilerin bozunmasına yol açtığı zincirleme reaksiyonlar yer alır. Birçok diğer yan reaksiyonlar ve diğer kimyasal türler, zincir reaksiyonlarında bulunan serbest radikallerin dengesini etkileyebilir. Sonlandırma adımı, reaksiyon toplayıcıları, reaksiyon ara maddeleri veya kendi kendine imha mekanizması tarafından serbest radikallerin durdurulmasını içerir (Devi vd., 2016).

2.2. Aktivasyon Yöntemleri

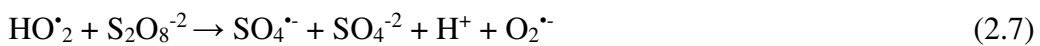
Aktive edilmiş H₂O₂ ve aktive edilmiş persülfat esaslı kimyasal oksidasyon prosesi, su ve atıksu sistemlerinde çeşitli organik kirleticilerin giderilmesi için çok etkili bir tekniktir. Peroksit ve persülfatın aktivasyonu, alkali muamelesi, metal katalizli işlem (şelatlı veya şelatsız), ısı, radyasyon (UV, görünür ışık), H₂O₂ ve doğrudan oksidasyon prosesleri de dahil olmak üzere farklı yöntemler kullanılarak gerçekleştirilebilir. H₂O₂ ve persülfatın aktivasyonu için kullanılan farklı yöntemlerin anahtar parametreleri Şekil 2.2.'de gösterilmektedir (Devi vd., 2016).



Şekil 2.2. Peroksit ve persülfata dayalı kimyasal oksidasyon sisteminin aktivasyonu için kullanılan farklı yöntemlerin anahtar parametreleri (Devi vd., 2016)

2.2.1. Alkali Aktivasyonu

Alkali, sudaki ve atıksudaki organik kirleticilerin bozunması için persülfat esaslı kimyasal oksidasyon sisteminde en çok kullanılan aktivasyon maddesidir. Persülfatın alkali aktivasyonu birkaç aşamayı içerir: 1) persülfatın SO_4^{2-} anyonuna ve hidroperoksit'e ($HO_2^\bullet$) hidrolizi; 2) SO_5^{2-} tarafından başka bir persülfat molekülünün $SO_4^{\bullet-}$ radikaline ve SO_4^{2-} anyonuna indirgenmesi ve 3) hidroperoksitin süperoksit'e oksidasyonu.



Alkali aktive edilmiş persülfat sisteminde, $SO_4^{\bullet-}$ ve $\bullet OH$ radikalleri, tek başlarına veya birbirleriyle kombinasyon halinde mevcut olabilir. $SO_4^{\bullet-}$ 'un $HO^\bullet$ 'ya dönüşümünün pH'ya bağlı olduğu ve alkali pH'da daha belirgin hale geldiği gösterilmiştir. Romero ve

ark. (2010) persülfat esaslı kimyasal oksidasyon sisteminde pH'nın $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ve $\bullet\text{OH}$ oluşumuna olan etkisini araştırmış ve $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikalleri ağırlıklı olarak pH<7'de; $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ve $\bullet\text{OH}$ pH 9'da ; $\bullet\text{OH}$ esas olarak daha bazik pH'da (yani, pH 12) mevcut bulunmuştur.



Literatürde, H_2O_2 ve persülfatın $\bullet\text{OH}$ ve $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikallerine alkali aktivasyonu için çeşitli mekanizmalar önerilmiştir. Kolthoff ve Miller (1951), persülfatın homolitik olarak parçalanmalarının iki $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikaline dönüştürdüğünü ve daha sonra reaksiyona girerek $\bullet\text{OH}$ radikallerini oluşturduğunu öne sürmüşlerdir. Bunun aksine, Liu ve ark. (2016), persülfatın ilk önce peroksomonosülfata ayrıştığını ve daha sonra da SO_4^{-2} anyonuna ve moleküler oksijene parçalandığını ileri sürmüşlerdir. Bununla birlikte, yukarıdaki mekanizmaların hiçbiri sistematik olarak değerlendirilmemiştir (Devi vd., 2016).

Qi vd. (2016), bir baz kullanarak PMS' yi etkili olarak aktive edilebilir ve çeşitli organik kirleticilerin degradasyonunda kullanmış ve yaptıkları çalışmanın bulgularının alkali atıksuların arıtımı için faydalı bilgiler sağladığını ve özellikle PMS'nin aktivasyonunda yeni bir metot olarak ortaya çıktığını ifade etmişlerdir.

2.2.2. Demir Esaslı Aktivasyon

Kesikli ve sabit yataklı sürekli akışlı arıtma sistemlerinde organik bileşiklerin bozunması için kimyasal oksidasyon proseslerinde aktive edici maddeler olarak demir ve oksitlerinin uygulanması üzerine bir dizi çalışma rapor edilmiştir (Tablo 2.1.). Demir (Fe) ile aktive edilmiş H_2O_2 dayalı oksidasyon prosesi, iyi yapılandırılmış bir işlemdir ve yaygın olarak Fenton prosesi olarak bilinir. Fenton prosesi, farklı türdeki kirletilmiş atık su sistemlerinde çeşitli kirleticilerin bozunması için başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Genel olarak, Fe dayalı kimyasal oksidasyon prosesi, değişen miktarlarda kirleticinin bozunmasıyla H_2O_2 ayrışmasını büyük ölçüde hızlandırır. Fenton prosesinin en büyük dezavantajları, çok miktarda $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çamuru üretimi ve dar pH aralığında (2-4) yürütülmesidir. Üretilen çamur miktarını azaltmak için düşük Fe konsantrasyonlarında H_2O_2 'nin verimli kullanılması zordur. Bu nedenle, Fenton sürecinin uygulanmasında H_2O_2 'nin besleme şekli dikkate alınmalıdır. Munoz ve ark. (2014) reaksiyon boyunca

birçok aşamada H₂O₂ ilavesinin ek radikal temizleme tepkimelerini önlediğini ve kısa reaksiyon sürelerinde (1 saat) etkili bir H₂O₂ tüketimi elde etmeye yardımcı olduğunu bildirmiştir. Ayrıca, reaksiyon sıcaklığının artması oksidasyon hızını ve mineralizasyon derecesini iyileştirmeye de yardımcı olur. Zazo ve ark.' da (2009) benzer sonuçları bildirmiş ve reaksiyon sıcaklığındaki artışın düşük Fe konsantrasyonunda bile •OH radikalleri üretimindeki artışa bağlı olarak fenol bozunumunda iyileşmeye yol açtığını ifade etmiştir.

Fenton prosesine benzer şekilde, persülfatın Fe⁺² ile aktivasyonu, trikloroetilen (TCE), anilin, pestisitler, klorofenoller ve azo boyaları gibi çeşitli kirleticilerin bozunması için büyük bir potansiyele sahiptir. Çözünmüş Fe⁺² ile persülfatın aktivasyonu, diğer aktivasyon tekniklerine kıyasla daha düşük aktivasyon enerjisi (yani, 14.8 kcal mol⁻¹) gerektirir, örneğin termal aktivasyon 33.5 kcal mol⁻¹ aktivasyon enerjisini gerektirir; bu da, SO₄•⁻ radikallerinin hemen üretilmesi ve daha sonra organik kirleticilerin bozunması için mümkün olan en iyi sonucu verir. Liang ve ark. (2004) Fe⁺² aracılı persülfat prosesi ile üretilen SO₄•⁻ ün TCE' yi hızla parçalamasına rağmen, reaksiyonun Fe⁺² fazlalığı nedeniyle SO₄•⁻ ün temizlenmesinden dolayı ani olarak yavaşladığını ve TCE'nin bozunmasının tamamlanmasının engellendiğini bildirmektedir (Denklem (2.10)). Süpürülen Fe⁺² iyonlarının, SO₄•⁻ ile reaksiyonu ile hızla Fe⁺³'e dönüştüğü bulunmuştur (Denklem (2.11)).



Bu nedenle, Fe⁺² ile aktive edilmiş persülfat prosesinin kabiliyeti, H₂O₂ veya persülfat aktivasyonundan sonra Fe⁺²' nin Fe⁺³' e hızla dönüşümü ile sınırlanır. Demir esaslı oksidasyon sisteminde Fe⁺² ve Fe⁺³' un farklılaşması teknik olarak zordur, çünkü Fe⁺² ve Fe⁺³ iyonları aynı anda reaksiyon zincirinde bulunur. Oh ve ark. (2011) 2,4-dinitrotoluenin bozunması için persülfat esaslı kimyasal oksidasyon prosesinde aktivasyon maddesi olarak Fe⁺² ve Fe⁰ etkinliğini karşılaştırmış ve Fe⁺²' nin kısa ömürlü olması ve reaksiyonu sürdürmek için sürekli eklenmesi gerekliliğine rağmen, Fe⁰' nin sürekli oksidasyonu destekleyebilen uzun süre kalıcı aktive edici bir madde olduğunu bulmuştur. Benzer şekilde, Liu ve ark. Fe⁺² tükenmesine bağlı olarak daha sonraki safhalarda SO₄•⁻ radikallerinin üretimi yavaşlarken, Fe ile aktifleştirilmiş persülfat sisteminde başlangıç aşamasında propaklorun bozulma veriminin yüksek olduğunu bildirmişlerdir. Yuan ve diğ.

(2014) persülfatın reaktivitesinin, demir elektrodunun elektrolizi vasıtasıyla elektrokimyasal olarak üretilen Fe^{+2} iyonları ile yönlendirilebileceğini bildirmiştir. Demir elektrotlarından üretilen Fe^{+2} iyonları persülfatı aktive eder ve $\bullet\text{OH}$ ve $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikallerini oluştururlar. $\bullet\text{OH}$ ve $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikalleri trikloroetilenin bozunmasına daha fazla katkıda bulunurlar. Akbari ve ark. (2016), elektrikle oluşturulmuş demir iyonu ile aktifleştirilmiş H_2O_2 ve persülfat sisteminde bisfenol A bozunmasında işletme parametrelerinin (pH, akım yoğunluğu, oksitleyici dozajı ve süre) etkilerini incelemiş ve elektrokimyasal sistemde üretilen Fe^{+2} iyonlarının miktarlarını belirlerken akım yoğunluğunun bisfenol A bozunmasında önemli bir rol oynadığını bulmuştur. Fe^{+2} temini, elektrokimyasal sistemdeki akımı ayarlayarak kolayca kontrol edilebilir.

Tablo 2.1. Organik bileşiklerin bozunması için demir aktivasyonlu oksidasyon işlemleri (Devi vd., 2016)

Kirlenici	Aktivasyon tekniği		Reaksiyon koşulları						Degradasyon
	Oksidan	Aktivasyon metodu	pH	Reaksiyon süresi	Kirlenici konsantrasyonu	Sıcaklık (°C)	Oksidan konsantrasyonu	Aktivasyon ajanı Doz/Konsantre	
Trikloroetilen	PS	Sitrik asit şelatlı Fe(II)	3.9	60 dakika	n.a. ^a	20±0.5	PS/Fe/sitrik asit 15:2:1	0.05 mM sitrik asit	%100
p-Nitroanilin	PS	Demir oksit	7.0	300 dakika	0.2 mM	25	8.0 mM	5.32 g/L	%100
Alachlor	H ₂ O ₂	Fe ²⁺ , L-askorbik asit	3.0	120 dakika	100 µM	21±1	2.0 mM	10:1	%90
Mikrokirlenitçiler	H ₂ O ₂	Fenton	7.8	120 dakika	7081 ng/L	22	%30 H ₂ O ₂	5 mg Fe ²⁺ /L	%90
Oksitetrasiklin	H ₂ O ₂	UV	7.0	10 saat	10 mM	25	0.5 mM	n.a.	88.9
TOC (carbamazepine)	PS	Fe ²⁺ H ₂ O ₂	2.8	120 dakika	14 mg/L	25	PS-300 mg/L	Fe ²⁺ -5 mg/L H ₂ O ₂ -100 mg/L	PS/Fe-16.0 PS/H ₂ O ₂ -17.5 PS/Fe/UV/H ₂ O ₂ -87.7
Pentaklorofenol	PMS PDS H ₂ O ₂	elektrokimyasal	7.0	30 dakika	5*10 ⁵ M	25	C _{NaCl} -1.7mM Akım-90mM	9.9 * 10 ⁻⁵ M	%75 %60 %56
2,4-diklorofenol	PS	Fe ²⁺ nZVIb nFe ₃ O ₄	3.0	180 dakika	30 mg/L	25	12.5 mM	1.0 mg/L	%34.4,%37.8,%5.8
2,4-Dinitrotoluen	PS	Demir sülfür	2.8	300 dakika	n.a.	22±3	250 mg/L	1.0 g	%91
Evsel atıksu	PS	Fe	3.0	60 dakika	0.5 µM	n.a.	2:1 (PS/Fe)	1:40 (Karbamazepin: PS)	%100
Şaraphane atıksuyu	HSO ₅ ⁻	Fe	6.5	180 dakika	5391 mg/L	50	2.5 mM	1.0 mM	%51
Kereste imalathanesi atıksuyu	H ₂ O ₂	Fe	5.3	60 dakika	KOI-3040 mg/L	120	6400 mg/L	25 mg/L	%60
Yer altı suları (Trikloroetilen)	PS	elektrokimyasal	5.6	20 dakika	0.4 mM	n.a.	5.0 mM	100 mA	%99
Endüstriyel atıksu (Dinitrotoluen)	PS	Elektroliz	0.5	8 saat	TOC-300 mg/L	45	1.7 wt. %	6V(elektrot potansiyeli)	%70
Arsenik	PS	Fe	n.a.	4 saat	6.6 µM	25	20 µM	20 µM	%100

Kimyasal oksidasyon sisteminin bozunma verimliliğini arttırmak için etilendiamintetraasetik asit (EDTA), askorbik asit ve sitrik asit veya sitrat gibi farklı organik şelatlayıcı maddelerin kullanımı ile ilgili literatürde çeşitli çalışmalar bildirilmiştir. Fe^{+2} ile aktive edilmiş persülfat sistemine organik şelatlayıcı maddelerin (sitrik asit) ilavesi, sitrik asit ile şelatlaşma yoluyla Fe^{+3} yı stabilize ederek TCE bozunma verimliliğini artırır ve demir hidroksit/demir oksit gibi çökmesini önler. Bolobajev ve ark., (2015) alaklor bozunması için Fe^{+3}/H_2O_2 sisteminde L-askorbik asitin etkisini araştırmış, L-askorbik asitin, ara ürün yarı-hidroaskorbat ve askorbil radikaller oluşturarak Fe^{+3} ün Fe^{+2} ye otokatalitik dönüşümünü kolaylaştırdığını ve bu da $\bullet OH$ radikallerinin oluşumunu ve alaklor bozunmasını sağladığını göstermiştir. Liang ve ark., (2009) EDTA şelatlı Fe^{+3} ile aktive edilmiş persülfat sistemi ile TCE bozunumunu araştırdılar ve tek başına ve kombinasyon halinde Fe^{+3} ve EDTA' nın varlığı, persülfat aktivasyonunda belirgin bir artışa neden olmamışken, EDTA/ Fe^{+3} aktive edilmiş persülfat sistemlerinde TCE varlığı persülfat aktivasyonunda belirgin bir artış sağlamıştır. Organik kenetleme maddelerinin aktivasyon için kullanımındaki en önemli neden, bunların oksidasyon reaksiyonunda bulunması veya serbest radikal ile reaksiyona girebilmesidir. Ancak, hiçbir çalışma reaksiyonun ilerlemesiyle birlikte kenetleme maddesinin konsantrasyonundaki değişimini rapor etmemiş ve bu etkinin boyutunu belirlemek için literatürde hiçbir bilgi mevcut değildir (Devi vd., 2016).

Metal katalizörlerin toksisitesi ve yeniden kullanımı çevreye ikincil bir kirleticinin salıverilmesine neden olmaktadır. Bu durumlarda; metal oksitler ve destekli metal oksitler katalizör olarak uygulanmaktadır. Fakat metal sızıntısı tamamen önlenememektedir. Bundan dolayı su arıtımında aktif sülfat radikallerini üretecek ve sistemden iyi ayrılabilen yeni katalizörler geliştirmek istenmektedir. Çeşitli uygulamalarda genel formülü MFe_2O_4 olan ($M=Mn, Fe, Co, Ni$ ve Cu diğ.) manyetik spinel tip ferrit partikülleri kullanılmaktadır. Ren ve ark. (2015), sol jel prosesiyle manyetik ferrosinel MFe_2O_4 hazırlamış sudan n-bütül ftalat degradasyonunda PMS' den radikaller üretmek için katalizör olarak kullanmışlardır.

Magnetit (Fe_3O_4), nano-magnetit (nano- Fe_3O_4) ve goethit ($\alpha-FeO(OH)$) içeren minerale dayalı aktivatörler persülfat aktivasyonu için de kullanılmaktadır. Ne yazık ki doğal olarak olduğu seviyelerde mineraller pratik uygulamalar için sınırlamalara sahiptir. Toprakta doğal olarak oluşan minerallerin konsantrasyonlarının etkili olarak persülfat aktivasyonu için yeterli olmadığı ileri sürülmüştür (Matzek ve Carter, 2016).

Wu vd. (2017), beş farklı çeşit demir oksihidroksit ve çözünmüş Fe^{+3} ile karanlık ortamda persülfat aktivasyonunu ve 4-tert-butilfenol'ün giderimini incelemiştir. Ferrihidrit (FH) ve akaganeitin (AK) en yüksek aktiviteye sahip olduğunu ve pH değerinin FH/persülfat sisteminde önemli bir etkiye sahip olduğunu AK/persülfat sisteminde ise önemli bir etkisinin olmadığını ifade etmişlerdir.

Gong vd. (2015), Fe@ACF 'i PMS'in aktivasyonunda kullanmış ve Fe@ACF 'nin etkili ve stabil bir katalitik yeteneğine sahip olduğunu ortaya çıkarmış ve boya gideriminde kullanmıştır.

2.2.3. Diğer Geçiş Metalleri Esaslı Aktivasyon

Atık su sistemlerinde kirleticilerin giderilmesi için kimyasal oksidasyon sisteminde H_2O_2 ve persülfatın aktivasyonu için yaygın olarak geçiş metalleri (Mn^{+2} , Ce^{+3} , Ni^{+2} , V^{+3} , Ru^{+3} ve Co^{+2}) kullanılmaktadır (Tablo 2.2). Demirin aksine, bu iki değerlikli metal iyonları aynı zamanda $\bullet\text{OH}$ ve $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikallerinin oluşmasına yol açan elektron transfer reaksiyonu yoluyla H_2O_2 ve persülfatın ayrışmasını katalize etmek için elektron verici olarak görev yapar. $\alpha\text{-MnO}_2$ nanotellerinde aktive edilmiş PMS sistemi önce $\bullet\text{OH}$ oluşmasına neden olur, bu $\bullet\text{OH}$ radikallerinin bir kısmı $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikalleri üretmek için PMS'yi uyarır. $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikalleri fenol bozunumuna daha aktif katılırken, $\bullet\text{OH}$ radikalleri $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikallerinin tükenmesinden sonra daha reaktif hale gelir. Saputra ve ark., (2013) fenol bozunumunda PMS'nin aktivasyonu için farklı bir dizi manganez oksit (MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 ve Mn_3O_4) kullanmış ve Mn oksitlerin katalitik aktivitelerinin Mn'nin kimyasal durumlarıyla ilişkili olduğunu bulmuştur. Mn_2O_3 'ün PMS' nin $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikallerine aktivasyonu için en etkili olduğu bulunmuştur ve 60 dakika içinde fenolü tamamen parçalamıştır.

Liu ve ark. (2012), Cu^{+2} 'nin aşağıdaki reaksiyona göre persülfatı etkin bir şekilde aktive ederek $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikallerini ve SO_4^{-2} anyonu oluşturduğunu bildirmiştir:



Cu^{+2} , aktivasyon prosesi boyunca Cu^{+3} 'e oksitlenebilir. Cu^{+3} kararsızdır ve muhtemelen propaklorun bozunmasında ilişkilidir ve düşük Cu^{+2} konsantrasyonlarında

propaklorun etkili bozunmasına neden olur. Geçiş metalleri arasında, Co^{+2} /PMS sisteminin nötr pH'da ve daha düşük dozda PMS ile en iyi performansı gösterdiği bildirilmiştir.



Ag^+ , Ag/persülfat sisteminde persülfatı aktive eden ve $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikallerinin oluşumuna neden olan, asidik koşullar altında 2,4-diklorofenolü daha verimli bir şekilde bozabilen başka bir metal iyonudur. Ancak, Ag/persülfat sistemi, Co^{+2} /PMS sistemi kadar verimli bulunmamıştır. Oksidant-kirletici molar oranı, metal katalizli kimyasal oksidasyon sisteminin etkinliğinin belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Kirleticilerin bozunmasını maksimuma çıkarmak için optimum oksidant-metal oranı gereklidir. Bazı metallerin (örn., Co^{+2}) oksitleyicileri tamamen etkinleştirmek için stokiyometrik miktarlardan daha az miktarda olması gerekirken, diğerleri daha yüksek miktarda gereklidir (örn. Fe). Bu eğilim, tek metal iyonlarının oksitleyicilerle olan karakteristik reaktivitesinin (örneğin, Co ve Cu çok reaktiftir) yanı sıra reaksiyon sırasında metal özelliklerinin değişimi ile ilgilidir. Örneğin, Cu^{+2} ve Ag^+ ile birleştirilmiş persülfat, zamanla yavaş ama sürekli serbest radikal oluşumu gösterirken, Fe^{2+} esaslı sistem, Fe^{2+} 'nin Fe^{+3} 'e oksidasyonu nedeniyle kısa sürede serbest radikallerin nispeten hızlı bir şekilde üretilmesini sağlar. Nfodzo ve Choi (2011), geçiş metalleri ile (Co^{+2} , Cu^{+2} ve Ag^+) aktive edilmiş PMS ve persülfat sisteminde üretilen $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikallerinin reaktivitesini araştırmışlardır. PMS sisteminin, aktivasyon için kullanılan geçiş metale bakılmaksızın, persülfat sistemine kıyasla triklosinin bozunmasında daha etkili olduğu bulunmuştur. Persülfatın metal iyonlarıyla aktivasyon davranışının PMS'den tamamen farklı olduğu bulunmuştur. Ag^+ ile aktive edilen persülfat en iyi bozunma verimini gösterirken, persülfat/ Co^{+2} ve persülfat/ Cu^{+2} sistemleri kullanıldığında zayıf reaktivite gözlenmiştir. Buna karşılık, Co^{+2} ve Cu^{+2} ile aktive edilen PMS, en iyi bozunma verimini gösterirken, PMS/ Ag^+ sistemi zayıf bozunma verimi göstermiştir. Triclosan'ın bozunma verimi, oksidant konsantrasyonundaki artış ile birlikte gelişme gösterirken, triclosin degradasyonu fazla metal konsantrasyonu tarafından $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikallerinin süpürülmesiyle olumsuz etkilenmiştir. Bu davranış, sırasıyla PMS ve persülfat ile geçiş metallerinin kompleksleşme davranışlarının temelinde açıklanabilir. Kükürt koordinasyonlu PMS/ Co^{+2} ve hem kükürt hem de oksijen koordinasyonlu PMS/ Cu^{+2} , sadece oksijen koordinasyonlu PMS/ Ag^+ kompleksine göre daha iyi reaktiviteye sahiptir.

Tablo 2.2. Organik bileşiklerin parçalanması için geçiş metalle aktive edilmiş oksidasyon işlemleri (Devi vd., 2016)

Kirletici	Aktivasyon tekniği		Reaksiyon koşulları						Degradasyon
	Oksidan	Aktivasyon metodu	pH	Reaksiyon süresi	Kirletici konsantrasyonu	Sıcaklık (°C)	Oksidan konsantrasyonu	Aktivasyon ajanı Doz/Konsantre	
2,4-diklorofenol	PMS	Co ⁺²	6.5	4 saat	n.a. ^a	25	10: 1, Oksidan /katalizör	14 mM H ₂ SO ₄	2,4-DCP-% 99 TOC-%32
4-Klorofenol	H ₂ O ₂	CuO Cu/Al ₂ O ₃ CuO·ZnO/Al ₂ O ₃	7.0	4 saat	0.72 mN	28	24 mM H ₂ O ₂	1 g / L katalizör	0.26 mM 0.49 mM 0.33 mM
Fenol	PMS	α-MnO ₂	n.a.	90 dakika	20 mg/L	25	6.5 mM	0.2 mg/L α-MnO ₂	%100
Propachlor	PS	Cu ⁺²	4.0	32 saat	10 mg/L	55	5 mM	2.5 mM	%100
Benzen	PS	Goetit	8.0	32 gün	1000 µM	n.a.	1 mM	50 g/L	%25
Asetaminofen	PS	TiO ₂	7.0	2 saat	10 mg/L	n.a.	0.132 mM	TiO ₂ = 0.3 g/L	%72.7
Tabakhane atıksuyu	H ₂ O ₂	CoO katkılı aktif karbon	3.5	300 dakika	KOİ-2000 mg/L	25	10 mM	1.0 wt. %	%77
Triklosan	PS PMS	Co ⁺² Cu ⁺² Ag ⁺	7.0	240 dakika	0.155 mM	25	0.155 mM	Triclosan: oksidan: metal = 1: 5: 5	PMS PS %51 %10 %97 %10 %97 %40
Fenol	PMS	Mn ₂ O ₃	n.a.	60 dakika	25 mg/L	25	2.5 g/L	0.4 g/L	%100
Şaraphane atıksuyu	HSO ₅ ⁻	Co Cu	6.5	180 dakika	5391 mg/L	50	2.5 mM	1.0 mM	%42 %35
Tekstil atıksuyu	PMS	ZVC	4	150 dakika	KOİ-1550 mg/L	23 ± 3	20 mM	4000 mg/L	%58.6 %65.1

Farklı bileşiklerin arıtımı için farklı proseslerin etkinliğinin (UV/H₂O₂, UV/PMS ve UV/persülfat) karşılaştırılmasına ilişkin bazı raporlar mevcuttur. Antoniou ve ark., (2010) UV/H₂O₂, UV/PMS ve UV/persülfat olmak üzere üç farklı prosesi kullanarak mikrokistin-LR'nin (MC-LR) bozunumunu araştırmış ve UV/PMS ve UV/persülfatın MC-LR'nin bozunması için en etkili teknik olduğunu bulmuştur. Benzer şekilde, Mehdi-Ahmed ve Chiron (2014), UV/H₂O₂ sistemi ile üretilen •OH radikallerine kıyasla UV/persülfat sistemi ile üretilen SO₄•⁻ radikallerinin daha yüksek seçicilik ve reaktivitesi nedeniyle atık su arıtma tesisi atık suyundaki ciprofloksasin giderimi için UV/PMS'nin UV/H₂O₂ sistemine kıyasla daha iyi kinetik performans gösterdiğini bildirmiştir. Criquet ve Leitner (2009), persülfat/UV sistemi ile üretilen SO₄•⁻ radikallerinin, UV/H₂O₂ sistemine kıyasla nötr pH'da asetik asidin mineralizasyonunda daha etkili olduğunu, persülfat/UV sisteminin yan ürünlerin oluşumunu önlediğini ve asetik asit ile SO₄•⁻ radikallerinin reaksiyonunu kolaylaştırdığını bildirmiştir (Devi vd., 2016).

Yu vd. (2016), PMA' nin parçalanma hızlarını ve reaktif türlerinin oluşum hızlarını bir mangan oksit, üç demir oksit ve üç tane toprak fraksiyonunun varlığında incelemişler ve araştırma sonuçlarının peroksimonosülfatın kimyasal oksidasyon proseslerinde oksitleyici kaynağı potansiyeline sahip olduğunu ortaya çıkardığını ve halojenli kirleticilerin arıtımında çok etkili olduklarını ifade etmişlerdir.

Liu vd (2015), PMS/Fe₃O₄-MnO₂ sisteminde SO₄•⁻ ve •OH radikal türlerini tespit etmiş esas türlerin sülfat radikalleri olduğunu ortaya çıkarmışlardır. Fe₃O₄-MnO₂ nano kompozitlerinin organik kirleticilerin gideriminde PMS'den sülfat radikallerinin etkili üretimi için düşük fiyatlı, çevresel olarak dost ve etkili olduğunu ifade etmişlerdir.

Tang ve ark. (2015), peroksimonosülfatın aktivasyonunda mangan oksit nanopartiküllerin potansiyelini araştırmışlar ve beş reaksiyon döngüsünden sonra dahi yüksek katalitik aktivitesini sürdürdüğünü ifade etmişlerdir.

2.2.4. Isı Aktivasyonu

Isı-aktivasyon, H₂O₂ ve persülfatın aktivasyonu için sıklıkla kullanılan başka bir tekniktir. Kirleticilerin daha kısa sürede giderilmesini sağlayan basit ve son derece etkili bir aktivasyon tekniğidir (Tablo 2.3) (Devi vd., 2016). Isı aktivasyonunun, sülfat radikallerinin yüksek oluşum verimi ve daha az atık persülfat oluşumu sağladığı öne

sürülmüş, böylece yeni ortaya çıkan kirleticilerin gideriminde popüler olmuştur (Chen vd., 2017).

Proses sıcaklığının artırılması H_2O_2 ve persülfatın sırasıyla $\bullet OH$ ve $SO_4\bullet^-$ radikallerine ayrışmasını hızlandırır ve sonuç olarak organik kirleticilerin mineralizasyonu artar ve bu da arıtma süresini kısaltır. Gu ve ark. (2011), persülfat ile TCE'nin reaksiyonunun $20\text{ }^\circ C$ ' de çok yavaş olduğunu ve 10 saat sonra TCE'nin sadece % 7.6 oranında oksitlendiğini bildirmiştir. Sıcaklığın $30\text{ }^\circ C$ ' den (% 31.6; 10 saat) $50\text{ }^\circ C$ ' ye (% 100; 2 saat) yükseltilmesiyle TCE gideriminde önemli bir artış gözlenmiş, bu da artan bir sıcaklığın TCE giderme oranını önemli ölçüde artırabileceğini ve giderme zamanını kısaltabileceğini öne sürmektedir. Oh ve ark. (2009), polivinil alkolün (PVA) oksidasyonunda sıcaklığın etkisini incelemiş ve reaksiyon sıcaklığının $20\text{ }^\circ C$ 'den (% 30) $50\text{ }^\circ C$ 'ye (% 92) yükseltilmesiyle oksidasyon verimliliğinin arttığını bulmuştur. Dahası, sıcaklık $60\text{ }^\circ C$ 'den $80\text{ }^\circ C$ 'ye yükseltildiğinde tepkime süresi de 30 dakikadan 10 dakikaya önemli ölçüde azalmıştır. Ancak, yüksek sıcaklığın uygulanması, proses verimliliğini ve işletme maliyetini etkilemektedir. Isıl işlem uygulamasını düşünmeden önce, birçok organik kirleticinin yüksek sıcaklıklarda daha yüksek çözünürlüğe sahip olduğu ve yüksek sıcaklıkta buharlaşma proseslerini hızlandırabileceği göz önünde bulundurulmalıdır.

2.2.5. Radyasyon Aktivasyonu

Atıksu arıtımı için UV radyasyonu, γ -radyasyon ve titreşim radyolizi gibi birçok farklı radyasyon tipi kullanılmaktadır. Bunların arasında UV ışınlamasının, yüksek enerjisi ve yüksek emiciliği nedeniyle atık su sistemlerindeki kirleticilerin giderilmesinde en etkili olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte, $-NH_2$ grubu içeren bazı kirleticiler sadece UV ile etkili bir şekilde parçalanamamıştır. UV sistemlerinin degradasyon verimi; H_2O_2 , persülfat, PDS ve PMS gibi kimyasal oksidantlarla kombine edildiğinde önemli ölçüde artırılabilir. UV ışınlaması, atıksu sistemlerinde organik kirleticileri parçalama potansiyeline sahip olan $\bullet OH$ ve $SO_4\bullet^-$ radikallerini üretmek için H_2O_2 ve persülfatı aktive eder (Tablo 2.3.). Lin ve ark. (2011), farklı pH'da sulu fazda fenolün degrades etmek için UV/sodyum persülfat prosesinin uygulanabilirliğini araştırmış ve bazik pH'da yüksek fenol giderme verimliliği elde edilebileceğini bulmuştur. Huang ve Huang (2009), bisfenolün degradasyonu için iki aşamalı bir oksidasyon prosesi incelemiş; i) $UV/S_2O_8^{2-}$ kullanılarak bisfenol A'nın ara ürünlere degradasyonunu ve ii) bisfenol A'nın ve ara ürünlerinin $H_2O_2/Fe^{+2/+3}$ kullanılarak

tam mineralizasyonu ve yaklaşık % 90'lık bir toplam organik karbon (TOK) giderimi elde etmişlerdir. Monteagudo ve ark. (2016), homojen bir sono-fotokatalitik oksidasyon işlemi (US/UV-C/H₂O₂/Fe⁺²) kullanılarak 50 mg/L antipirin (başlangıç çözeltisi TOK = 64 mg/L) içeren sentetik kentsel atıksuyunun mineralizasyonu üzerinde çalışmıştır. Optimum işletme koşulları altında antipirin'in tamamen giderimi sağlanmış ancak dayanıklı reaksiyon ara bileşikleri nedeniyle çözeltide yaklaşık 14 mg/L TOK kalmıştır. Bir başka çalışmada, aynı araştırma grubu, antipirin kentsel atık suyunun mineralizasyonu için ısı enerjisi (termal olarak ultrason) ve UV-C ışığı ile eşzamanlı olarak etkinleştirilen persülfat anyonlarını kullanmış, SO₄•⁻ dayalı mineralizasyon prosesi, daha kolay bozunabilir türevlerin üretilmesine neden olan bir başka reaksiyon yolunu etkinleştirdiği için antipirinin tam mineralizasyonu başarılmıştır.

Farklı bileşiklerin arıtımı için farklı proseslerin etkinliğinin (UV/H₂O₂, UV/PMS ve UV/persülfat) karşılaştırılmasına ilişkin bazı raporlar mevcuttur. Antoniou ve ark., (2010) UV/H₂O₂, UV/PMS ve UV/persülfat olmak üzere üç farklı prosesi kullanarak mikrokistin-LR'nin (MC-LR) bozunumunu araştırmış ve UV/PMS ve UV/persülfatın MC-LR'nin bozunması için en etkili teknik olduğunu bulmuştur. Benzer şekilde, Mehdi-Ahmed ve Chiron (2014), UV/H₂O₂ sistemi ile üretilen HO• radikallerine kıyasla UV/persülfat sistemi ile üretilen SO₄•⁻ radikallerinin daha yüksek seçicilik ve reaktivitesi nedeniyle atık su arıtma tesisi atık suundaki ciprofloksasin giderimi için UV/PMS'nin UV/H₂O₂ sistemine kıyasla daha iyi kinetik performans gösterdiğini bildirmiştir. Criquet ve Leitner (2009), persülfat/UV sistemi ile üretilen SO₄•⁻ radikallerinin, UV/H₂O₂ sistemine kıyasla nötr pH'da asetik asidin mineralizasyonunda daha etkili olduğunu, persülfat/UV sisteminin yan ürünlerin oluşumunu önlediğini ve asetik asit ile SO₄•⁻ radikallerinin reaksiyonunu kolaylaştırdığını bildirmiştir (Devi vd., 2016).

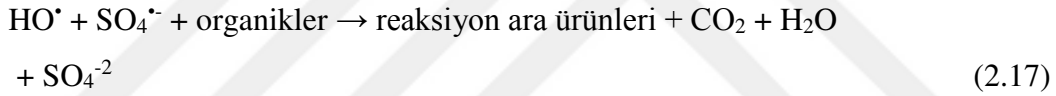
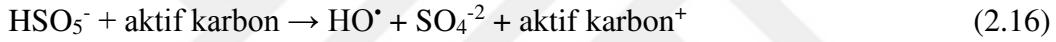
Tablo 2.3. Organik bileşiklerin parçalanması için radyasyon ve ısıyla aktive edilmiş oksidasyon işlemleri (Devi vd., 2016).

Kirletici	Aktivasyon tekniği		Reaksiyon koşulları						Degradasyon
	Oksidan	Aktivasyon metodu	pH	Reaksiyon süresi	Kirletici konsantrasyonu	Sıcaklık (°C)	Oksidan konsantrasyonu	Aktivasyon ajanı Doz/Konsantre	
2,4,6-Triklorofenol	PMS	AC/UV (253.7 nm)	5	75 dak	n.a.	25 ± 3	8.0 mM	0.75 g AC	KOI-% 50.2 TOC-%31.2 Klor-%55 ^a
TOC ^a (Carbamazepine)	PS	UV-C (200–280 nm)	2.8	120 dak	14 mg/L	25	UV-C-7.8 * 106 Einstein/s	PS-300 mg/L	PS/UV-21.4
Asetik asit	PS H ₂ O ₂	UV (253.7 nm)	5		140 µM	n.a.	1755 µM PS 1780 µM-H ₂ O ₂	n.a.	PS/Fe/US ^a /UV-76.4
Siprofloksasin	PS PMS H ₂ O ₂	UV-C (278 nm)	7	60 dak	50 µM	25 ± 2	20:1 PMS:CIP	1 mM	%30
Mikrokirlleticiler	H ₂ O ₂	UV (254 nm)	7.8	10 dak	7081 ng/L	22	30% H ₂ O ₂	UV-C-36 W	%100
Antipirin	PS	Sono-foto Fenton	2.8	120 dak	100 µM	50	UV-C-15 W US – 10%	1200 mg/L	%100
Sülfametazin	PS	Isı aktive	7-9	120 dak	n.a.	50	2 mM	n.a	%100
Mikrosistin-LR	PS	UV (365 nm)/ Isı	3.0	3.5 s	n.a.	25 ± 0.5	100:1 molar oranı	1.0 mg/L Co	%77 - pH 7 %86 - pH 9
1,1,1-Trikloroetan	PS	ısı	n.a.	2 s	20 mg/L	50	100:1 PS:TCA	n.a.	%52 %77
Tetrakloroeten	PS	ısı	7.4	8 s	4.5 × 10 ⁻⁵ M	60	4.5 × 10 ⁻⁴ M	10:1 molar oranı	%100
aVOC	PS	ısı	n.a.	72 s	20 g/L	40	1.0 g/L PS	n.a.	n.a.
TOC (carbamazepine)	PS	Isı (US)	2.8	120 dak	14 mg/L	25	US-100%	PS-300 mg/L	39 VOCs için >90% giderim
Asetaminofen	PS H ₂ O ₂	UV (253.7)	7.0	2 s	10 mg/L	n.a.	0.132 mM	n.a.	PS/US-26.4 PS/Fe/US/UV-76.4
Şarap atıksuyu	HSO ₅ ⁻	UV-A (370 nm)	6.5	180 dak	5391 mg/L	50	2.5 mM	n.a.	%100 %100
Kağıt hamuru ve kağıt atıksuyu	PS PMS	UV (253.7 nm)	8.2 4.0	120 dak	KOI-600 mg/L	n.a.	n.a.	12 W	%82

Rafineri atıksuyu	H ₂ O ₂	TiO ₂ , UV	4	120 dak	KOI-350 mg/L	37	2.4 mL	UV-11W TiO ₂ – 100 mg/L	%50 %41.6
Endüstriyel atık su (lineer alkil benzen)	H ₂ O ₂	UV (365 nm) O ₃ UV+O ₃	7	180 dak	KOI-350 mg/L	n.a.	100 mM	UV-15W	%25.35
Kereste fabrikası atıksuyu	H ₂ O ₂	Fe	5.3	60 dak	KOI-3040 mg/L	120	6400 mg/L	25 mg/L	%49%53%58
Arsenik	H ₂ O ₂	Mikroalga	n.a.	15 dak	50 µg	160	0.2 mL	500W	%60
RO brine Acyclovir Lamivudine Propranolol Sulfamethoxazole Carbamazepine	H ₂ O ₂ PS	UV (254 nm)	8.3	n.a.	n.a.	20 ± 2	5 mM H ₂ O ₂ 5mM PS	n.a.	%97 H ₂ O ₂ PS %48%94%45%100 %100 %100 %100 %100%92 %90

2.2.6. Aktif Karbon/Biyokömür Esaslı Aktivasyon

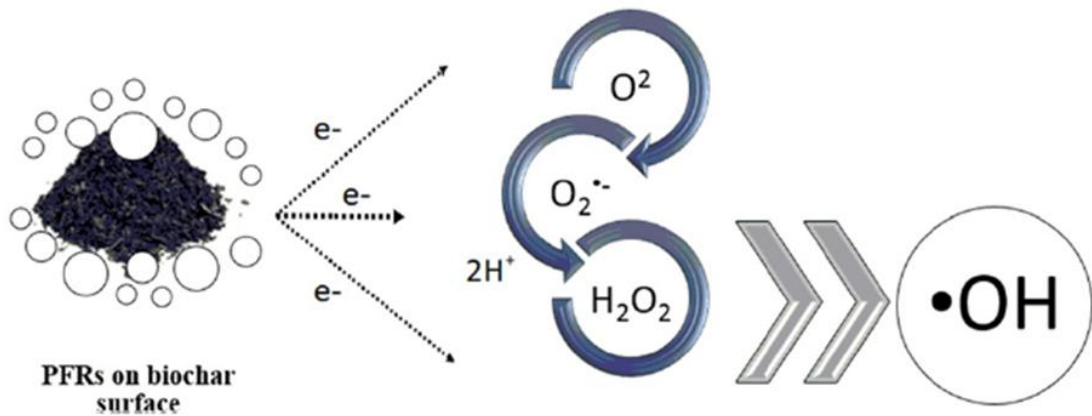
Aktif karbon, su ve atıksu arıtma sistemlerinde en uygun malzemelerden biridir. Bir adsorbent, heterojen bir katalizör ve büyük spesifik yüzey alanı, düşük maliyet ve yüksek gözenek hacmi nedeniyle bir destek olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Su veya atık su sistemlerinde organik kirleticilerin parçalanması için tek başına ve H_2O_2 (GAK/ H_2O_2 , GAK/ H_2O_2 /UV ışığı, GAK/Fenton) ile kombinasyon halinde granüler aktif karbonun (GAK) kullanımıyla ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Tablo 2.4.). GAK, Fenton reaktifinde demir (II) iyonunun davranışına benzer şekilde davranır. H_2O_2 ve persülfat GAK yüzeyiyle etkileşime girer ve elektron transfer mekanizması yoluyla $\bullet OH$ ve $SO_4^{\bullet -}$ üretir (Denklem (2.15)-(2.17)). Reaksiyonda üretilen $\bullet OH$ ve $SO_4^{\bullet -}$ radikalleri organik kirleticileri mineral bileşiklere ve organik ara maddelere parçalayabilir.



Biochar'lar, aktif karbona benzer özelliklere sahip yüksek yüzey alanlı karbonlu mikro gözenekli başka bir maddedir. Biochar, heterojen metal atomları ve biochara katalitik özellikler kazandıran semikinonlar, siklopentadieniller ve fenoksiller gibi kalıcı serbest radikal (PFR) grupları içerir. PFR'lerin, metal oksitlerin (CuO , Fe_2O_3) varlığında katekoller, hidrokinonlar ve fenoller gibi organik bileşiklerin termal ayrışması sonucu oluştuğu bulunmuştur. Piroliz sıcaklığı, PFR konsantrasyonunu ve biyokömürün katalitik özelliklerini belirlemede önemli bir rol oynamaktadır. Daha yüksek sıcaklıkta pirolizlenmiş biyokömür, nispeten daha düşük sıcaklıkta piroliz edilenlerden yüksek konsantrasyonda PFR içerir. PFR'ler çok reaktiftir ve poliklorlanmış bifeniller, 2- klorobifenil, As (III) vb. gibi organik kirleticileri etkin bir şekilde parçalayan H_2O_2 'nin $\bullet OH$ radikallerine ayrışmasını katalizler. PFR'lerin konsantrasyonu ve tipi sırasıyla $\bullet OH$ ve $SO_4^{\bullet -}$ radikallerinin üretilmesi için H_2O_2 ve persülfatın aktivasyonunda çok önemli bir rol oynamaktadır. Persülfat sisteminde, $SO_4^{\bullet -}$ baskın radikal türler olarak oluşur. $SO_4^{\bullet -}$ ve $\bullet OH$ genellikle birlikte bulunduğu halde, $\bullet OH$, OH^- veya H_2O ile $SO_4^{\bullet -}$ reaksiyonundan türer ve her ikisi de kirleticilerin parçalanmasını sağlar. H_2O_2 dayalı kimyasal oksidasyon

sistemlerinde, bu PFR'ler aşağıdaki adımlar kullanılarak $\bullet\text{OH}$ radikali oluşumuna katılabilir: 1) Biochar, elektronu O_2 'ye aktarır ve $\text{O}_2\bullet^-$ 'yi oluşturur; 2) $\text{O}_2\bullet^-$ serbest radikalden elektronu alır ve H_2O_2 üretir; 3) H_2O_2 serbest radikal ile tepkimeye girerek $\bullet\text{OH}$ radikalinin oluşumuna öncülük eder (Şekil 2.3.). PFR'lerin konsantrasyonu ile $\bullet\text{OH}$ radikalleri arasında doğrusal bir ilişki bulunmuştur. Biochar yüzeyinde bulunan PFR'lerin varlığı, farklı metaller (Fe^{+3} , Cu^{+2} , Ni^{+2} ve Zn^{+2}) ve fenolik bileşikler (hidrokinon, katekol ve fenol) ile reaksiyon yoluyla kontrol edilebilir. Fang ve ark., (2014) $\text{SO}_4\bullet^-$ üretimi için, metal muamelesi ile üretilen biocharın metal muamelesi olmadan üretilen biochardan daha etkili olduğunu bildirmiştir. Ghanbari ve ark. (2016), temizleyici ajanlar olarak metanol ve potasyum iyodürü kullanarak PMS/aktif karbon/UV sisteminde 2,4,6-triklorofenol (TCP) degradasyonunda yüzeye bağlı PFR'lerin ve diğer serbest radikallerin rolünü belirlemek için deneyler yapmış, aktif karbon yüzeyinde PMS aktivasyonu meydana geldiğinden PMS/aktif karbon ve PMS/aktif karbon/UV sistemlerinde yüzeye-bağlı PFR'lerin TCP'nin degradasyonunda önemli bir rol oynadığı bulunmuştur. Bununla birlikte, biochar içindeki PFRlerin oluşumunun tam mekanizmasını ve PFR'lerin H_2O_2 ve persülfatın aktivasyonundaki rolünü araştırmak için daha ileri çalışmalara ihtiyaç vardır (Devi vd., 2016).

Yang ve diğ. (2015), aktif karbon fiberi (ACF) peroksimonosülfatın (PMS) aktivasyonu için kullanmış ve çok küçük bir dozajda ACF'nin Asit Orange 7 (AO7)'nin giderilmesi için PMS etkili bir şekilde aktive edildiğini ifade etmişlerdir.



Şekil 2.3. Biochar kullanarak H_2O_2 'nin aktivasyonunu içeren adımlar (Devi vd., 2016)

Tablo 2.4. Organik bileşiklerin parçalanması için aktif karbon/biochar ile aktive edilmiş oksidasyon işlemleri (Devi vd., 2016)

Kirlenici	Aktivasyon tekniği		Reaksiyon koşulları						Degradasyon
	Oksidan	Aktivasyon metodu	pH	Reaksiyon süresi	Kirlenici konsantrasyonu	Sıcaklık (°C)	Oksidan konsantrasyonu	Aktivasyon ajanı Doz/Konsantre	
2,4,6-Triklorofenol	PMS	Aktif karbon/UV	5	75 dakika	n.a. ^a	25 ± 3	8.0 mM	0.75 g/L	KOİ-% 50.2 TOC-%31.2 Klor-%55
PCB	PS	Biochar	7.4	4 saat	8.0 mM	25	3.9 µM	1 g/L	%49
Dietil ftalat	H ₂ O ₂	Biochar	7.4		10 mM	25	2 mM	1 g/L	%100
2-Klorobifenil (2-CB)	H ₂ O ₂	Biochar	7.4	2 saat	10.6 mM	25	10 mM	1 g/L	%95
Metil tert-bütül eter	PS	GAK	5.4	20 dakika	1.95 mg/L	25	40 g/L	0.25 g/mL	%18.7
4-Klorofenol	H ₂ O ₂	Fe + AC	3	270	100 mg/L	30	6.6 mmol/L	200 mg/L	96.1
Dibutyl ftalat		Demir yüklü aktif karbon	8	60 dakika	2 mg/L	25	n.a.	100 mg/L	%46
Acid orange 7	PS	GAK	5.1	5 saat	20 mg/L	25	1.0 g/L	PS/AO7 molar oranı = 100/1	%90

2.2.7. H₂O₂ Dayalı Persülfat Aktivasyonu

Hidrojen peroksit, su ve atık su sistemlerinde farklı organik kirleticilerin oksidasyonu için yüksek indirgeme potansiyeline sahiptir. Ancak H₂O₂'nin organik kirleticilerle doğrudan reaksiyonları çok az önem taşımaktadır, çünkü reaksiyon çok yavaştır ve bu gibi durumlarda bozunma verimi çok düşüktür. H₂O₂ ve persülfatın birlikte uygulanması, aktivasyon maddesinin (örneğin, geçiş metali, ısı, alkali) ilavesi olmadan bile, yeraltı suyunda ve akiferlerde persülfatı aktive ettiği gösterilmiştir. Bu aktivasyon sürecinin arkasındaki mekanizmalar hala belirsizdir ve ayrıca H₂O₂ ve persülfat arasında gerçekleşen reaksiyon tipi üzerinde bir sorun ortaya çıkar. Fe ve Mn oksit (goetit, pirrolit, ferrihidrit) içeren çeşitli toprak minerallerinin H₂O₂'ye karşı katalitik olarak aktif olduğu bildirilmiştir. H₂O₂'nin mineral bileşiklerle reaksiyonunun •OH ve O₂•⁻ radikallerinin oluşumunu başlatabileceği ve ayrıca persülfatla reaksiyona girerek çoğalma reaksiyonu yoluyla SO₄•⁻ radikalleri oluşturduğu varsayılabilir.



Literatürde H₂O₂'nin persülfat prosesinde aktivatör olarak kullanılabileceği görülmektedir. Ancak, persülfat aktivasyonunda H₂O₂'nin rolünün hala zayıf olduğu ispatlanmıştır. H₂O₂'nin gerçekten persülfatı aktive edip etmediği veya dolaylı olarak degradasyon reaksiyonlarına girip girmediği ve organik kirleticilerin bozunma verimliliğini arttırmaya yardımcı olup olmadığı açık değildir (Devi vd., 2016).

3. KİMYASAL OKSİDASYON PROSESİNİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER

3.1. Tamamıyla Üretken Olmayan Reaktörler

•OH ve SO₄•⁻ radikallerinin aktivitesi, reaksiyon karışımında çeşitli süpürücülerin varlığı ile etkilenmektedir. En yaygın radikal temizleyici türleri; karbonatlar, bikarbonatlar ve klorürlerdir. Karbonatlar, bikarbonatlar ve klorürün ayrıca, katalitik ve radikal temizleme bölgelerini daha da etkisizleştirebilen metaller ve minerallerle kompleksler ve çökelti oluşturduğuna da inanılmaktadır.

3.1.1. Karbonatlar ve Bikarbonatlar

Karbonatlar ve bikarbonatlar, su ve atıksu sistemlerinde en yaygın olarak var olan anyonlardır. Kirlenici degradasyon hızını ve oksidant ayrışmasını etkileyen serbest radikalleri temizleme yeteneğine sahiptirler. Karbonatlar ve bikarbonatlar, •OH ve SO₄•⁻ radikalleriyle kompleksleşme reaksiyonuna girerler ve karbonat radikalleri oluştururlar.



Yeni üretilen karbonat radikallerinin, organik bileşiklerin bozunması için yeterli indirgeme potansiyeline (1.63 V) sahip oldukları bildirilmiştir. Karbonat radikallerinin organik kirlenicilerle olan reaktivitesi ve bunların zincir reaksiyonlarındaki rolü tam olarak anlaşılamamıştır, ancak aktive edilmiş persülfat prosesinin performansı üzerinde genel olarak olumsuz etki gözlenmiştir. Literatürde karbonatın yaklaşık % 0-30 aralığında HO• radikallerini temizleyebileceği tanımlanmıştır. Karbonatların ve bikarbonatların nötr pH'da bozunma verimliliğine etkisi bulunmamıştır, ancak karbonat radikalleri alkali pH'da olduğundan, artan pH ile birlikte karbonatların kimyasal oksidasyon sistemleri üzerindeki olumsuz etkisi artmıştır. Benzer şekilde, bikarbonat iyonlarının önleyici etkisinin, bikarbonat iyonu konsantrasyonunun 1' den 100 mM 'ye artması ile arttığı bulunmuştur.

Bu davranış, bikarbonat iyonunun $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikal süpürücü gibi davranması üzerine açıklanabilir. Fe (II) dayalı H_2O_2 proseslerinde, karbonatların ve bikarbonatların metal yüzeye adsorbe oldukları ve katalitik ve temizleme bölgelerini etkisiz hale getirdikleri bulunmuştur. Farklı araştırmacılar, karbonatların ve bikarbonatların metal veya mineral yüzeylerle etkileşimi yoluyla sulu kompleksler veya katı çökeltiler oluşturduğunu, bununda proses verimliliğini olumsuz yönde etkilediğini bildirmiştir. Yukarıdaki gözlemlerin aksine, bazı çalışmalar karbonat ve bikarbonat konsantrasyonunun bozunma süreci üzerindeki olumlu etkisini bildirmiştir. Yang ve ark. (2011), $\bullet\text{OH}$ ve $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikalleri kullanılarak çeşitli kirleticilerin bozunumunu incelemiş ve bozunma sürecinde karbonat radikallerinin katılımından dolayı bozunma oranının beklenenden yüksek olduğunu bulmuştur. Karbonat radikallerinin $\bullet\text{OH}$ ve $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikallerine kıyasla kirleticilere karşı çok daha seçici olduğu bulunmuştur.

Yukarıdaki tartışmalar, karbonatlar ve bikarbonatların, aktif H_2O_2 ve persülfat esaslı kimyasal oksidasyon proseslerinin performansı üzerinde olumlu ve olumsuz etkileri olabileceğini öne sürmektedir; ancak mevcut deneysel kanıtlardan bu iyonların normal olarak proses verimliliği üzerinde olumsuz etkisi olduğu açıktır. Bununla birlikte, spesifik eşik konsantrasyonlarının belirlenmesi zorlu bir iştir, çünkü gerçek konsantrasyonun miktarının belirlenmesi, ayrılması ve tanımlanması kolay değildir. Diğer sistem değişkenleri de önemli bir rol oynamaktadır (Devi vd., 2016).

3.1.2. Klorürler

Klorür iyonları (Cl^-) su ve atık su sistemlerinde yaygın olarak bulunur. Son zamanlarda, su ve atık su sistemlerinde Cl^- iyonlarının varlığı, organik kirleticilerin bozunmasına neden olmasının yanısıra, $\bullet\text{OH}$ ve $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikallerinin süpürülmesinde olası katkılarından dolayı büyük ilgi görmüştür. Ancak, farklı araştırmacılar tarafından karışık sonuçları olduğu bildirildiğinden, Cl^- iyonlarının kesin rolü hala açıkça anlaşılamamıştır. Birkaç çalışma, kirleticilerin degradasyonunda Cl^- iyonları varlığının tamamlayıcı etkisini bildirirken, diğerleri engelleyici etkisini bildirmiştir. Örneğin, Yang ve ark. (2011), Cl^- iyonlarının varlığının, PMS'nin aktivasyonunda Cl^- etkisinden dolayı azo boyasının bozunmasını muhtemelen artırabileceğini bildirmiştir. Ayrıca, Chan ve Chu (2009), Cl^- tarafından $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikallerinin süpürülmesi ve $\text{Cl}\bullet$ ve $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ gibi zayıf radikal oluşumu nedeniyle, azo boyasının degradasyonunda Cl^- 'nin engelleyici etkisini bulmuşlardır.

Literatürden, inhibisyon etkisine neden olan Cl^- iyonlarının birkaç eşik konsantrasyonunun olduğu anlaşılmaktadır. Liang ve ark., (2006) 0.2 M konsantrasyonun altında Cl^- iyonlarının varlığının TCE parçalanması üzerinde herhangi bir etkisi olmadığını, yüksek Cl^- konsantrasyonlarında (>0.2 M) TCE giderimini azalttığını bildirmiştir. Dahası, bazı çalışmalar Co/PMS sistemi ile azo boya degradasyonu üzerinde Cl^- (yani tamamlayıcı ve inhibe edici) ikili etkilerini bildirmiştir. Wang ve ark. (2011), Cl^- iyonlarının konsantrasyonu düştüğünde (0-10 mM) azo boyalarının gideriminin önemli ölçüde azaldığını, buna karşın azo boyalarının uzaklaştırılmasının Cl^- iyonlarının yüksek konsantrasyonunda (>100 mM) belirgin şekilde hızlandığını bildirmiştir. Dahası, su arıtma sisteminde Cl^- iyonlarının varlığına bağlı olarak, yüksek toksik ve dayanıklı klorlu yan ürünlerin oluşumuyla ilgili bazı raporlar mevcuttur. Bu klorlanmış yan ürünlerin ayrışması, klorofenol, klorobenzen ve klorobenzoat gibi bozunma ürünlerinin oluşumuna neden olabilir. Bu bozunma ürünleri doğada daha kanserojendir ve nispeten yüksek biyoakümüülasyon potansiyeline sahiptir.

Bu nedenle, bu belirsiz sonuçları daha iyi anlamak için, Fang ve ark. (2012) , $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikali esaslı sistemde organik kirleticiler ve serbest radikaller ile ($\bullet\text{OH}$ ve $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikali) Cl^- 'un etkileşiminin potansiyel mekanizmalarını araştırmıştır. Cl^- 'nin serbest radikallerin dağılım düzenini ve seçiciliğini etkilediği ve radikal türlerin genel konsantrasyonunu arttırdığı bulunmuştur. $\text{SO}_4^{\bullet-}$ veya $\bullet\text{OH}$ radikallerinin Cl^- ile reaksiyona girmesi ve klor ($\text{Cl}\bullet$) ve daha sonra da diklorür radikallerinin ($\text{Cl}_2^{\bullet-}$) (Denklem (3.5)-(3.7)) oluşması nedeniyle serbest radikallerin toplam konsantrasyonu artmıştır, bunun sonucunda degradasyon reaksiyonu için mevcut $\text{SO}_4^{\bullet-}$ veya $\bullet\text{OH}$ konsantrasyonunda azalma olmuştur.



Ayrıca, üretilen $\text{Cl}\bullet$ ve $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ sulu ortamda yeni $\bullet\text{OH}$ radikalleri oluşturabilir. Böylece, tamamen farklı türlerde reaksiyonların ortaya çıkması nedeniyle reaksiyonda genel radikal konsantrasyonu artar (radikal süpürme (Denklem (3.8)); radikal üretim (Denklem (3.9) - (3.10)).





Bu klor radikalleri birincil $\text{SO}_4^{\bullet-}$ veya $\bullet\text{OH}$ radikallerine göre genel olarak daha az reaktiftir ve organik kirleticilerle reaksiyona girerek halojenli yan ürünlerin oluşumuna neden olabilir. Cl^- iyonunun radikal süpürücü olarak davrandığına dair kanıtlara rağmen, Cl^- iyonun reaksiyon yayılımlarını destekleyebileceği bildirilmiştir. Cl^- iyonlarının engelleyici etkileri için farklı eşik konsantrasyonu literatürde tanımlanamamıştır, çünkü böyle bir eşik sıcaklığa bağlı veya sisteme bağımlı olabilir (Devi vd., 2016).

Monteagudo ve ark. (2016), antipirin içeren kentsel atıksuyun mineralizasyon veriminin ilk reaksiyon adımı $\bullet\text{OH}$ radikalleri ve sonra 25 dakika $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikalleri ile reaksiyondan sonra arttığını ifade etmişlerdir. Kentsel atıksuda klor iyonlarının, sülfat radikalleri ve klor arasında bir reaksiyon sonucu oluşan $\text{Cl}^{\bullet}$ radikalleri ile asetatın degradasyonunun kolaylaştığını ifade etmişlerdir.

3.2. Reaksiyon Ara Ürünlerinin ve Diğer Temizleyicilerin Etkisi

Fenton proseslerine benzer şekilde, PMS ve kataliz dozajları sülfat radikallerinin maksimum üretimi için optimum şartları sağlamak üzere uygun oranda olmalıdır. PMS ve geçiş metallerinin aşırı miktarları sülfat radikalleri için bir temizleyici olarak hareket edebilir. Gerçekte, PMS ve geçiş metallerinin çok yüksek dozajı sülfat radikallerine dayalı proseslerin verimini sınırlayıcı maddeler olabilir. Rastogi ve ark., demir iyonu ve PMS arasında optimum molar oranın 1:1 olduğunu, aşırı katalizör ve PMS'nin temizleme etkisi oluşturduğunu ifade etmişlerdir. PMS/geçiş metali için 1:1 ve 3:1 oranları literatürde sıklıkla gözlenmiştir. Optimum şartlarda olandan daha yüksek PMS konsantrasyonu sülfat radikalinden daha düşük reaktiviteye sahip olan $\text{SO}_5^{\bullet-}$ üretimine neden olarak sistemin fonksiyonunu azaltmaktadır (Ghanbari ve Moradi, 2017).

Radikal temizleme ve kendini tahrip etme mekanizmalarının proses verimliliği üzerindeki etkisi de yaygın şekilde rapor edilmiştir. Reaktif maddeler (aktivasyon maddesi, oksidantlar, katkı maddeleri) ve reaksiyon ara ürünleri esas olarak radikal süpürme son verme tepkimelerinde yer alır. Kimyasal oksidasyon prosesinde yüksek degradasyon verimi elde etmek için optimum miktarda aktivasyon maddesi ve bir oksidant gerekir. Her ikisinin de gerekenden daha yüksek konsantrasyonda olması kimyasal oksidasyon prosesinin verimliliğini olumsuz yönde etkiler. Romero ve ark. (2010), büyük miktarlarda Fe(II) varlığının, kirleticilerin parçalanmasına katılan $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikallerini temizleyerek

kirleticinin degradasyonunu engellediğini bildirmiştir. Aşırı miktarda Fe(II), prosesin degradasyon verimi üzerinde negatif etkiye neden olurken, persülfatı aktive etmek için minimum miktarda Fe(II) gerekir.

Ag^+ ile aktive edilmiş persülfat sisteminde, fazla miktarda Ag^+ , $SO_4^{\bullet-}$ radikallerinin söndürülmesiyle olumsuz etki yapar, bu da MC-LR degradasyon verimliliğinde azalmaya neden olur. Hem MC-LR hem de Ag^+ nin, $SO_4^{\bullet-}$ radikalleri ile reaksiyona girme eğilimi benzerdir, ancak daha yüksek Ag^+ konsantrasyonlarında Ag^+ nin artmasıyla $SO_4^{\bullet-}$ radikallerinin söndürme hızı artar. Benzer tip söndürme reaksiyonları Co^{+2} sisteminde rapor edilmiştir, ancak Ag^+ nin etkili bir temizleyici olduğu bulunmuştur.



Yüksek oksidant konsantrasyonu kimyasal oksidasyon proses verimliliğini olumsuz etkiler. Ghanbari ve ark. (2016), yüksek oksidant konsantrasyonunda süpürme etkisi nedeniyle daha yüksek PMS konsantrasyonunda (>8 mM) 2,4,6-triklorfenol gideriminde azalma bildirmiştir. Daha yüksek PMS konsantrasyonlarında $SO_4^{\bullet-}$ ve $\bullet OH$ radikalleri aşırı PMS tarafından süpürülmüş ve peroksisülfat radikallerinin oluşumuna neden olmuştur, bu peroksisülfat radikaller $SO_4^{\bullet-}$ ve $\bullet OH$ radikalleri ile karşılaştırıldığında zayıf oksidantlardır, böylece PMS' nin aşırı konsantrasyonunda daha düşük bir bozunma meydana gelmiştir.



Méndez-Díaz ve diğ. (2010), çeşitli konsantrasyonda fulvik asit ve tert-bütanol ekleyerek UV/H₂O₂ sisteminde $\bullet OH$ radikalleri konsantrasyonu üzerinde temizleyici etkisini araştırmış, fulvik asit ve tert-bütanol ilavesinin, $\bullet OH$ ı temizleyerek bozunma sürecini engellediği bulunmuştur. Gu ve ark. (2011), 1 mg/L ile 10 mg/L arasında değişen HA konsantrasyonuyla TCE'nin bozunma verimi üzerinde hümik asit (HA) konsantrasyonu ilavesinin etkisini incelemiştir. Düşük HA konsantrasyonlarının, TCE bozunma verimi üzerinde birinci derece reaksiyon modeli ile gösterildiği gibi, daha az belirgin etkisi olduğu gözlenirken, ikinci dereceden reaksiyon modeli tarafından belirtildiği gibi daha yüksek HA konsantrasyonunda (5 mg/L ve 10 mg/L) daha belirgin inhibisyon etkisi gözlenmiştir.

TCE' nin tam giderimi, 10 mg/L HA konsantrasyonunda daha uzun zaman periyodunda (4 saat) gerçekleştirilmiştir (HA ilave edilmeden ~3 saat). Daha yüksek HA konsantrasyonlarında oluşan ekstra gecikme süresi, başlangıçta $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikallerinin HA tarafından TCE'den daha fazla tüketildiğini göstermiştir.

Reaksiyon karışımındaki $\bullet\text{OH}$ radikallerinin fazlalığı, H_2O_2 'nin oluşumu ile proses verimliliğini olumsuz etkilemektedir (Denk. (3.15)). Çözücünün yokluğunda benzer tür bozunma reaksiyonları $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikalleri için bildirilmiştir (Denklem (3.16) - (3.19)).



Kendini yok etme ve radikal temizleme mekanizması hakkında kanıtlar mevcutken, bu iki mekanizmanın birbirinden ayrılması için daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır (Devi vd., 2016).

3.3. Oksijen Konsantrasyonunun Etkisi

Alkali ile aktive edilmiş kimyasal oksidasyon sistemindeki yayılım ve temizleme reaksiyonları, $\bullet\text{OH}$ radikalleri, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikalleri ve süperoksitleri üretmektedir. Süperoksit molekülleri muhtemelen diğer radikaller tarafından temizlenir ve aşağıdaki denklemlere göre moleküler oksijen oluşumuyla sonuçlanır:

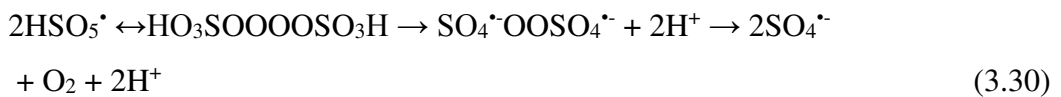


Heath ve ark. (2013), reaksiyon ilerledikçe kimyasal oksidasyon sisteminde çözünmüş oksijenin oluşumunu bildirmiştir. Başlangıçta, degradasyon reaksiyonu $\bullet\text{OH}$ tarafından kontrol edilmiş ve bu süre boyunca çözünmüş oksijen konsantrasyonu aşağıdaki reaksiyonların oluşması nedeniyle önemli ölçüde artmıştır:



$\text{SO}_4^{\bullet-}$ aracılı reaksiyonda, reaksiyon ara ürünleri ile bir dizi mineralizasyon reaksiyonuna çözülmüş oksijenin dahil olmasından dolayı, çözülmüş oksijen konsantrasyonunun reaksiyonun ilerlemesine bağlı olarak azaldığı bulunmuştur. Stokiyometrik olarak, iki mol persülfat ayrışarak bir mol moleküler oksijen üretmektedir.

Antoniou ve ark. (2010), demirle aktive edilmiş H_2O_2 ve persülfata dayalı kimyasal oksidasyon sistemlerinde oksijen oluşum mekanizmasını izlemek için radyoaktif işaretli oksijen (O^{18}) kullanmıştır. Oksijenin, H_2O_2 sistemi durumunda reaksiyona katılan aynı peroksit kısımdan oluştuğu bulunmuşken (Denklem (3.26)-(3.30)), persülfat sistemi durumunda sadece HSO_5^- molekülünün terminal (son) oksijeni son oksijen molekülüne dâhil edilir.



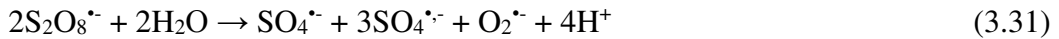
Kirleticinin bozunma verimi üzerinde moleküler oksijenin etkisi hakkında birçok çalışma mevcuttur ve reaksiyon sisteminde moleküler oksijenin rolüyle ilgili çok çelişkili sonuçlar vardır. Furman ve ark. (2010), sistemde üretilen oksijenin yayılma reaksiyonlarında elektron alıcısı olarak hareket ettiğini ve bozunma verimliliğini artırmaya yardımcı olduğunu bildirmiştir. Gara ve ark. (2007), moleküler oksijenin, reaksiyon karışımında serbest radikaller ($\text{CO}_2^\bullet$ ve $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ radikalleri) oluşumu için trikloroasetik asit ile rekabet ettiğini bildirmiştir. Benzer şekilde, Heath ve ark. (2013), UV/Ultrasonik/persülfat sisteminde benzen degradasyonu üzerinde oksijen konsantrasyonunun olumsuz etkisini bildirmiştir. Yüksek oksijen konsantrasyonlarında,

•OH radikallerine dayalı degradasyon reaksiyonlarını sınırlandıran oksijenin hidroksisikloheksadienil radikali ile reaksiyonu baskın hale gelir. Sistemden oksijenin giderilmesinin, fenol degradasyon verimi ve görünür degradasyon hız sabitini sırasıyla % 5 ve % 124 oranında arttırdığı bulunmuştur. Bunun aksine, Fang ve ark. (2015b), oksijenin biyokömürle aktive edilmiş persülfat sisteminde dietil ftalat (DEP) degradasyonunda olumlu etkisini bildirmiştir. 24 saatte $C_0 = 5.0$ mg/L'de, oksijen varlığında P300, W300 ve M300 ile DEP'nin sırasıyla % 100, % 95 ve % 89'unun bozunduğunu bulmuştur. Aksine, 24 saatte $C_0 = 5.0$ mg/L'de, oksijen mevcudiyetinde P300, W300 ve M300 tarafından DEP'nin sırasıyla % 56, % 46 ve % 38'i giderilmiştir. Bu sonuçlar biochar sisteminin oksijenasyonunun, biyokömüre dayalı persülfat sisteminde •OH oluşumunu ve DEP' in degradasyonunu kolaylaştıran peroksitler, laktonlar, hidroksil ve fenol gibi oksijenli fonksiyonların miktarını arttırdığını düşündürmektedir (Devi vd., 2016).

3.4. Çözelti pH' ının Etkisi

Kimyasal oksidasyon proseslerinde pH serbest radikallerin oluşturmak için oksidantın parçalanmasında anahtar bir rol oynar. Geçiş metalleri türlerinin oluşumunda ve oksidantla reaksiyon için bulunabilirliğini etkiler (Ghanbari ve Moradi, 2017).

Çözelti pH' ına bağlı olarak H_2O_2 ve persülfata dayalı kimyasal oksidasyon sisteminde farklı tür reaksiyon mekanizması hâkimdir. Örneğin, asidik pH'da, $SO_4^{\bullet-}$ radikali üretimi baskınken, alkali pH aralığında •OH radikaline dayalı degradasyon mekanizması baskın hale gelir. Çok kuvvetli alkali koşullar, $SO_4^{\bullet-}$ radikallerinin hidroksil anyonu ile tepkimesiyle, $SO_4^{\bullet-}$ radikallerinin •OH radikallerine dönüşmesine neden olabilir (Denklem (3.31) - (3.32)).



Persülfatın ve PMS'nin alkali pH' da oldukça reaktif olduğu ve alkali aktivasyon mekanizmasının persülfatın aktivasyonu için yaygın olarak kullanıldığı literatürden anlaşılmaktadır. Ball ve Edwards (1956), PMS' nin $SO_4^{\bullet-}$ radikallerine ayrışmasının, pH' daki artışla birlikte arttığını ve pH 9.0' da maksimuma ulaştığını bildirmiştir. Persülfatın alkali aktivasyonunun tamamen pH koşullarına bağlı olmadığı, pH değiştiricisinin (bazın)

persülfata molar oranının önemli bir rol oynadığı gözlenmiştir. Gu ve ark. (2011), yüksek alkali/persülfat molar oranında, alkalinin aktivatör olarak davranmak yerine inhibitör görevi gördüğünü bildirmiştir. TCE giderme verimliliği, pH 7' den 7.5' e yükseltildiğinde % 80.3' ten % 47.8' e düşmüştür. Fosfat tampon sistemlerinde de benzer bir davranış gözlenmiştir. Maruthamuthu ve Neta (1978), fosfat anyonunun $SO_4^{\bullet-}$ ile reaksiyona girebileceğini ve çeşitli fosfat radikallerinin oluşumuna neden olabileceğini gözlemlemiştir. Gu ve ark. (2011), tamponlanmış fosfatın TCE oksidasyon performansı üzerine çok az etkisi olduğunu bildirmiştir, çünkü fosfat radikallerinin oksidasyon potansiyeli daha azdır ve $SO_4^{\bullet-}$ radikali ile çok yavaş olarak tepkime verirler.

Çözelti pH'sının kimyasal oksidasyon prosesinin degradasyon verimi üzerindeki etkisi hakkında birkaç rapor mevcuttur. Tan ve diğ. (2014), UV/persülfat sisteminde çözelti pH'sının asetaminofen bozunumu üzerine etkisini araştırmıştır. Hem asidik hem de alkali pH'da yüksek degradasyon oranı gözlenmiştir. Asetaminofen bozunumunda asidik pH'da $SO_4^{\bullet-}$ radikaline dayalı mekanizmanın baskın olduğu, alkali pH'da $\bullet OH$ radikal esaslı mekanizmanın egemen olduğu bulunmuştur. Liang ve ark. (2009), TCE'nin farklı pH değerlerinde oksidasyonunu araştırmış ve nötr pH'nın TCE bozunumu için uygun olduğunu bulmuştur. Hussain ve ark. (2012), Fe^0 esaslı persülfat sisteminde PCA'nın bozunması için pH 4'ün optimum olduğunu ve % 100'lük p-kloroanilin gideriminin yalnızca 12 dakikada elde edildiğini bildirmiştir. p-kloroanilin bozunması, oksihidroksitler olarak Fe^{+3} 'ün çökmesine bağlı olarak alkali pH'da düşüktür. Bu Fe^{+3} oksihidroksitleri, Fe^0 ile karşılaştırıldığında persülfat aktivasyonu için düşük verimliliklere sahiptir.



Literatürde her bir sistemin farklı pH'da farklı davranış gösterdiği gözlemlenmiştir. Kirleticilerin özelliklerinin ve bozunma mekanizmalarının farklı sonuçlara neden olduğuna inanılmaktadır (Devi vd., 2016).

4. H₂O₂ VE PERSÜLFATIN AKTİVASYON MEKANİZMASI

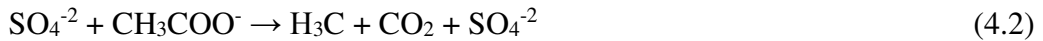
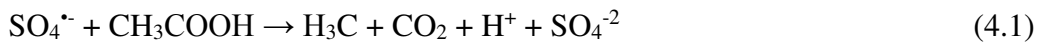
Kimyasal oksidasyon sistemlerinde oksitleyicilerin aktive edildiği mekanizmanın tanımlanması için reaksiyonun stokiyometrik verimliliğini (yani aktifleştirilmiş oksidantın molü başına degrade olmuş kirletici mol sayısını) anlamak önemlidir. Daha önce belirtildiği gibi, serbest radikaller ve kirleticinin doğasına bağlı olarak kirletici degradasyon mekanizmasının önemli derecede değişmesine rağmen, SO₄•⁻ ve •OH farklı türde organik bileşikleri bozabilir. SO₄•⁻ genellikle elektron transfer reaksiyonlarını içerirken, •OH elektron transferi reaksiyonlarının yanı sıra hidrojen atomu çıkarılma reaksiyonlarını da içerebilir.

Kimyasal prob yöntemi ve elektron dönme rezonansı (ESR) tekniği kullanılarak yapılan söndürme çalışmaları, çoğunlukla serbest radikal oluşum mekanizmasını ve sistemde oluşan serbest radikal konsantrasyonunu izlemek için kullanılmaktadır. Kullanılan kimyasal yöntem, sistemde bulunan tüm radikallerin prob bileşiği tarafından temizlendiği ve aşırı miktarda prob bileşiğinin serbest radikal konsantrasyonunun miktarının belirlenmesi için kullanıldığı hipotezine dayanmaktadır. Serbest radikalleri anında temizleyebilen ve $>10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ hız sabitine sahip olan bileşik, süpürme reaksiyonlarında prob bileşiği olarak kullanım için idealdir. •OH ve SO₄•⁻ radikallerinin söndürülmesi için salisilik asit, metanol ve tert-bütanol kullanılması literatürde yaygın olarak bildirilmiştir. Uygun kimyasal problemlerin seçilmesi anahtar faktördür. Prob ve kimyasal kaynak arasındaki etkileşim (örneğin H₂O₂, persülfat, PMS), prob seçilirken dikkate alınmalıdır. Salisilik asit, metanol ve tert-bütanolün hem •OH hem de SO₄•⁻ radikallerini temizlemek için uygun kimyasal problemler olduğu literatürden gözlemlenmektedir, dört kimyasal prob (salisilik asit, metanol ve tert-butanol) ve radikaller (•OH, SO₄•⁻) arasındaki hız sabiti $>10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 'den daha yüksektir. Radikallerin oluşumu (•OH, SO₄•⁻) ESR kullanılarak kaydedilebilmesine rağmen, organik bileşiklerin oksidasyonu sırasında radikallerin aktivitesi hala belirsizdir. Liang ve Su (2009), •OH ve SO₄•⁻ radikallerinin rekabet kinetiğini ayırt etmek için kimyasal prob olarak nitrobenzen ve tert-butanol kullanmış ve nitrobenzenin SO₄•⁻/•OH reaktivitesi arasındaki farkı belirlemek için iyi bir prob olarak kullanılabileceğini bulmuştur. Nitrobenzenin •OH ile reaksiyon hızı, SO₄•⁻ ile nitrobenzeninkinden 3000-3900 kat daha fazla bulunmuştur. Ghanbari ve ark. (2016), PMS/aktif karbon/UV sisteminde •OH ve SO₄•⁻ radikallerinin

katkısını belirlemek için etanol ve tert-bütül alkol kullanmış ve etanolün hem $\bullet\text{OH}$ hem de $\text{SO}_4\bullet^-$ radikallerini etkili bir şekilde temizlediğini, buna karşılık tert-bütül alkolün $\bullet\text{OH}$ radikalleri için iyi temizleme verimi gösterdiğini ortaya çıkarmışlardır. Ayrıca, TCP giderme verimi temizleyici olarak etanol ve tert bütül alkol varlığında araştırılmış ve TCP giderme verimi sırasıyla % 42 ve % 17 oranında azalmıştır. Bu sonuçlar $\text{SO}_4\bullet^-$ radikallerinin TCP gidermede $\bullet\text{OH}$ ' dan daha etkili olduğunu düşündürmektedir (Devi vd., 2016).

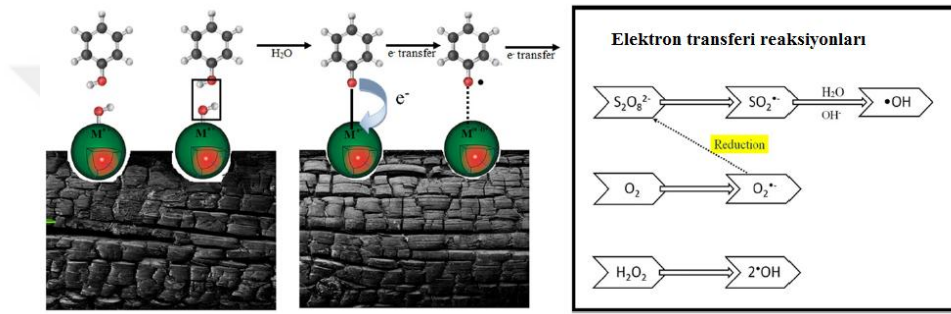
4.1. Elektron Transfer Mekanizması

Redoks reaksiyonlarında elektron transferi esas olarak iki mekanizma tarafından oluşur: (i) köprülü mekanizma ve (ii) dış uzay mekanizması. Geçici bağ oluşumunu gerektirdiği için köprü mekanizması nispeten yavaş elektron transfer hızına sahipken, dış uzay mekanizmasında hiçbir bağ oluşumu gerekmemektedir. Organik kirleticilerin $\bullet\text{OH}$ ve $\text{SO}_4\bullet^-$ radikalleriyle parçalanması, farklı bozunma mekanizmalarını içerir. $\text{SO}_4\bullet^-$ radikalleri esas olarak elektron transfer reaksiyonları için dış uzay mekanizmasını içerirken, $\bullet\text{OH}$ radikalleri organik bileşiklerin bozunması için köprü mekanizması (C-C, C-N, C-S ilavesi ve H çıkarılma reaksiyonları) içermektedir. Monteagudo ve ark., (2016) $\text{SO}_4\bullet^-$ radikallerinin, asetik asitin parçalanmasında elektron aktarım mekanizması içerdiğini ve bunun da asetik asit molekülündeki $\text{SO}_4\bullet^-$ radikallerinin saldırısına uğraması sonucu $\text{H}_3\text{C}\bullet$ radikal oluşumuna neden olduğunu bildirmiştir (Denklem (4.1-4.2)). $\text{H}_3\text{C}\bullet$ radikali daha sonra metilperoksil radikallerine ($\text{CH}_3\text{OO}\bullet$) dönüşür ki bu radikal metanol, formaldehit ve formik aside ayrışır.



Daha önce, yüzeye bağlı PFR'lerin, H_2O_2 'yi katalizleyebileceğini ve elektron transfer süreci boyunca $\bullet\text{OH}$ ve $\text{SO}_4\bullet^-$ radikallerinin oluşumunu tetiklemek için persülfat ayrışımını gerçekleştirebildiğini gösteren birkaç çalışma bulunmaktadır. Fang ve ark. (2015b), biochar yüzeyinde PFR oluşumu için bir mekanizma önermiş ve PFR'lerin, elektronun geçiş metallerine aktarılmasıyla biochar yüzeyi üzerinde kimyasal olarak soğurulmuş organik bileşikten (fenol, kuinon) oluşabileceğini bulmuştur (Şekil 4.1.). PFR'lerin

kullanılarak persülfatın etkinleştirilmesi, kabul edilen bir elektron vasıtasıyla persülfatın $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikallerine ayrışmasını içerir. PFR'ler elektroni oksijene aktarır ve bir süperoksit radikal anyonu oluşturur; bu da, persülfatla reaksiyona girerek $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikali üretir. $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikali H_2O veya OH^- iyonuyla reaksiyona girerek $\bullet\text{OH}$ radikaline dönüştürülür. Ayrıca, yüzeye bağlı PFR'ler, elektron transfer mekanizması kullanılarak H_2O_2 'nin $\bullet\text{OH}$ radikallerine aktivasyonunu kolaylaştırabilir. Süperoksit radikal anyonu, biocharla aktive persülfat sisteminde persülfatın $\bullet\text{OH}$ ve $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikallerine indirgenmesinde önemli bir rol oynamaktadır (Devi vd., 2016).



Şekil 4.1. PFR'ler için elektron transfer mekanizması ve biochar ile aktive edilmiş ISCO sisteminde serbest radikal oluşumu (Devi vd., 2016)

5. MATERYAL VE METOT

5.1. OMS-2'nin Hazırlanması

Mangan oksit (OMS-2) sentezi için reflüks metot kullanılmıştır (Duan vd., 2015). 60 mmol $MnSO_4$, 3 mL nitrik asitle birlikte 30 mL saf suda çözülmüştür. Sonra 38 mmol $KMnO_4$ 'ün 100 mL saf suda çözülmesiyle ikinci çözelti hazırlanmıştır. Bu çözelti $\sim 100^\circ C$ 'de koyu kahverengi bir çökelti oluşturmak için kuvvetli bir şekilde karıştırılan $MnSO_4$ çözeltisine damla damla ilave edilmiştir. Sulu çamur reflüks sıcaklıkta bir gece ısıtılmış, saf su ile yıkanmış ve 12 saat boyunca $120^\circ C$ 'de kurutulmuştur.

5.2. OMS-2'nin Karakterizasyonu

Üretilen OMS-2 parçacıkları X-ışını kırınımı (XRD), Fourier Transform Infrared Spectrophotometre (FTIR) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) ile karakterize edilmiştir. FTIR spektrumları Perkin Elmer Frontier FTIR/FIR model cihaz ile $400-4000\text{ cm}^{-1}$ arasında kaydedilmiştir. XRD deseni Bruker marka D8 powder model X-ışını Difraktometre ile elde edilmiştir. Yüzey morfolojisi ve tekstürü ZEISS marka EVO MA 10 model Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) ile karakterize edilmiştir. Örneklerdeki Mn'nin oksidasyon durumu XPS (PHI 5000 Versaprobe) ile ölçülmüştür. XPS veri analizi OriginPro (deneme sürümü) kullanılarak yapılmıştır. XPS spektrumlarının dekonvolüsyon metodu Gauss fonksiyonu ile uygulanmıştır.

5.3. Katalitik Giderim Çalışmaları

Tüm deneyler 100 mL çalışma hacminde 250 mL'lik erlenlerde yapılmıştır. 100 mL parasetamol sulu çözeltisi içeren erlene istenen miktarlarda persülfat ve OMS-2 ilavesiyle deney başlatılmıştır. Deneysel çalışmalar $30^\circ C$ 'de 150 rpm'de bir orbital çalkalayıcıda yürütülmüştür. Çözelti pH'ının parasetamol giderimi üzerindeki etkisini incelemek için, çözelti pH'ını ayarlamakta derişik ve seyreltik H_2SO_4 ve NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Parasetamol giderimini izlemek için, belirli zaman aralıklarında numuneler alınmış, numuneler 5 dakika boyunca 5.000 rpm'de santrifüj edilmiş (Nuve NF 200) ve HPLC

cihazında analizlenmiştir. Toplam organik karbon (TOK), TOC-VCPN toplam organik karbon analiz cihazı (Shimadzu, Japonya) ile belirlenmiştir. Parasetamol giderim verimi (%) aşağıdaki denklem kullanılarak belirlenmiştir.

$$\text{Parasetamol giderim verimi (\%)} = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100$$

C_0 = Çözelti içindeki başlangıç parasetamol konsantrasyonu (mg/L) ve C_t = Çözelti içerisinde t zamanında parasetamol konsantrasyonu (mg/L).

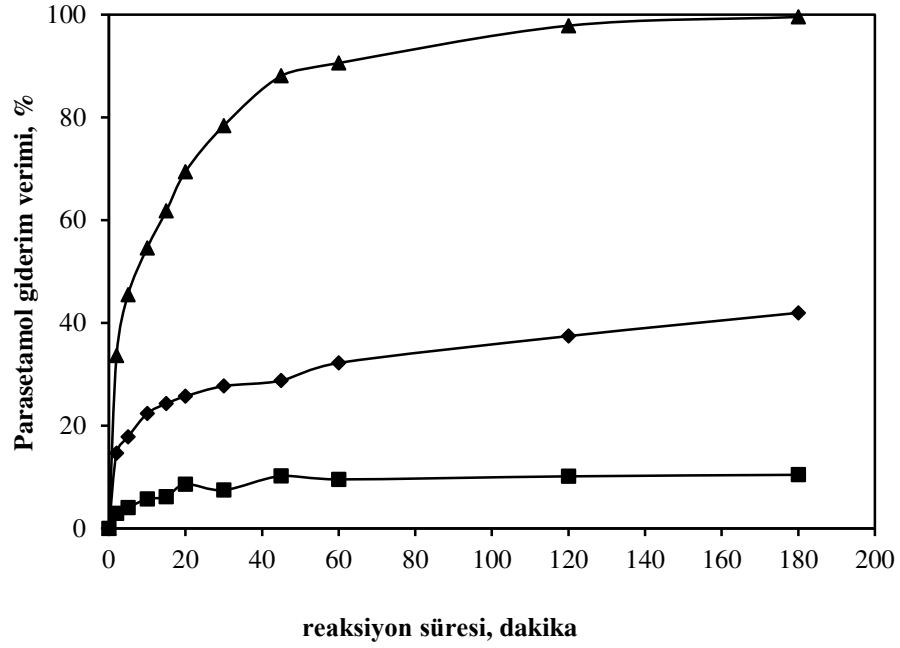
5.4. Parasetamol Analizi

Parasetamol analizi Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) (Shimadzu) ile gerçekleştirilmiştir. Metotta mobil faz olarak metanol/ultrasafsu/asetik asit (35/65/0.1, v/v/v) karışımı kullanılmıştır. Akış hızı 0.4 mL/dk., dedektör dalga boyu: 243 nm ve örnekleme hacmi ise 30 µL olarak ayarlanmıştır. Kolonun tipi C18 5µm, 150x4.6 mm ve alıkonma süresi 5.31 dakikadır.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Farklı Sistemler Kullanılarak Parasetamol Giderimi

Parasetamolün yalnızca OMS-2, yalnızca persülfat ve OMS-2/persülfat (PS) kombinasyonunda giderimi 50 mg/L parasetamol konsantrasyonuna sahip çözeltiler kullanılarak yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 6.1.'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, sadece persülfat, sadece OMS-2 ve OMS-2/persülfat kombinasyonu ile elde edilen parasetamol giderim verimleri, 180 dakikalık reaksiyon süresi sonunda, sırasıyla % 10.4, 41.9 ve 99.5'dir. Parasetamolün sadece OMS-2 ile giderilmesi, muhtemelen katalizörün adsorpsiyon kabiliyetlerinden (Duan vd., 2015) ve oksidasyondan (Li vd., 2016) kaynaklanmaktadır. Literatürde mangan oksitlerin çeşitli organik kirleticileri oksitleyebildiği ortaya çıkarılmıştır (Li vd., 2016). OMS-2 yokluğunda 180 dakika reaksiyon süresi sonunda parasetamolün % 10.4'ü sadece persülfat ile uzaklaştırılmıştır. Parasetamolün giderimi ayrıca katalizör yokluğunda persülfatın parasetamolü oksitleyebildiğini de göstermektedir. 5 mM persülfat varlığında 0.1 g/L OMS-2 kullanıldığında, parasetamol giderim verimi % 99.0'a yükselmiştir. Persülfat ile OMS-2 kullanımı, sadece OMS-2 ve sadece persülfat ile karşılaştırıldığında parasetamolün daha hızlı ve etkili şekilde giderimiyle sonuçlanmıştır. Bu sonuçlar OMS-2'in persülfatı, reaktif sülfat ve hidroksil radikallerine aktive edebileceğini göstermiştir (Duan vd., 2015).



Şekil 6.1. Farklı sistemler kullanılarak parasetamol giderimi (T:30 °C, çözeltinin doğal pH: 5.75, Co: 50 mg/L, ◆: 0.1 g/L OMS-2, ■: 5 mM PS, ▲: 5 mM PS ve 0.1 g/L OMS-2).

Deneylerin sonunda pH değerleri ölçülmüş ve çıkış pH'ları yalnızca persülfat, yalnızca OMS-2 ve OMS-2/PS sistemi için sırasıyla 4.31, 5.46 ve 3.01 olarak okunmuştur. 180 dakika reaksiyon süresinden sonra çözelti içindeki Mn (II) konsantrasyonları yalnızca OMS-2 ve OMS-2/PS sistemi için sırasıyla 9.72 ve 7.45 mg/L olarak tespit edilmiştir.

6.2. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi

Persülfat ve OMS-2 ile parasetamol gideriminde reaksiyon sıcaklığının etkisi 20, 30 ve 40 °C'de incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda reaksiyon süresine göre parasetamol giderim yüzdeleri Şekil 6.2.'de gösterilmiştir. 20, 30 ve 40 °C'de 180 dakika reaksiyon süresi sonunda parasetamol giderim verimleri sırasıyla % 99.5, 99.5 ve 98.9 olarak tespit edilmiştir. Görüldüğü gibi 180 dakika reaksiyon süresi sonunda parasetamol giderim verimleri arasında çok büyük bir fark yoktur. Bu sonuç OMS-2/PS sisteminin geniş reaksiyon şartları altında farklı organik atıksuların etkili degradasyonu için kullanılabileceğine işaret etmektedir.

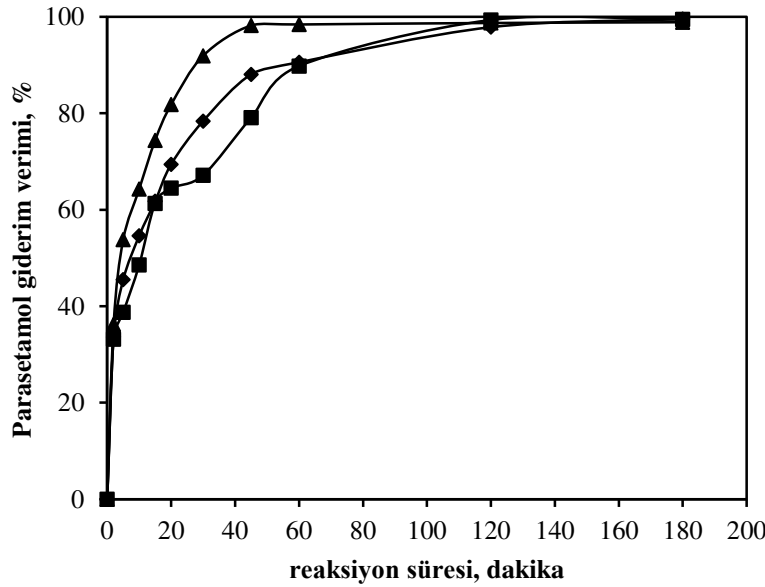
Reaksiyon hızı sabitlerini belirlemek için aşağıdaki denklemde (Denk. (6.1.)) verilen birinci mertebeden kinetik model uygulanmıştır (Liu vd., 2017; Liu vd., 2016). Burada, k

birinci derece hız sabiti, C çeşitli zamanlarda (t) parasetamol konsantrasyonudur. Co, parasetamolün başlangıç konsantrasyonudur.

$$\ln(C/Co) = -k.t \quad (6.1)$$

Zamana karşı $\ln(C/Co)$ grafiğe geçirilmiş ve verilerin yüksek regresyon katsayılarına ($R^2=0.95-0.97$) sahip birinci dereceden kinetik modelle iyi bir şekilde uyum sağladığı görülmüştür. Reaksiyon hızı sabitleri 20, 30 ve 40 °C için sırasıyla 0.0321, 0.0371 ve 0.0713 dak^{-1} olarak belirlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının parasetamolün degradasyon hızında pozitif bir etkiye sahip olduğu kolaylıkla görülmektedir. En yüksek hız sabiti 40 °C’ de elde edilmiştir. Deneylerin sonunda pH değerleri ölçülmüş ve çıkış pH’ları 20, 30 ve 40 °C için sırasıyla 3.35, 3.01 ve 2.33 olarak okunmuştur. 180 dakika reaksiyon süresinden sonra çözelti içindeki Mn (II) konsantrasyonları 20, 30 ve 40 °C için sırasıyla 14.25, 7.45, 11.36 mg/L olarak tespit edilmiştir.

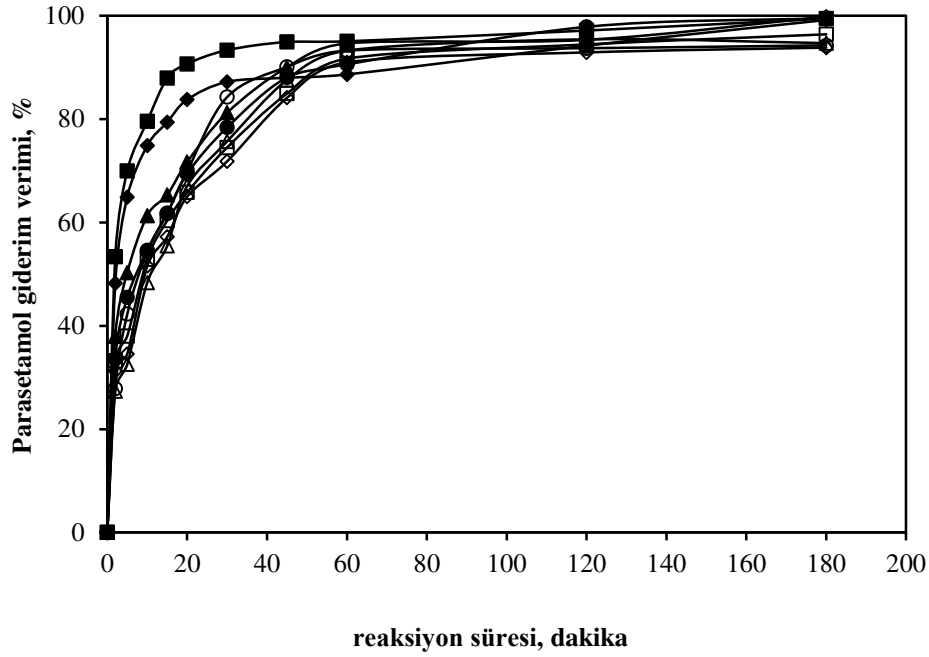
Sıcaklık arttıkça giderim veriminde fark edilir bir değişiklik gözlenmediği için 30 °C optimum sıcaklık değeri olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.2. Reaksiyon sıcaklığının parasetamol giderim verimine etkisi (Çözeltinin doğal pH: 5.75, OMS-2: 0.1 g/L, PS: 5 mM, Co: 50 mg/L, ■: 20 °C ♦: 30 °C, ▲: 40 °C)

6.3. Başlangıç pH'ının Etkisi

pH, serbest radikallerin dağılımını ve persülfatın aktivasyon sürecinde kirleticilerin uzaklaştırılmasını etkileyen önemli bir faktördür (Fang vd., 2017). Persülfat ve OMS-2 ile parasetamol gideriminde başlangıç pH'ının etkisi pH 2-8 aralığında araştırılmıştır. Farklı pH' ta reaksiyon süresine göre parasetamol giderim yüzdeleri Şekil 6.3' de gösterilmiştir. pH 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ve çözeltinin doğal pH (5.75) ortamında parasetamol giderim verimleri 180 dakika reaksiyon süresinden sonra sırasıyla % 99.4, 99.2, 99.8, 96.4, 93.8, 94.7, 94.3 ve 99.5 olarak tespit edilmiştir. Bu OMS-2/PS sisteminin performansının çözelti pH' ı ile etkilenmediğini göstermektedir. Ancak, pH 2 ve pH 3'te ilk 30 dakikada yaklaşık olarak % 93.3 ve 87.2 oranında giderim gerçekleşmiştir. pH ayarı yapılmayan şartlarda da 60 dakikada % 90.6'a varan giderim görülmüştür. pH 7 ve 8'de 180 dakika içinde yaklaşık olarak % 95'lik bir giderim gerçekleşmiştir. Bu da katalizörün zayıf bazik koşullar altında bile iyi bir katalitik aktivite gösterdiğini kanıtlamaktadır. Yapılan deneylerde test edilen tüm pH değerlerinde, ortam tamponlanmamıştır ve persülfatın ayrışması nedeniyle pH düşmüştür (Fang vd., 2017). OMS-2'nin yapısı asidik şartlarla tahrip olabilir, bu da manganın liçlenmesine neden olmaktadır (Liu vd., 2016b). pH 2, 3, 4, 5, 6, 7 ve 8' de 180 dakikanın sonunda çıkış pH'ları 2.05, 2.85, 3.05, 3.25, 3.28, 3.23 ve 3.17 olarak okunmuştur. Ayrıca, metal oksitlerin yüzey yükü; metal oksitlerin pH_{pzc} 'ı ve çözeltisi pH arasındaki ilişkiye büyük ölçüde bağlıdır (Liu vd., 2015). Bu çalışmada test edilen tüm pH değerlerinde yüksek oranda parasetamol giderimi gerçekleşmiştir. Bu yüzden sonraki deneyler, pH ayarlaması olmadan yapılmıştır.



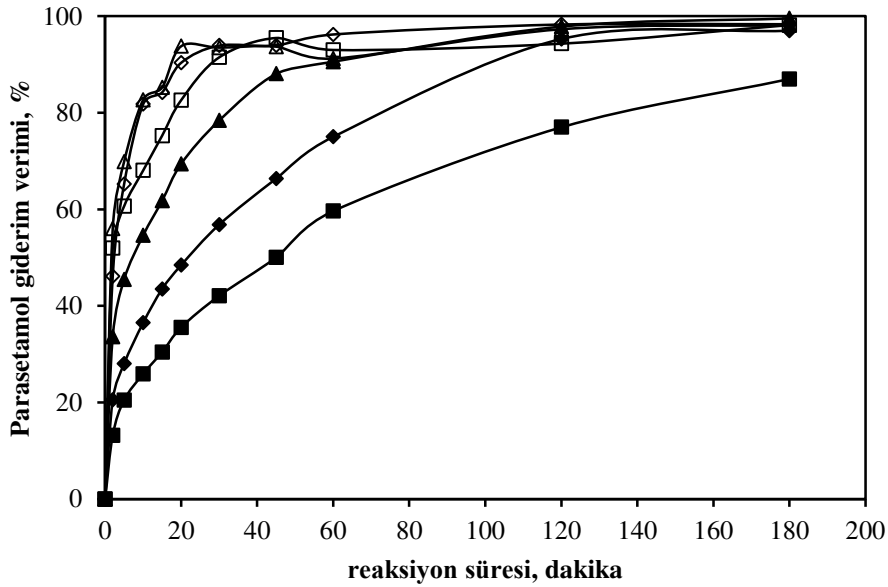
Şekil 6.3. Çözelti pH'nın parasetamol giderim verimine etkisi (T:30 °C, OMS-2: 0.1 g/L , PS: 5 mM, ■: pH 2, ◆: pH 3, ▲: pH 4, □: pH:5, ◇: pH:6, Δ:pH:7, ○: pH:8, ●: çözeltinin doğal pH 5.75)

Reaksiyon hızı sabitleri pH 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ve çözeltinin doğal pH (5.75) ortamı için sırasıyla 0.0835, 0.0606, 0.0484, 0.0373, 0.0363, 0.0425, 0.0439 ve 0.0371 dak⁻¹ olarak belirlenmiştir. Çıkış mangan (II) konsantrasyonları sırasıyla 24.47, 16.94, 9.23, 8.75, 7.81, 7.11, 6.82 ve 7.45 mg/L olarak tespit edilmiştir.

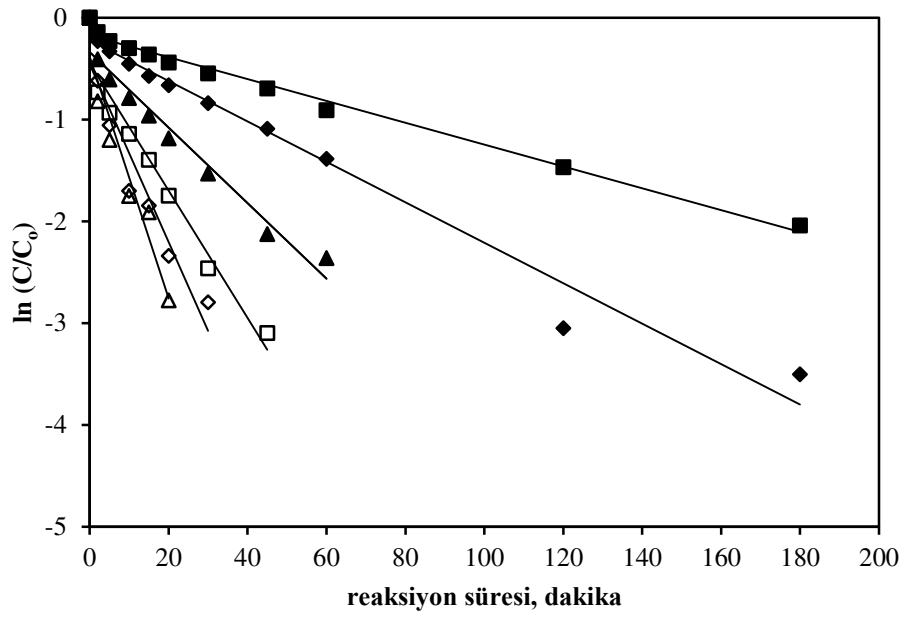
6.4. Farklı OMS-2 Miktarının Etkisi

Persülfat ve OMS-2 ile parasetamol gideriminde OMS-2 miktarının etkisi 0.025, 0.05, 0.1, 0.15, 0.20 ve 0.25 g/L OMS-2 eklenerek incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.4'de gösterilmiştir. 180 dakika reaksiyon süresi sonunda 0.025, 0.05, 0.1, 0.15, 0.20 ve 0.25 g/L OMS-2 miktarı kullanıldığında parasetamol giderim verimleri sırasıyla % 87.0, 97.0, 99.5, 98.2, 98.3 ve 98.1 olarak tespit edilmiştir. Sulu çözeltilerde OMS-2 miktarı 0.1 g/L'e kadar artıkcı parasetamol giderim veriminin arttığı gözlemlenmiştir. 0.1 g/L'nin üzerinde OMS-2 miktarı kullanıldığında giderim verimleri arasında pek bir fark gözlenmemiştir. Artan giderim verimi, daha fazla reaktif radikal üretmek üzere persülfat ile reaksiyon için aktif bölgelerdeki artışa açık bir şekilde dayanmaktadır (Duan vd., 2015; Wu vd., 2019a). Bu sonuçlara göre parasetamol gideriminde optimum OMS-2 miktarı 0.1

g/L olarak belirlenmiştir ve sonraki deneylerde bu miktar kullanılmıştır. 180 dakika reaksiyon süresi sonunda çıkış pH'ları sırasıyla 3.94, 3.55, 3.25, 3.05, 2.95 ve 2.90 olmuştur. Çıkış mangan (II) konsantrasyonları sırasıyla 11.58, 11.60, 8.98, 6.12, 4.04 ve 5.58 mg/L olarak bulunmuştur. Reaksiyon hızı sabitlerini belirlemek için birinci dereceden bir kinetik model uygulanmış ve 0.025, 0.05, 0.1, 0.15, 0.20 ve 0.25 g/L OMS-2 miktarları için birinci dereceden reaksiyon hız sabitleri sırasıyla 0.0107, 0.0199, 0.0371, 0.0625, 0.0873 ve 0.1188 dk⁻¹ olarak belirlenmiştir. Görüldüğü gibi, 0.25 g/L'lik bir OMS-2 miktarı maksimum hız sabitine sahiptir. Bu sonuç, 0.25 g/L OMS-2 miktarının kullanıldığı reaksiyonun çok hızlı gerçekleştiğini gösterir.



Şekil 6.4. Farklı OMS-2 miktarının parasetamol giderim verimine etkisi (T:30 °C, PS: 5 mM, C₀: 50 mg/L, ■: 0.025 g/L, ◆: 0.05 g/L, ▲: 0.1 g/L, □: 0.15 g/L, ◇: 0.20 g/L, Δ:0.25 g/L)

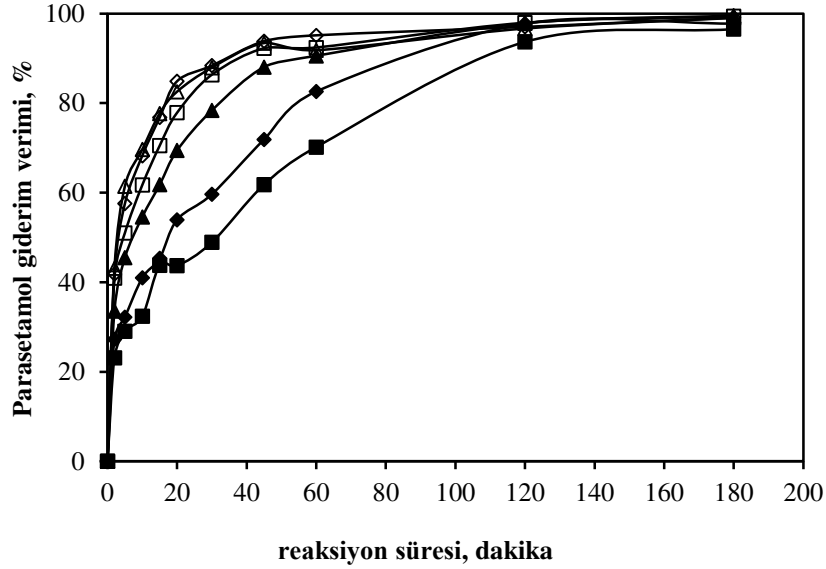


Şekil 6.5. OMS-2/PS sisteminde OMS-2 miktarı ile reaksiyon kinetiklerinin değişimi (T:30 °C, PS: 5 mM, C₀: 50 mg/L, ■: 0.25 g/L, ◆: 0.05 g/L, ▲: 0.1 g/L, □: 0.15 g/L, ◇: 0.20 g/L, △:0.25 g/L)

6.5. Farklı Persülfat Konsantrasyonlarının Etkisi

Persülfat ve OMS-2 ile parasetamol gideriminde persülfat konsantrasyonunun etkisi 1.25, 2.5, 5, 7.5, 10 ve 20 mM persülfat eklenerek incelenmiştir. Belirli zaman aralıklarıyla numuneler alınmıştır ve giderim verimleri incelenmiştir. Farklı persülfat konsantrasyonlarında reaksiyon süresine göre parasetamol giderim yüzdeleri Şekil 6.6.' da gösterilmektedir. 180 dakika reaksiyon süresinin sonunda 1.25, 2.5, 5, 7.5, 10 ve 20 mM persülfat konsantrasyonlarında parasetamol giderim verimleri sırasıyla % 96.5, 97.8, 99.5, 99.4, 99.1 ve 99.0'dır. Parasetamolun uzaklaştırılması sülfat radikallerine bağlıdır. 5 mM'a kadar persülfat miktarı arttıkça parasetamol giderim veriminin arttığı gözlemlenmiştir. 5mM'dan sonra giderim verimleri arasında fark yoktur. Ancak reaksiyonun ilk 30 dakikasında 1.25, 2.5, 5, 7.5, 10 ve 20 mM persülfat konsantrasyonlarında parasetamolün sırasıyla % 48.9, 59.65, 78.4, 86.4, 88.4 ve 88.0' ı uzaklaştırılmıştır. Düşük persülfat konsantrasyonlarında parasetamol yavaşça uzaklaştırılmıştır. 1.25, 2.5, 5, 7.5, 10 ve 20 mM persülfat konsantrasyonlarda birinci dereceden reaksiyon hız sabitleri sırasıyla 0.0186, 0.0294, 0.0371, 0.0418, 0.0472 ve 0.0540 dk⁻¹ olarak belirlenmiştir. Persülfat konsantrasyonunun artmasıyla birlikte birinci dereceden hız sabitlerinin artması, yüksek persülfat konsantrasyonlarında üretilen radikal miktarlarının artışına bağlanabilir. Bu

sonuçlara göre parasetamol gideriminde optimum persülfat dozajı 20 mM olarak belirlenmiştir ve sonraki deneylerde bu miktar kullanılmıştır. 180 dakika reaksiyon süresi sonunda çıkış pH'ları sırasıyla 3.65, 3.38, 3.28, 3.13, 3.05 ve 2.98 olmuştur. Çıkış Mn(II) konsantrasyonları sırasıyla 12.80, 12.25, 7.28, 4.47, 3.29 ve 2.18 mg/L olarak bulunmuştur.

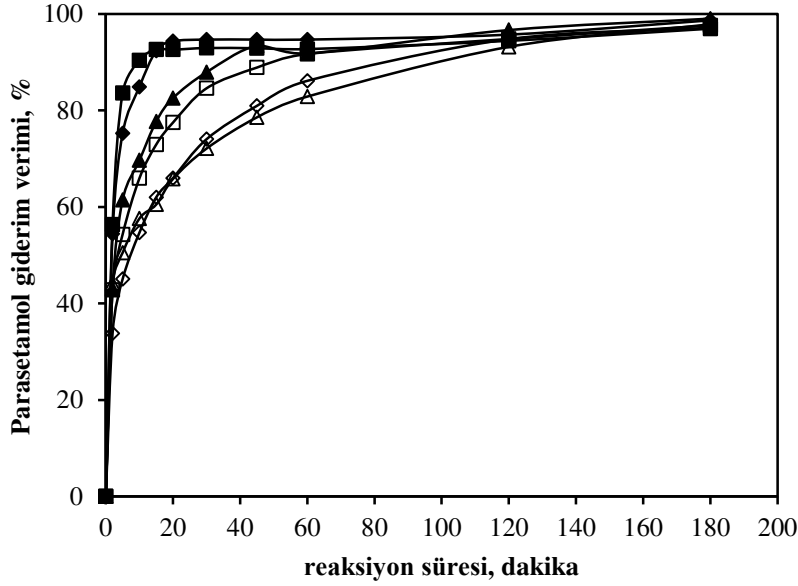


Şekil 6.6. Farklı persülfat miktarının parasetamol giderim verimine etkisi (T:30 °C, OMS-2: 0.1 g/L, C₀: 50 mg/L, ■: 1.25 mM, ◆: 2.5 mM, ▲: 5 mM, □: 7.5 mM, ◇: 10 mM, △:20 mM)

6.6. Başlangıç Parasetamol Konsantrasyonunun Etkisi

Persülfat ve OMS-2 ile parasetamol gideriminde başlangıç parasetamol konsantrasyonunun etkisi 10, 25, 50, 75, 100 ve 175 mg/L başlangıç parasetamol konsantrasyonu kullanılarak (doğal çözelti pH, 0,1 g/L OMS-2 ve 20 mM persülfat) incelenmiştir. Farklı başlangıç parasetamol konsantrasyonlarında reaksiyon süresine göre parasetamol giderim yüzdeleri Şekil 6.7.' de gösterilmektedir. 180 dakika reaksiyon süresinin sonunda 10, 25, 50, 75, 100 ve 175 mg/L başlangıç parasetamol konsantrasyonlarında sırasıyla % 97.0, 98.7, 99.0, 97.6, 97.1 ve 97.8 parasetamol giderimi gerçekleşmiştir. Tüm konsantrasyonlarda da % 98' e varan oldukça yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Ancak ilk 30 dakikada 10 ve 25 mg/L başlangıç parasetamol konsantrasyonlarında parasetamolün % 92.9 ve 94.7' i uzaklaştırılırken, 50, 75, 100 ve 175 mg/L başlangıç parasetamol konsantrasyonlarında parasetamolün sırasıyla % 87.9, 84.6, 74.1 ve 72.1'i uzaklaştırılmıştır. Aynı OMS-2 ve persülfat konsantrasyonlarında üretilen

reaktif radikal konsantrasyonları benzer olduğundan, tam temizleme verimliliğini elde etmek için çok daha fazla zaman gerekecektir (Duan vd., 2015). Reaksiyon sonunda çıkış pH'ları sırasıyla 3.13, 3.00, 2.96, 2.93, 2.96 ve 3.01 olmuştur. Çıkış Mn (II) konsantrasyonları sırasıyla 12.42, 7.17, 7.12, 9.77, 18.64 ve 33.22 mg/L olarak bulunmuştur.



Şekil 6.7. Başlangıç parasetamol konsantrasyonunun parasetamol giderim verimine etkisi (T:30 °C, PS= 20 mM, OMS-2: 0.1 g/L, ■: 10 mg/L, ◆: 25 mg/L, ▲: 50 mg/L, □: 75 mg/L, ◇: 100 mg/L, Δ: 175 mg/L)

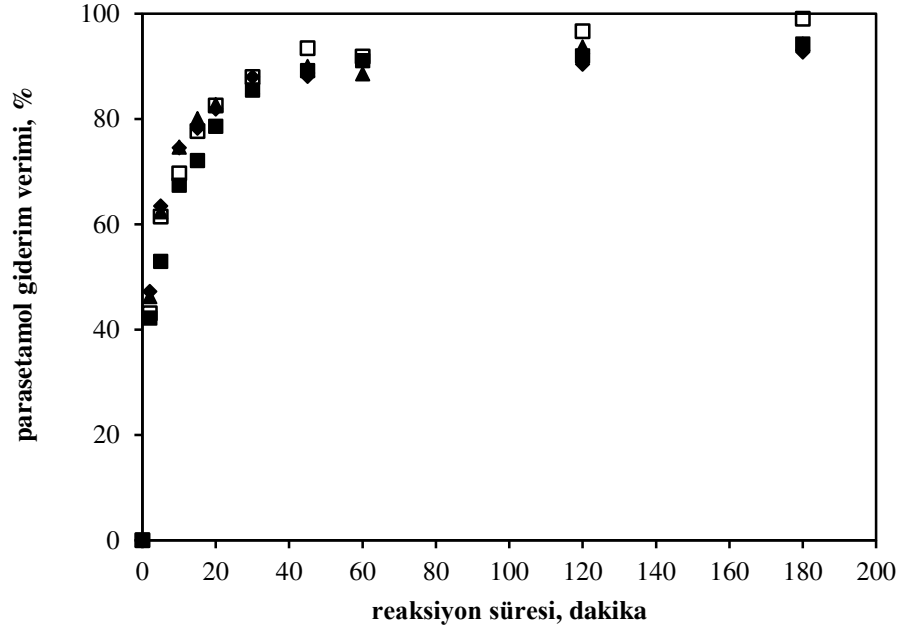
6.7. Serbest Radikal Temizleme Çalışmaları

OMS-2/PS sistemindeki baskın reaktif radikal türlerini araştırmak için, temizleme reaktifleri olarak etanol (EtOH) ve tert-butanol (TBA) kullanılarak klasik söndürme testleri yapılmıştır. Genel olarak, hidroksil radikalleri TBA ile daha kolay bir şekilde temizlenebilirken, sülfat ve hidroksil radikalleri EtOH ile tamamen temizlenebilir. Hidroksil radikalleri, fazla miktarda TBA ilave edilerek belirlenirken sülfat radikallerinin katkısı ise aşırı EtOH ve TBA'ın reaksiyon çözeltisine katılmasından sonra parasetamol giderimi arasındaki fark göz önüne alınarak belirlenebilir. Temizleme testlerinin sonuçları % giderim verimleri ve reaksiyon hız sabitleri (k) cinsinden Şekil 6.8., 6.9. ve 6.10.'da verilmiştir. Şekillerde görüldüğü gibi, reaksiyon çözeltisine fazla miktarda tert-bütanol ve

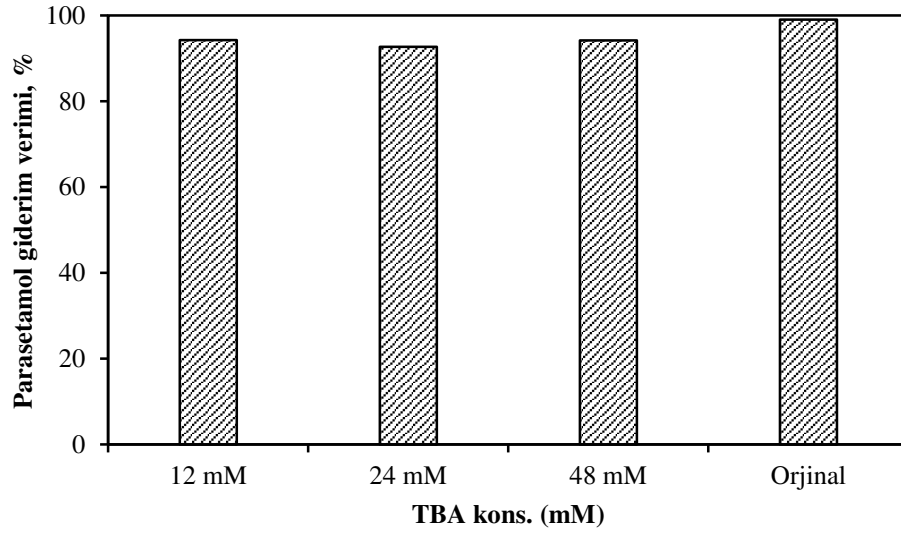
etanol ilave edildiğinde parasetamol giderim verimlerinde azalma meydana gelmiştir. 12, 24 ve 48 mM tert-bütanol reaksiyon çözeltisine ilave edildiğinde 180 dakika reaksiyon süresinden sonra parasetamol giderim verimi %99' dan sırasıyla % 94.2, 92.7 ve 94.2'e azalmıştır. 12, 24 ve 48 mM etanol reaksiyon çözeltisine ilave edildiğinde ise 180 dakika reaksiyon süresinden sonra parasetamol giderim verimi %99' dan sırasıyla % 92.9, 82.8 ve 80.5'e azalmıştır. Bununla birlikte, 12, 24 ve 48 mM TBA eklendiğinde, birinci dereceden reaksiyon hız sabitleri 0.054 dk^{-1} 'den sırasıyla 0.0363 , 0.0332 ve 0.0313 dk^{-1} 'e düşmüştür. Ek olarak, 12, 24 ve 48 mM EtOH eklendiğinde ise, birinci dereceden reaksiyon hız sabitleri sırasıyla 0.0309 , 0.0237 ve 0.0213 dk^{-1} 'e düşmüştür.

Hem etanol hem de tert-bütanolün parasetamolun ayrışmasını engelleyebildiği görülebilir. Etanol parasetamol giderim yüzdesi ve reaksiyon-hız sabitlerinde tert-bütanolden daha büyük bir azalmaya neden olmuştur. Orijinal reaksiyon çözeltisine 48 mM EtOH eklendiğinde, orijinal oranla karşılaştırıldığında parasetamol giderim veriminde yaklaşık olarak % 19'luk, reaksiyon hızı sabitinde ise yaklaşık % 60'luk bir düşüş tespit edilmiştir. Bu sonuçlar hem $\text{SO}_4^{\bullet-}$ hem de $^{\bullet}\text{OH}$ in reaksiyona dahil olduğunu ve $\text{SO}_4^{\bullet-}$ nin OMS-2/PS sisteminde parasetamolun giderilmesinde baskın bir rol oynadığını göstermektedir. Wang ve ark. (2015a, b) fenolün uzaklaştırılmasında PMS'nin $\alpha\text{-MnO}_2$ ile aktifleştirilmesiyle benzer bir durum ortaya çıkarmıştır. Ek olarak, persülfat çözeltinin pH' ına bağlı olarak reaktif oksijen türleri, sülfat radikali ($\text{SO}_4^{\bullet-}$), hidroksil radikali ($^{\bullet}\text{OH}$) ve süperoksit anyonu ($\text{O}_2^{\bullet-}$) üretebilir (Jo vd., 2014). Bu sistemde süperoksit anyon reaktif türleri oluşmuş olabilir.

12, 24 ve 48 mM etanol ilave edilen ortamda 180 dakika reaksiyon süresi sonunda çıkış pH'ları sırasıyla 3.24, 3.17 ve 3.10, tert bütanol ilave edilen ortamda ise sırasıyla 3.14, 3.13 ve 3.09 olmuştur. Çıkış Mn (II) konsantrasyonları etanol içeren ortamda sırasıyla 7.32, 5.07 ve 4.34, tert bütanolde sırasıyla 6.37, 4.13 ve 3.69 mg/L bulunmuştur.

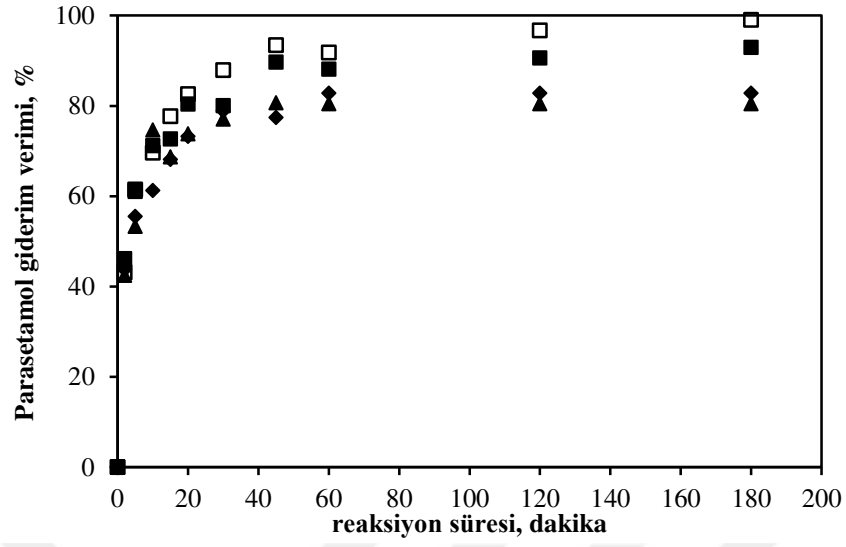


(a)

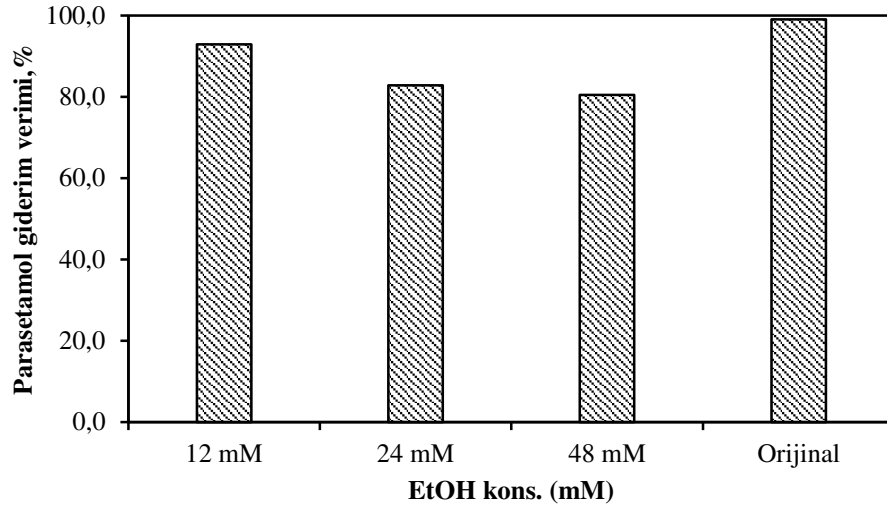


(b)

Şekil 6.8. OMS-2/PS sistemi ile parasetamol giderimine tert-butanol (TBA)' ün etkisi (T:30 °C, PS: 20 mM, OMS-2: 0.1 g/L, C_o: 50 mg/L, ■: 12 mM, ◆: 24 mM, ▲: 48 mM, □ :orjinal)

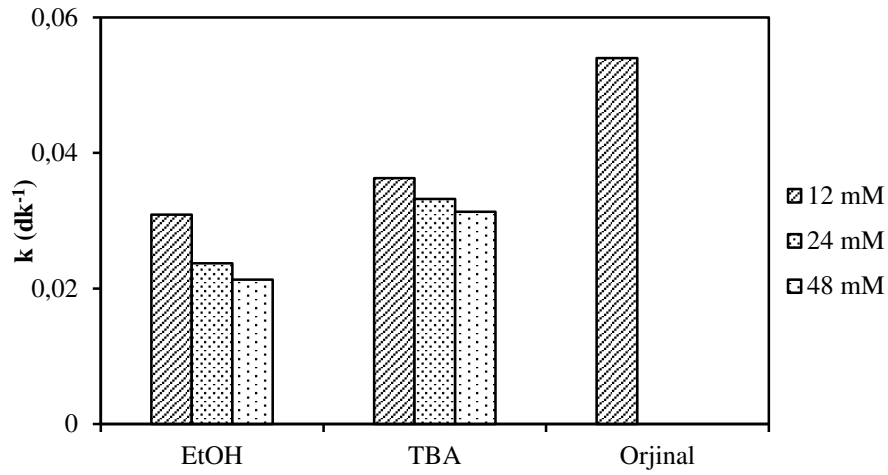


(a)



(b)

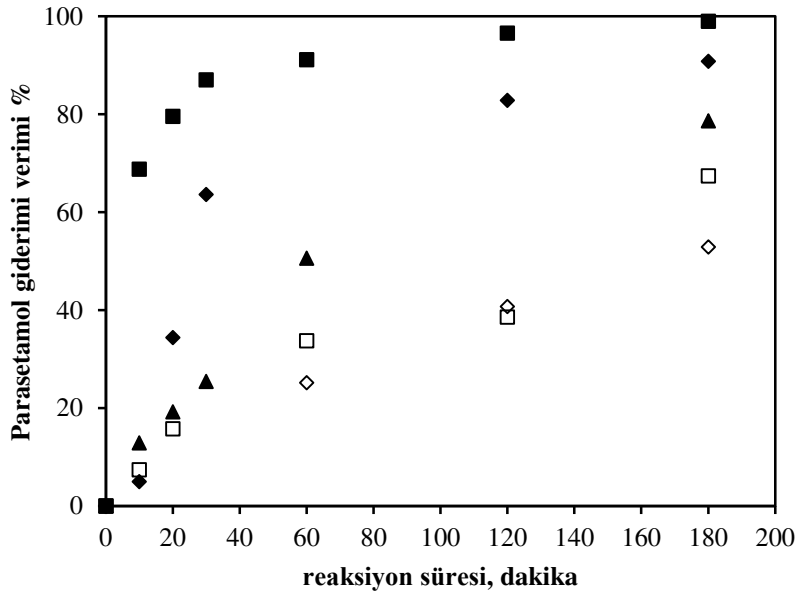
Şekil 6.9. OMS-2/PS sistemi ile parasetamol giderimine etanol (EtOH)'ün etkisi (T:30 °C, PS:20 mM, OMS-2: 0.1 g/L, C₀: 50 mg/L, ■: 12 mM, ◆: 24 mM, ▲: 48 mM, □: orijinal)



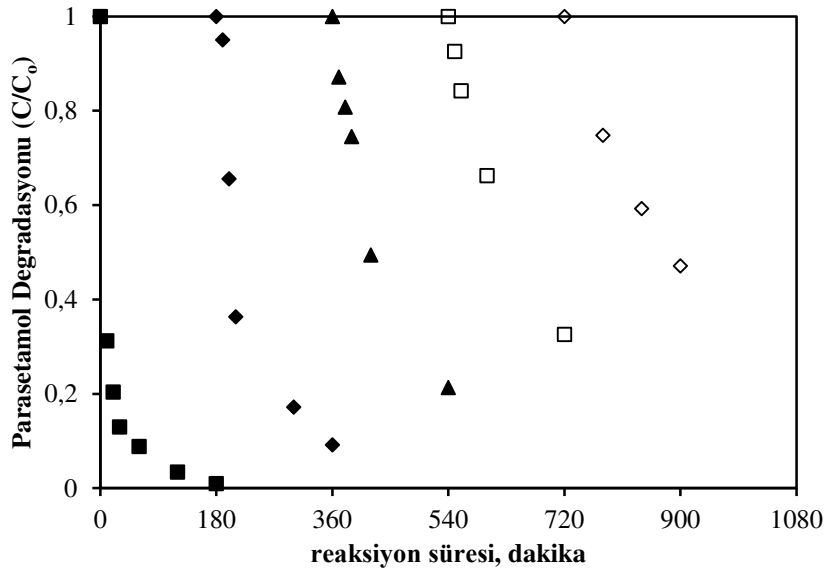
Şekil 6.10. EtOH ve TBA ile reaksiyon hız sabitlerinin değişimi

6.8. OMS-2 Katalizörünün Kararlılığı

Katalizörün stabilitesini araştırmak için, OMS-2 reaksiyonlardan sonra santrifüjleme ile toplanmış, birkaç kez saf su ile yıkanmış ve 70 °C’de kurutulmuştur. Stabilite deneyleri, optimum reaksiyon koşullarında taze parasetamol çözeltisi ve persülfat kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.11. ve 6.12’de gösterilmektedir. İlk döngüde 180 dakika reaksiyon süresi sonunda parasetamol giderim verimi % 99.0 ve ikinci, üçüncü, dördüncü ve beşinci döngülerde ise sırasıyla % 90.8, 78.7, 67.4 ve 52.9’ dur. Parasetamol gideriminde zamanla uygulanan adımlarda düşüş gözlenmiştir.



Şekil 6.11. OMS-2/PS sisteminde OMS-2'nin tekrar kullanılabilirliği (T:30 °C, PS: 20 mM, OMS-2: 0.1 g/L, C₀: 50 mg/L, ■: 1.döngü, ◆: 2.döngü, ▲: 3.döngü, □: 4.döngü, ◇: 5.döngü)

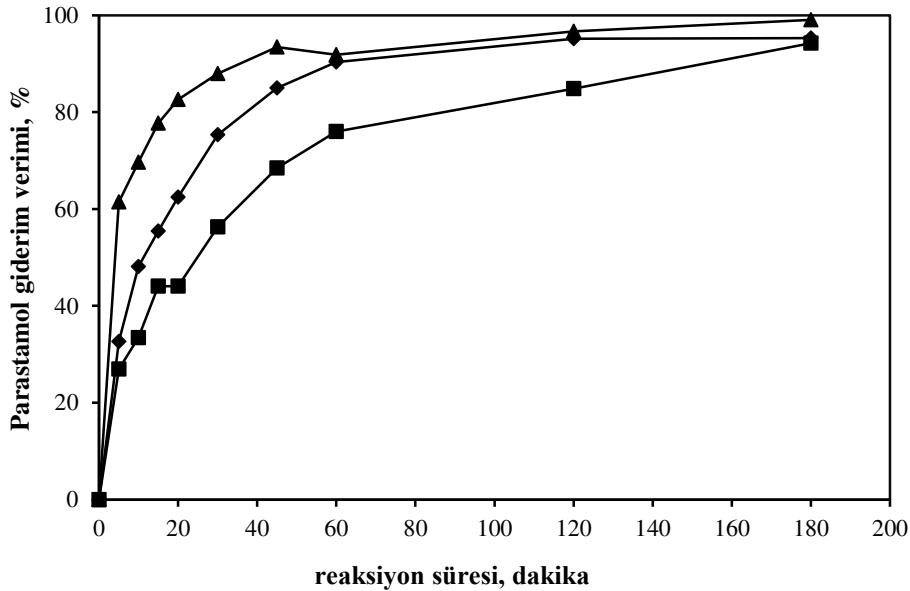


Şekil 6.12. OMS-2/PS sisteminde OMS-2'nin stabilitesi (T:30 °C, PS: 20 mM, OMS-2: 0.1 g/L, C₀: 50 mg/L, ■: 1.döngü, ◆: 2.döngü, ▲: 3.döngü, □: 4.döngü, ◇: 5.döngü)

6.9. Hümk Asit ve İnorganik Anyonların Etkisi

İnorganik anyonlar ve çözünmüş organik maddeler doğal sularda ve gerçek atıksularda mevcuttur ve ileri oksidasyon prosesleri sırasında organik maddelerin

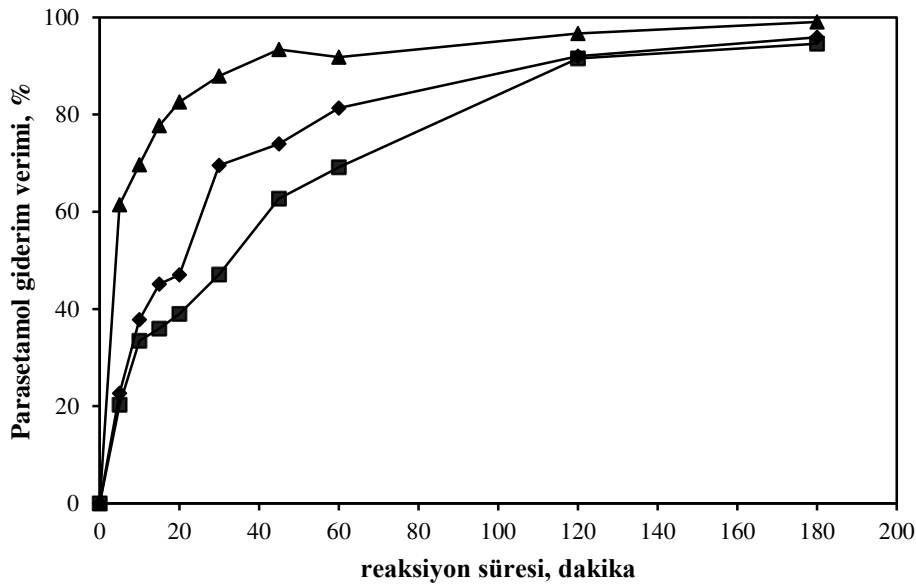
degradasyonunu etkileyebilir (Wu vd., 2019b; Song vd., 2019). Bu nedenle, organik maddenin bir temsilcisi olarak hümik asit (5 ve 10 mg/L), bu çalışmada parasetamol giderimi üzerindeki etkisini incelemek için kullanılmıştır. 5 ve 10 mg/L hümik asitin parasetamol giderim verimlerine etkisi Şekil 6.13’ de verilmiştir. 180 dakikalık reaksiyon süresi sonunda parasetamol giderim verimi % 99.0’ dan 5 ve 10 mg/L hümik asit içeren ortamda % 94.2 ve 95.3’e azalmıştır. Burada hümik asitin bir radikal temizleyici olarak hizmet edebileceği ve radikal ara ürünleri ana bileşiklere dönüştürebileceği düşünülmektedir (Song vd., 2019). Hümik asit molekülleri, karboksil, hidroksil ve kinon grupları gibi fonksiyonel gruplarca zengindir (Liu vd., 2019). Hümik asitin bu fonksiyonel grupları sülfat ve hidroksil radikalleri ile kolaylıkla reaksiyona girebilir ve parasetamol giderim verimi hümik asitin sülfat ve hidroksil radikalleri ile yarışmalı reaksiyonlardan dolayı azalmış olabilir (Liu vd., 2019; Wu vd., 2019b). Ancak 10 mg/L hümik asit kullanıldığında giderim verimi 5 mg/L içeren ortamda elde edilenden daha yüksektir. Bu ise hümik asitteki hidrokinonlar, kinonlar ve fenollerden oluşan semikinon radikallerinin persülfatın sülfat radikallerine parçalanmasını teşvikinden dolayı gerçekleşebilir. Buda parasetamol giderim verimini artırır (Song vd., 2019).



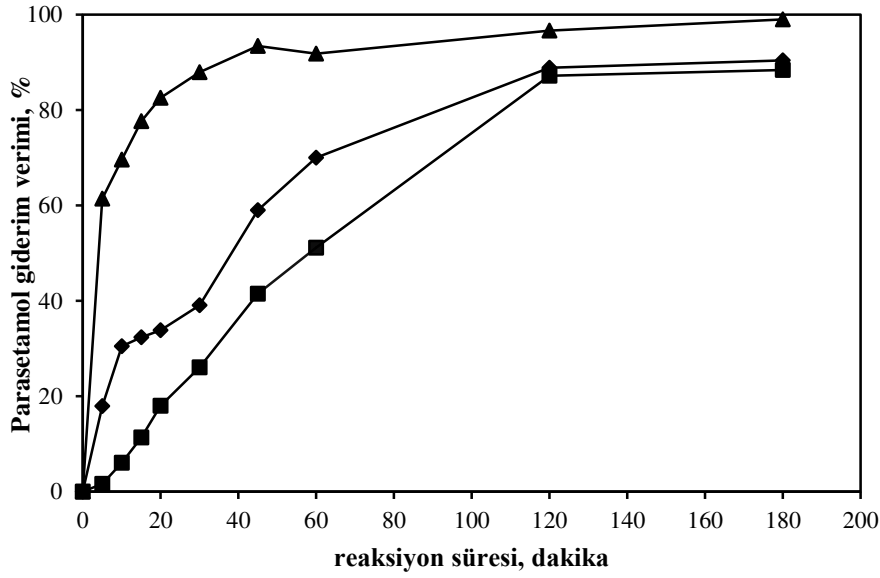
Şekil 6.13. Hümik asitin parasetamol giderim verimine etkisi (T: 30 °C, PS: 20 mM, OMS-2: 0.1 g/L, Co: 50 mg/L, ■: 5 mg/L hümik asit, ◆: 10 mg/L hümik asit, ▲: kontrol)

OMS-2/PS sisteminde parasetamol gideriminde farklı inorganik iyonların etkisini incelemek için, Cl^- ve HCO_3^- reaksiyon çözeltisine ayrı ayrı olarak 200 ve 400 mg/L

olacak şekilde ilave edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.14. ve 6.15.' de verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi iyonların farklı konsantrasyonlarının varlığında parasetamol giderim verimi az etkilenmiştir. 200 ve 400 mg/L Cl^- iyonlarının varlığında parasetamol giderim verimi 180 dakika reaksiyon süresi sonunda % 99.0' dan sırasıyla % 94.6 ve 95.9' a düşmüştür. Cl^- iyonları, sülfat radikallerine dayalı ileri oksidasyon prosesleri ile organik kirleticilerin degradasyonunda önemli rol oynamaktadır. Çünkü, sülfat ve hidroksil radikalleri için rekabete ve oksidatif klor içeren türlerin oluşumuna neden olmaktadır (Wang vd., 2019). Cl^- bir indirgeyicidir ve klor radikalleri üretmek için sülfat radikalleri ile hızlı bir şekilde reaksiyona girebilir. Cl^- radikalinin redoks potansiyeli ($E^\circ=+2.40$ V) sülfat ve hidroksil radikallerinin redoks potansiyelinden daha düşüktür ve buda parasetamol giderim veriminin düşmesine neden olabilir (Liu vd., 2019). Daha yüksek konsantrasyonda yani 400 mg/L Cl^- kullanıldığında ise giderim verimi 200 mg/L içeren ortama göre biraz yüksektir. Bu durum yüksek Cl^- konsantrasyonlarının varlığında üretilen toplam $\text{Cl}^\cdot$, $\text{Cl}_2^\cdot$ ve $\text{ClOH}^\cdot$ radikallerinin konsantrasyonlarındaki artışa bağlanabilir (Liu vd., 2019). 200 ve 400 mg/L HCO_3^- varlığında parasetamol giderim verimleri şekil 4.15.' de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi parasetamol giderim verimi % 99.0' dan % 88.4 ve 90.4' e azalmıştır. Bu durum HCO_3^- iyonlarının hidroksil ve sülfat radikalleri için yarışından kaynaklanabilir (Peng vd., 2018).



Şekil 6.14. Klorür iyonunun parasetamol giderim verimine etkisi (T: 30 °C, PS: 20 mM, OMS-2: 0.1 g/L, C_0 : 50 mg/L, ■: 200 mg/L Cl^- , ◆: 400 mg/L Cl^- , ▲: kontrol)



Şekil 6.15. Bikarbonat iyonunun parasetamol giderim verimine etkisi (T: 30 °C, PS: 20 mM, OMS-2: 0.1 g/L, C₀: 50 mg/L, ■: 200 mg/L HCO₃⁻, ◆: 400 mg/L HCO₃⁻, ▲: kontrol)

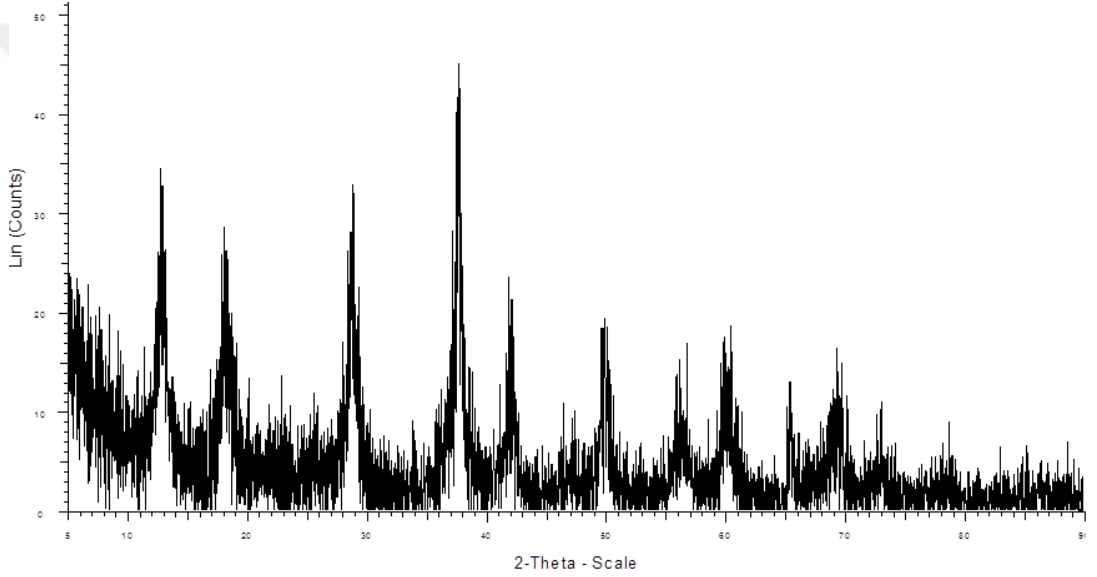
6.10. Sentezlenen OMS-2' nin Karakterizasyonu

OMS-2, sıcaklık, konsantrasyon, pH ve katyonlar gibi kontrol parametreleri altına alınarak hazırlanabilen, çeşitli tünel yapılarına sahip mikro gözenekli geçiş metal oksitlerin bir sınıfıdır. OMS-2, karma değerlik yapısı nedeniyle kataliz çalışmalarında önemli avantajlara sahip yarı iletken karışık değerli bir katalizördür. Özellikle, kriptomelan tipi mangan oksit (OMS-2) reflüks bir metot ile kolayca sentezlenebilir (Yuan vd., 2005).

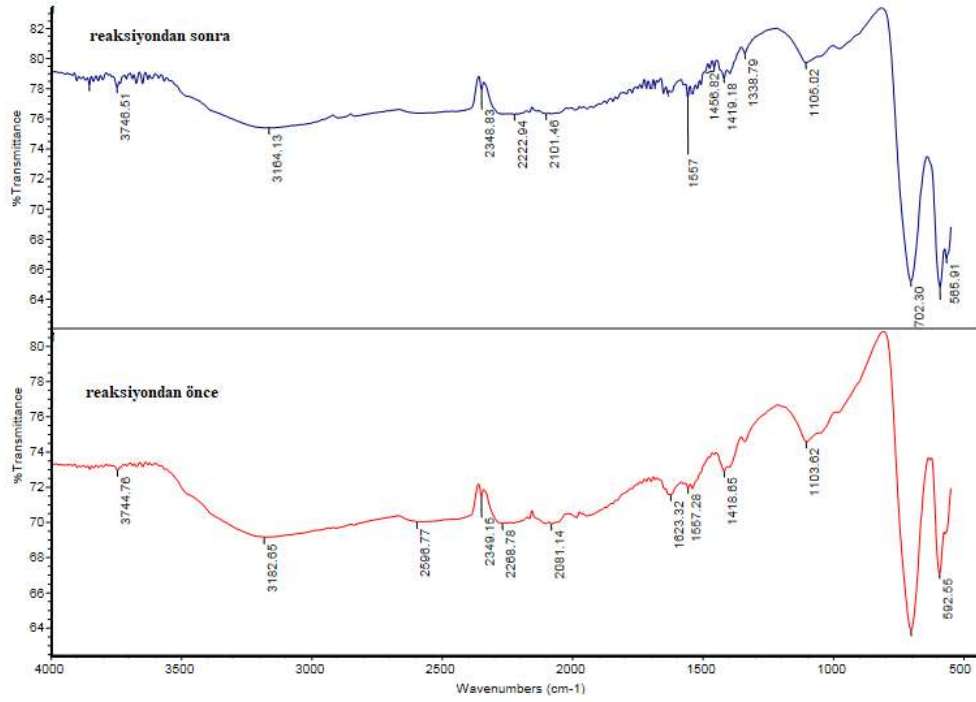
Sentezlenen OMS-2 malzemesinin X-ışını difraktogramı Şekil 6.16.' de gösterilmektedir. 2θ=12.8, 18.2, 28.78, 37.64, 41.84, 49.9, 56.78, 60.44, 65.58 ve 69.36°'de yoğun ve keskin kırılma pikleri vardır. Numunenin tüm yansımaları, KMn₈O₁₆ kimyasal bileşimine sahip olan bir tetragonal kriptomelanın kristal fazına atfedilir (Rongrong vd., 2007; Atribak vd., 2010; Deng vd., 2013; Dharmarathna vd., 2014; Li vd., 2017).

Reaksiyondan önce ve sonra (OMS-2/PS sistemi) OMS-2 örneklerinin FTIR spektrumları kaydedilmiş ve Şekil 6.17.'de gösterilmiştir. Reaksiyondan önce yaklaşık olarak 702 ve 593 cm⁻¹' deki pikler ve reaksiyondan sonra yaklaşık olarak 702 ve 566 cm⁻¹' deki pikler kriptomelanın karakteristik pikleri olan MnO₆ oktahedral iskeletinin Mn-O kafes titreşimlerine atfedilebilir (Duan vd., 2015; Li vd., 2017). Reaksiyondan önce ve

reaksiyondan sonra 3282 ve 1623 cm^{-1} ve 3164 ve 1651 cm^{-1} absorpsiyon bantları, sırasıyla kristalizasyon suyuyla ilişkili OH-gruplarının bükülme ve titreşim gerilmeleri nedeniyle oluşabilir (Li vd., 2017; Wu vd., 2017). 1623, 1557, 1456, 1419, 1338 ve 1105 cm^{-1} deki pikler ise Mn (III)-OH titreşimlerine atfedilebilir (Xiaoye vd., 2013; Sinha vd. 2011). Materyal literatürde bildirildiği gibi karakteristik IR bantları göstermektedir (Li vd., 2017; Wu vd., 2017). Reaksiyondan önce ve sonra kaydedilen spektrumlar, katalizörün reaksiyondan sonra yapısal bir değişiklik geçirmediğini göstermektedir. Dışarıdan adsorbe edilen türler OMS-2 yüzeyinde tespit edilmemiştir. Benzer bir durum Iyer ve arkadaşları (2010) tarafından da tanımlanmıştır.

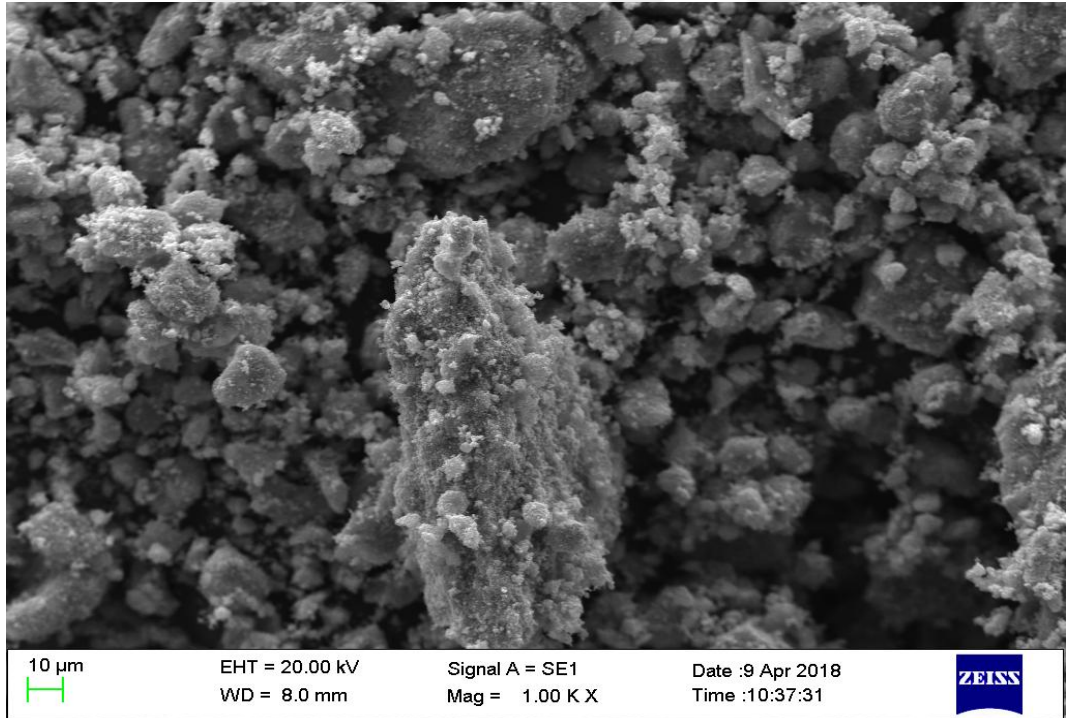
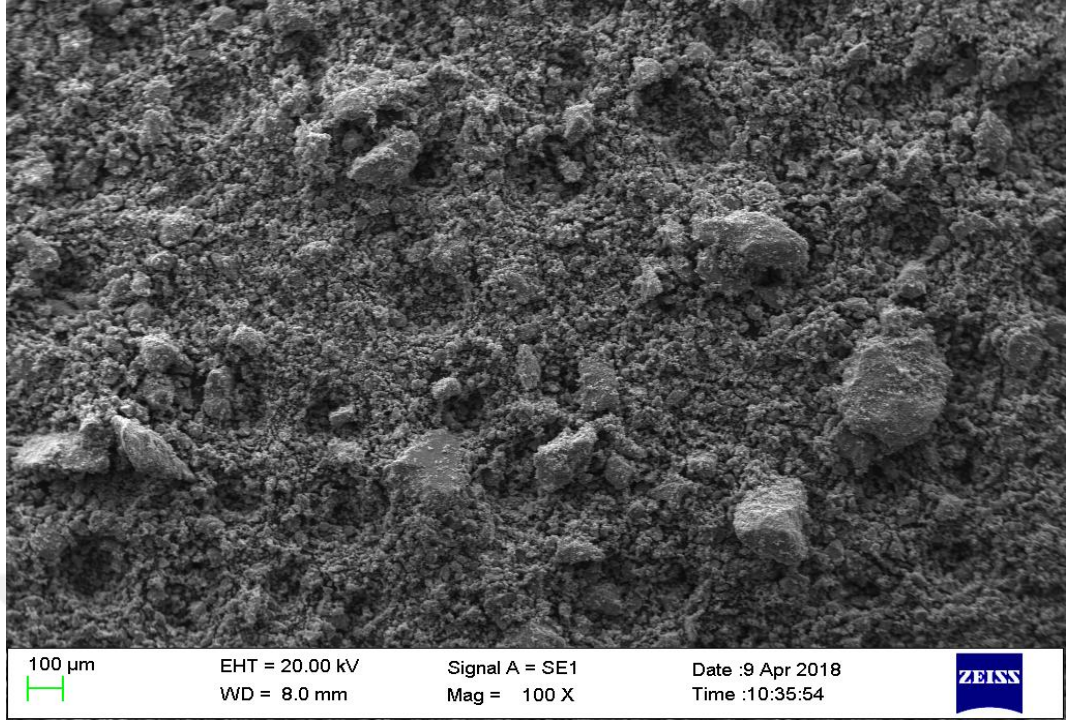


Şekil 6.16. Sentezlenen OMS-2' nin X-ışını difraktogramı

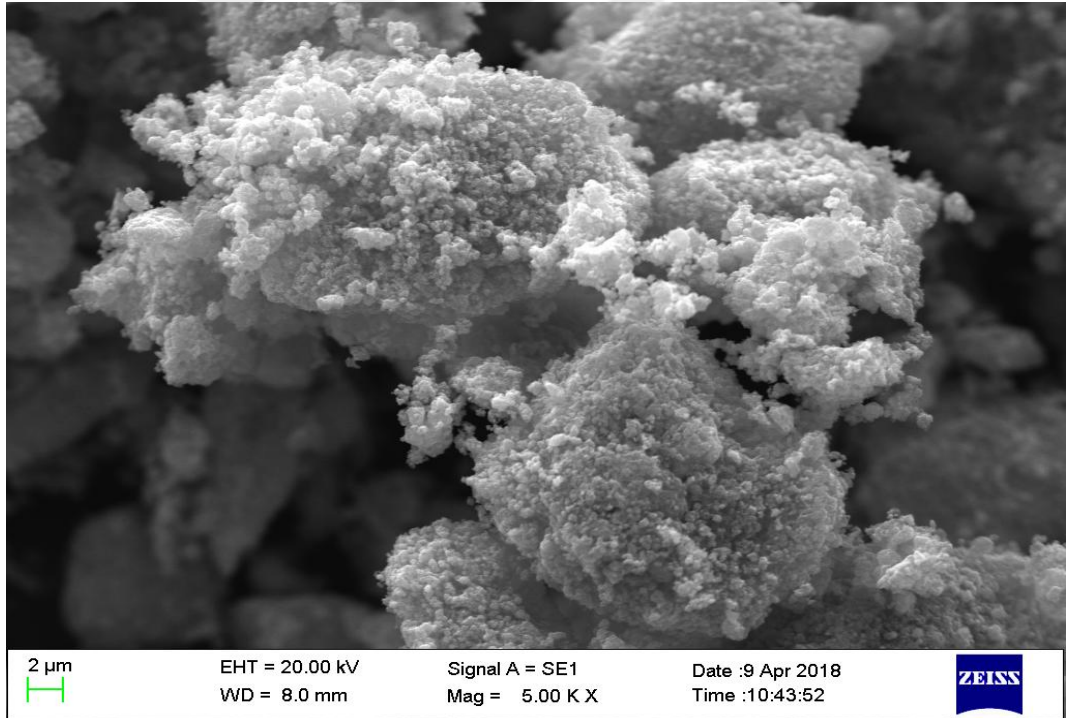
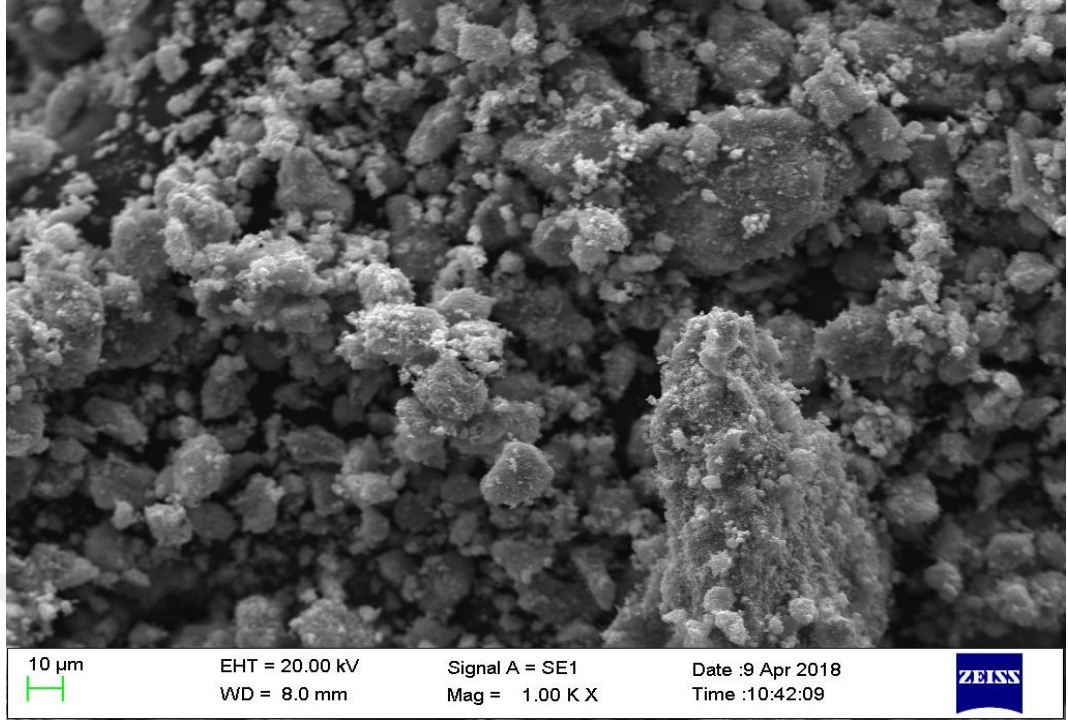


Şekil 6.17. Reaksiyondan önce ve sonra OMS-2 örneklerinin FTIR spektrumları

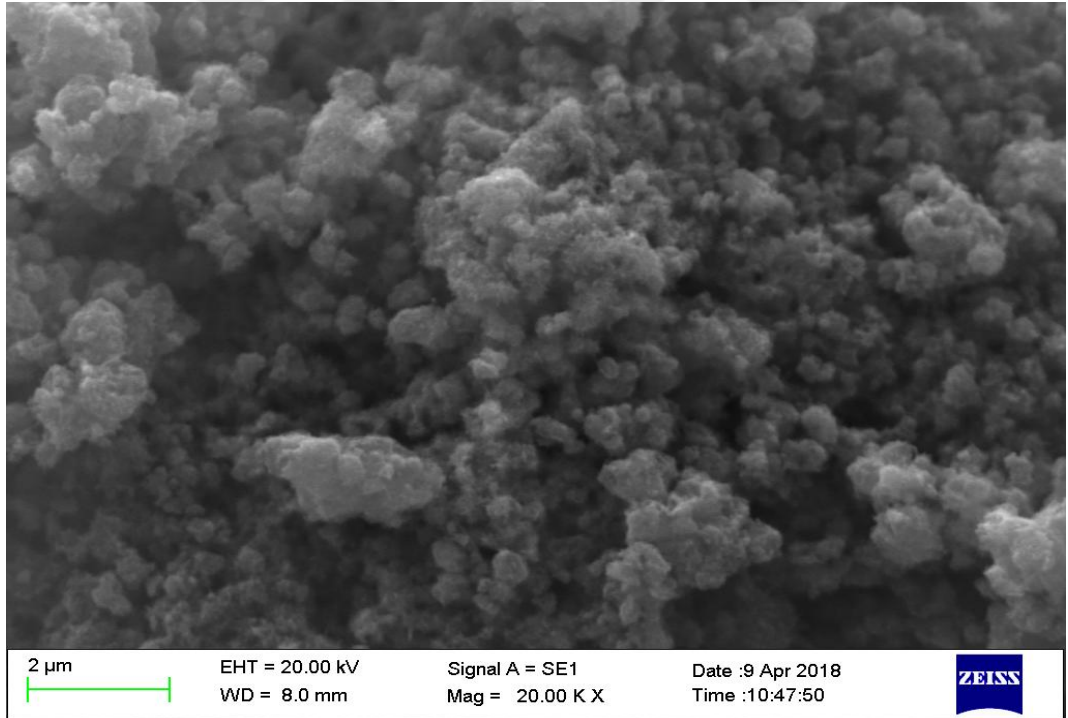
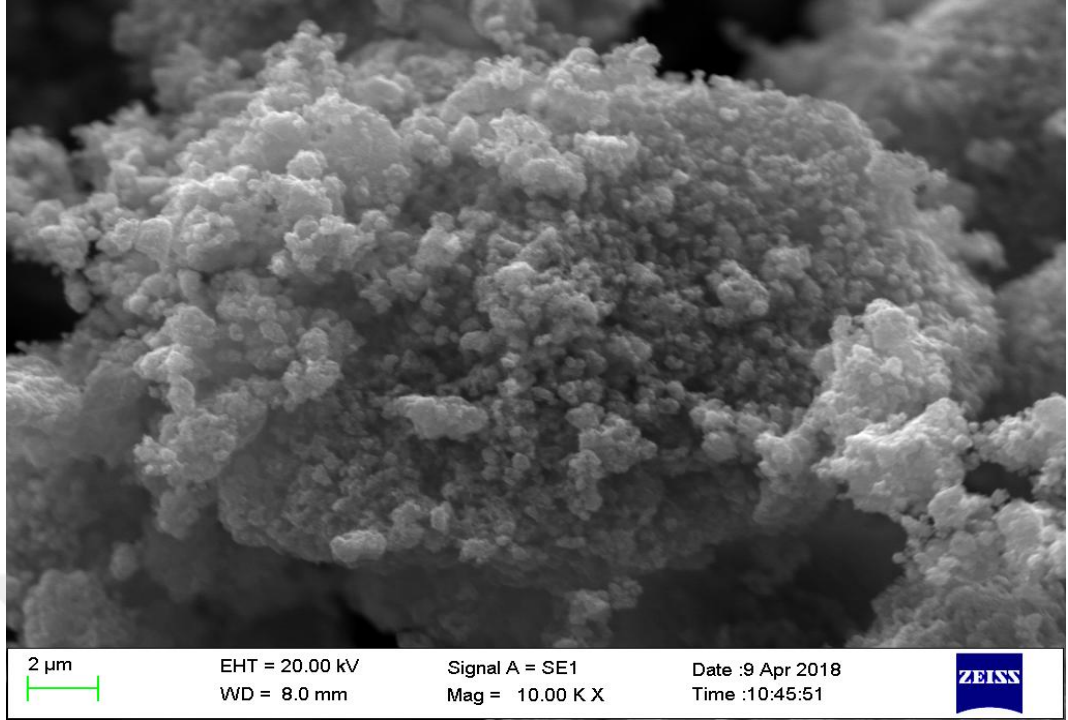
Şekil 6.18. ve 6.19.' da reaksiyondan önce ve sonra OMS-2 örneklerinin SEM-EDX görüntüleri gösterilmektedir. Numunelerin morfolojisi ve dokusu yaklaşık olarak aynıdır. EDX spektrumları, reaksiyondan önceki ve sonraki materyallerin çoğunlukla Mn, O ve K'dan oluştuğunu ortaya koymuştur.



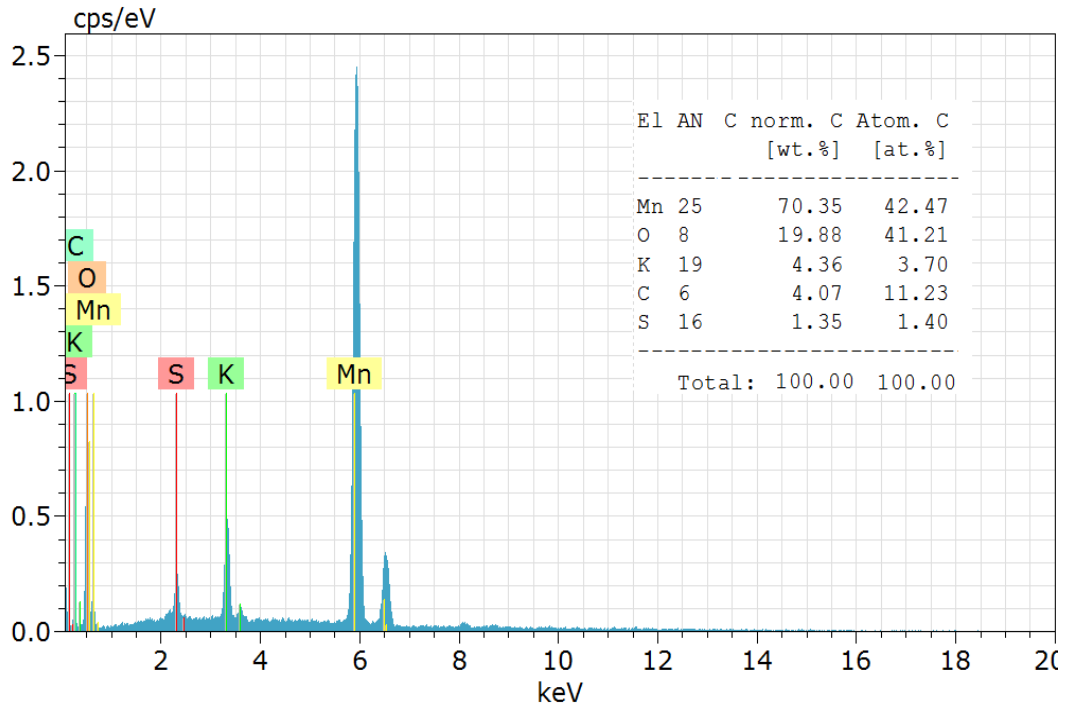
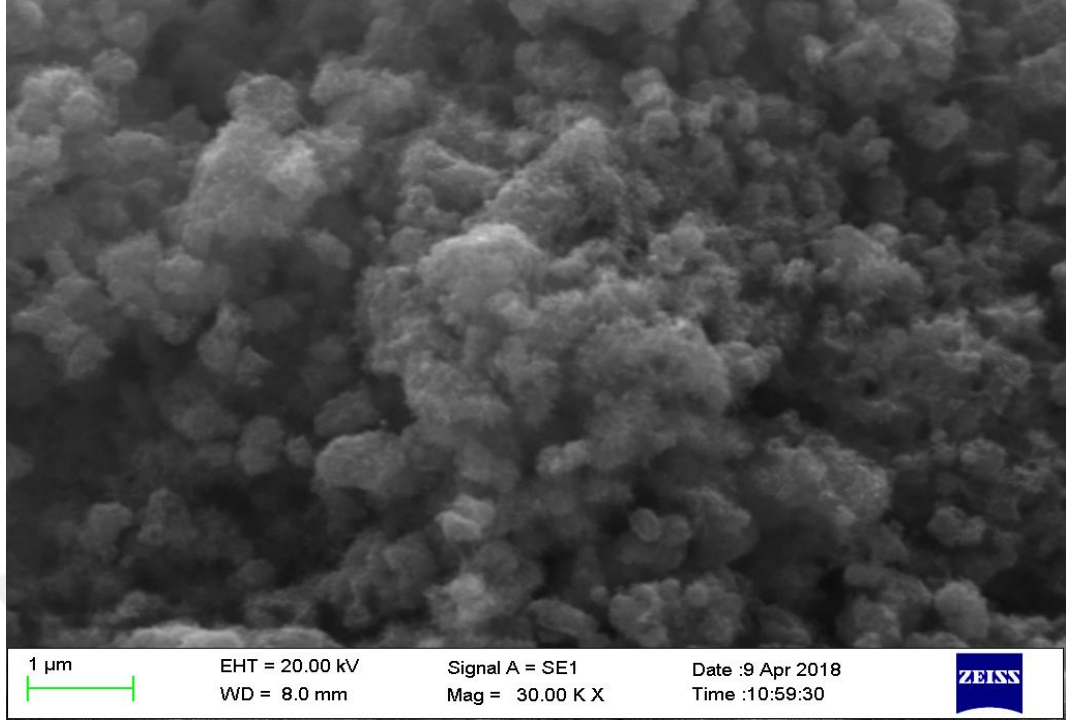
Şekil 6.18. Reaksiyondan önce OMS-2 örneğinin SEM-EDX görüntüleri



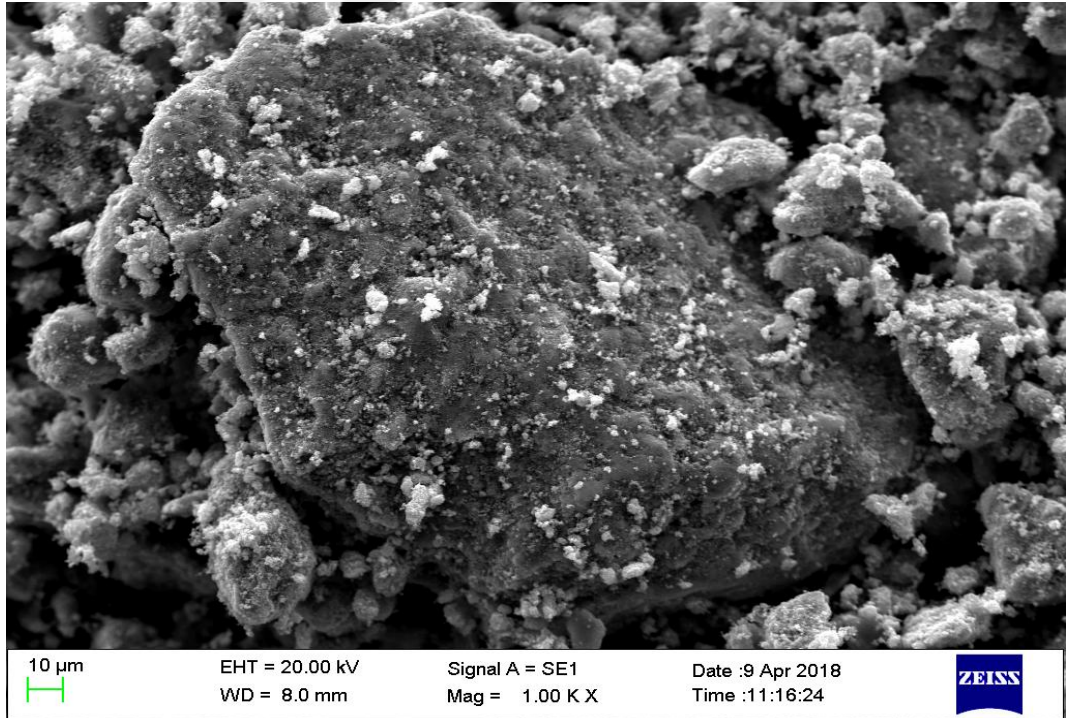
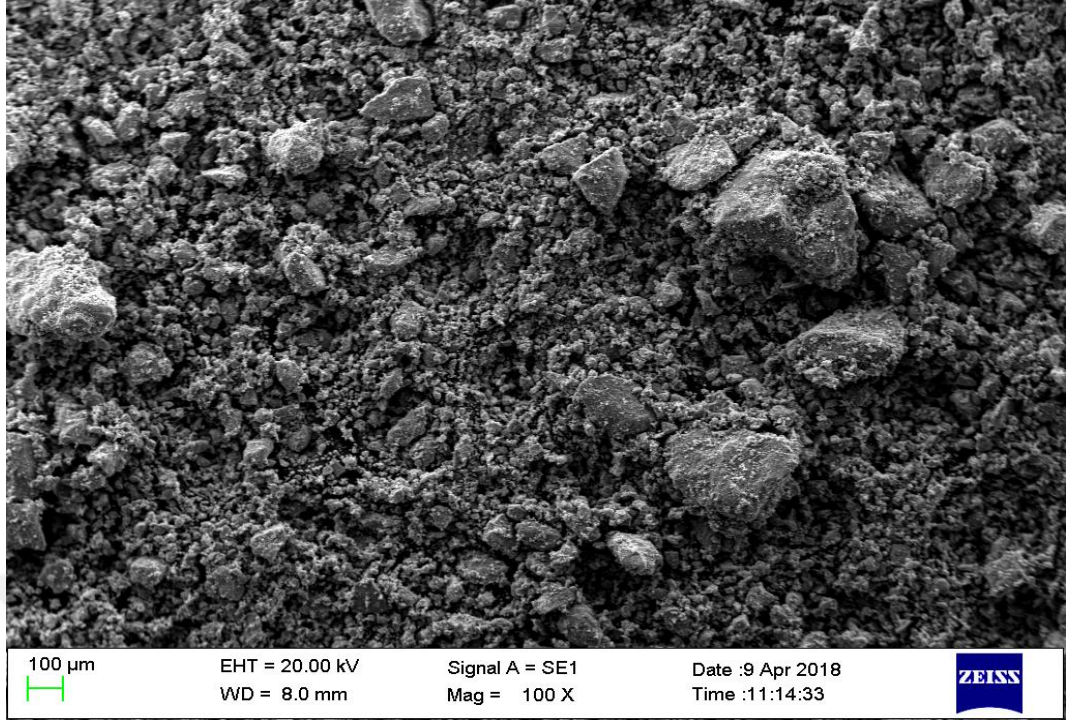
Şekil 6.18. Reaksiyondan önce OMS-2 örneğinin SEM-EDX görüntüleri (devam)



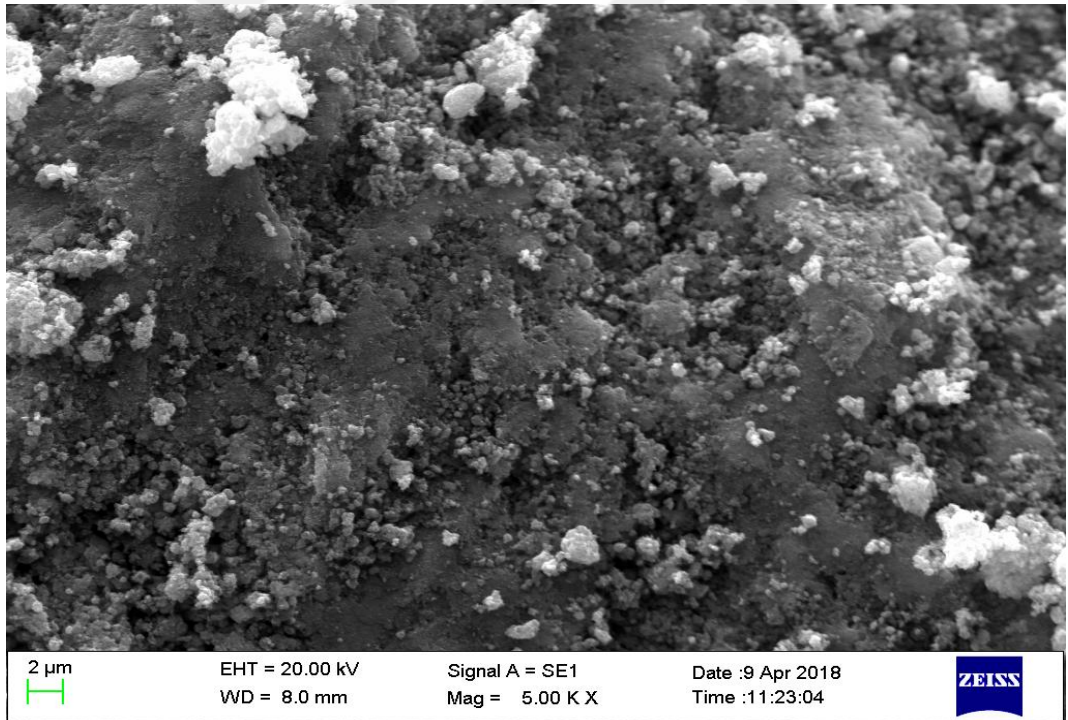
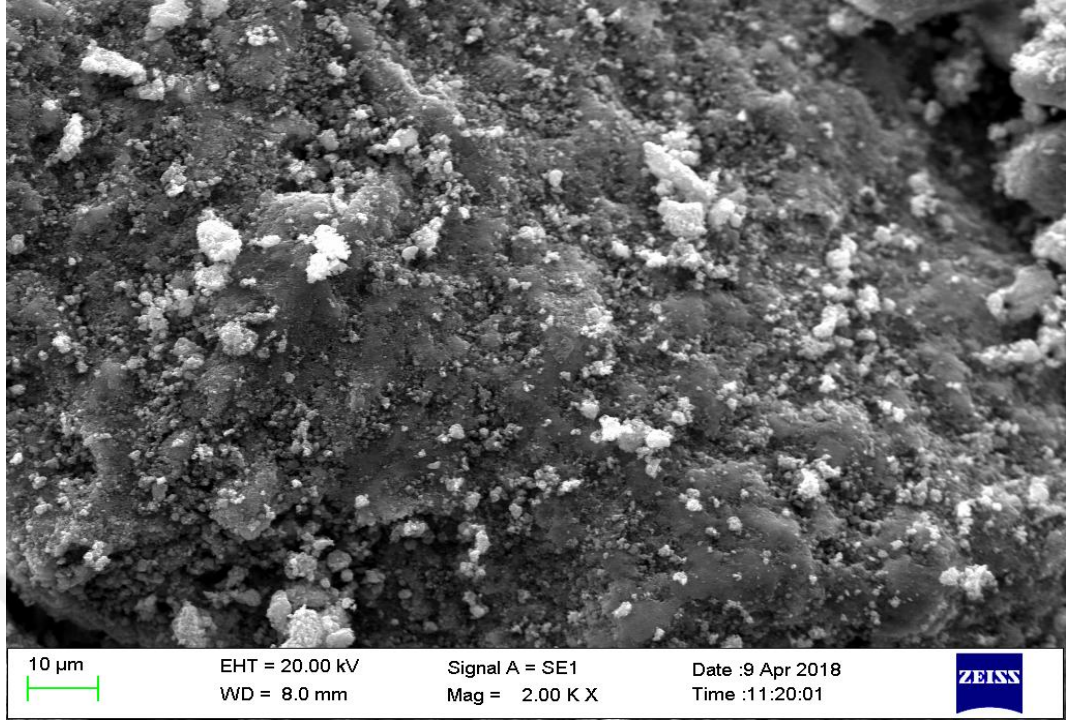
Şekil 6.18. Reaksiyondan önce OMS-2 örneğinin SEM-EDX görüntüleri (devam)



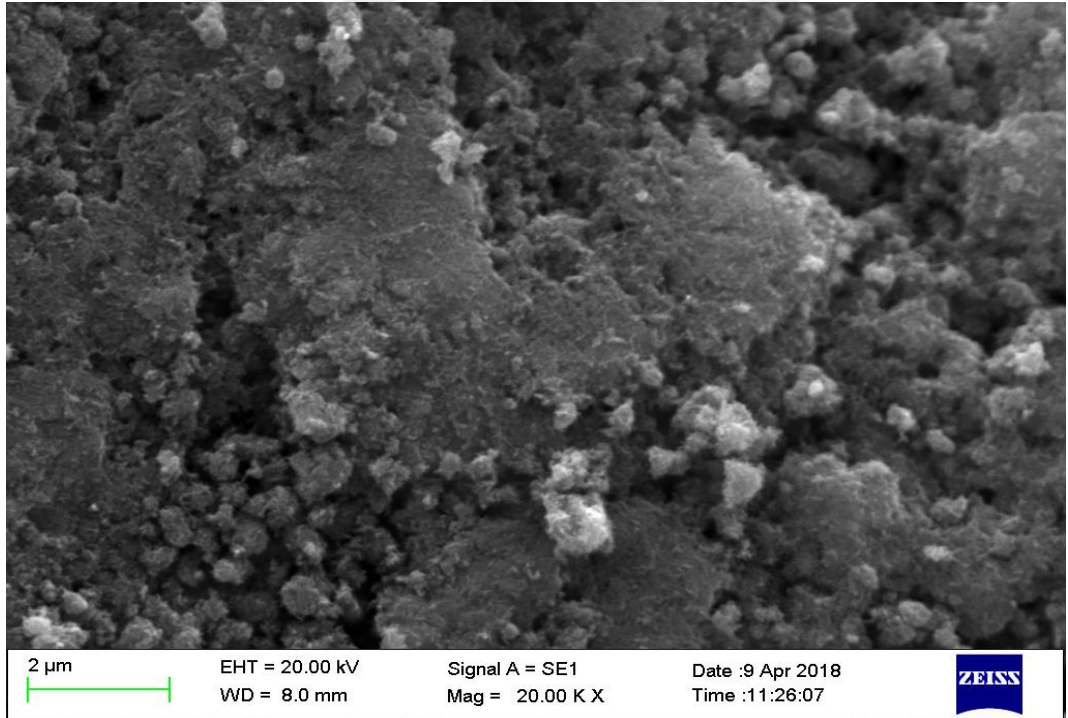
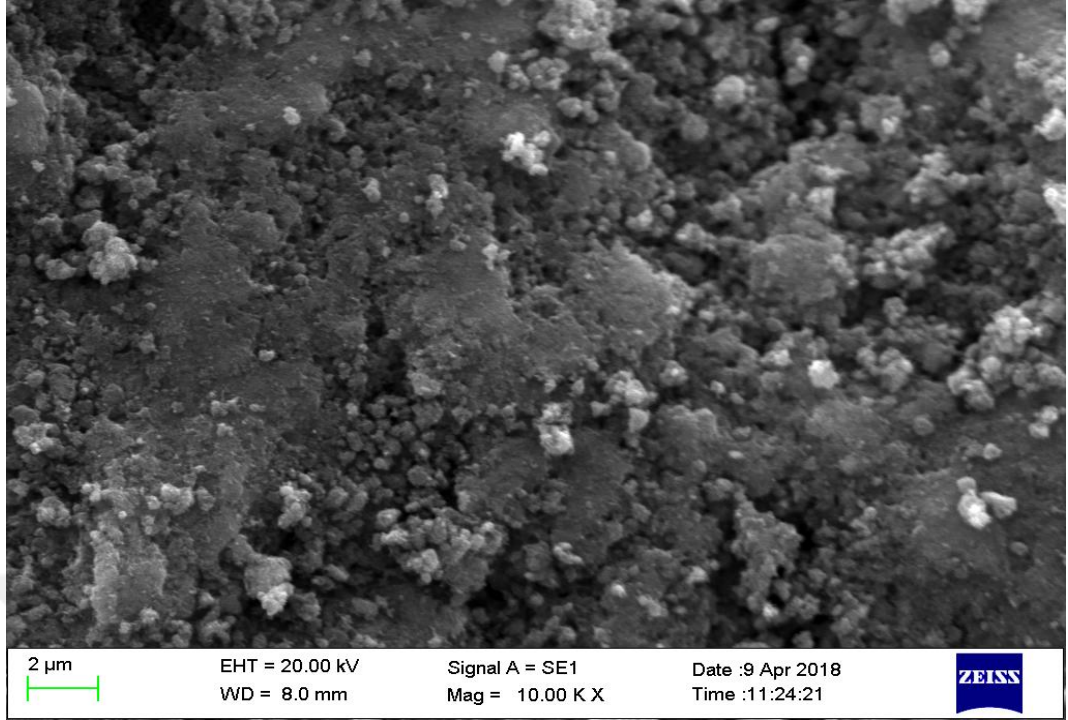
Şekil 6.18. Reaksiyondan önce OMS-2 örneğinin SEM-EDX görüntüleri (devam)



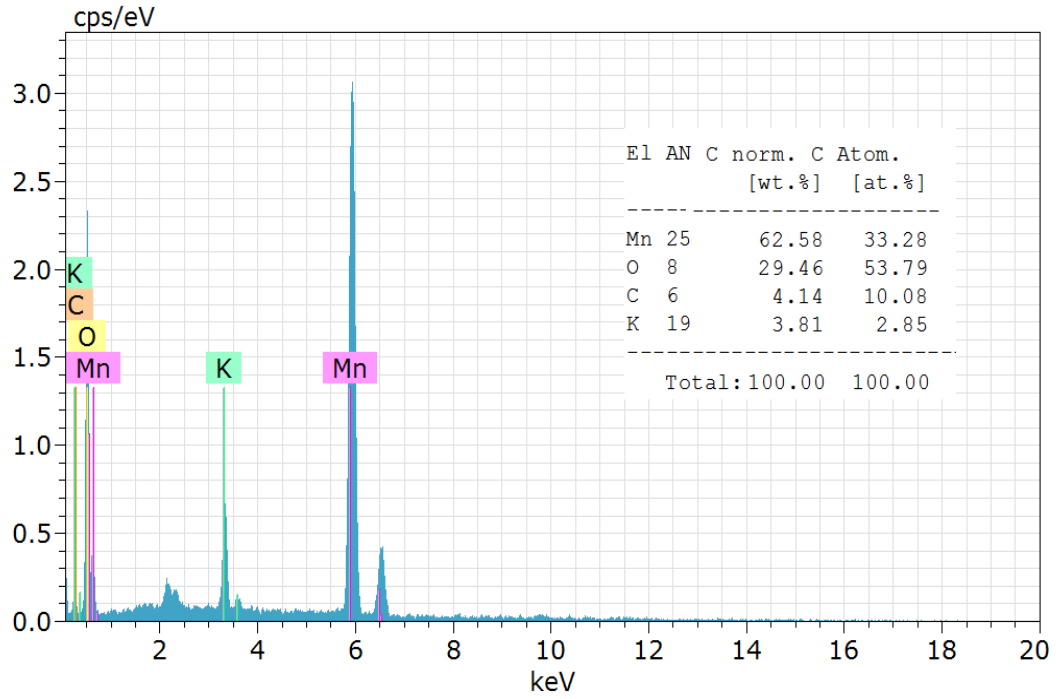
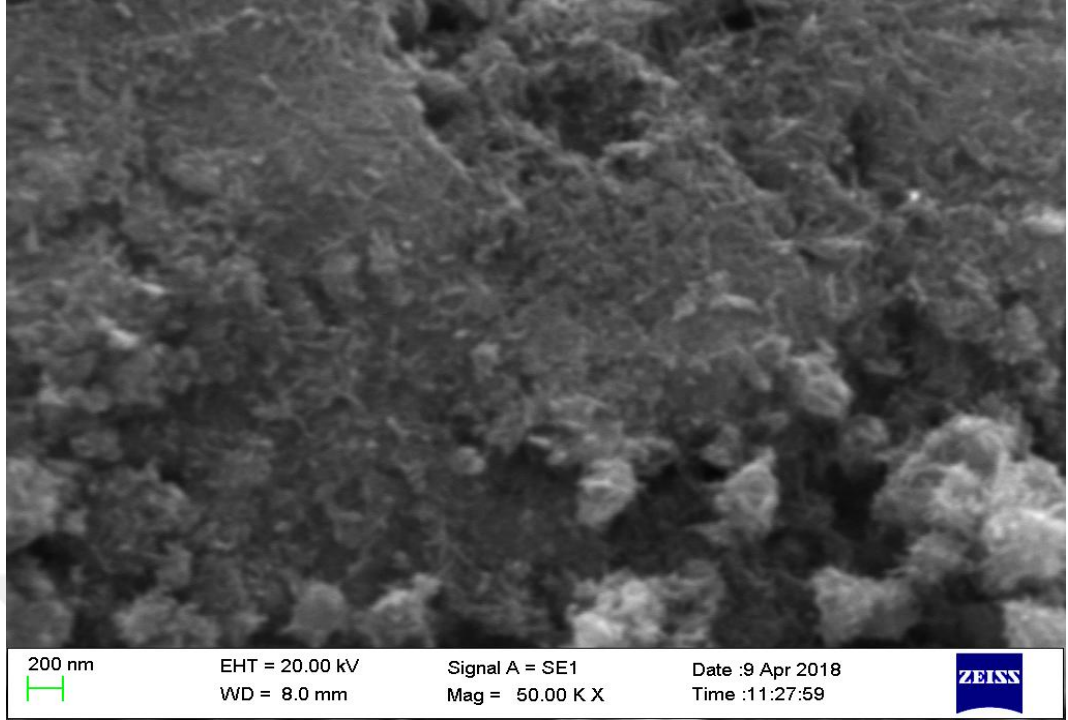
Şekil 6.19. Reaksiyondan sonra OMS-2 örneğinin SEM-EDX görüntüleri



Şekil 6.19. Reaksiyondan sonra OMS-2 örneğinin SEM-EDX görüntüleri (devam)

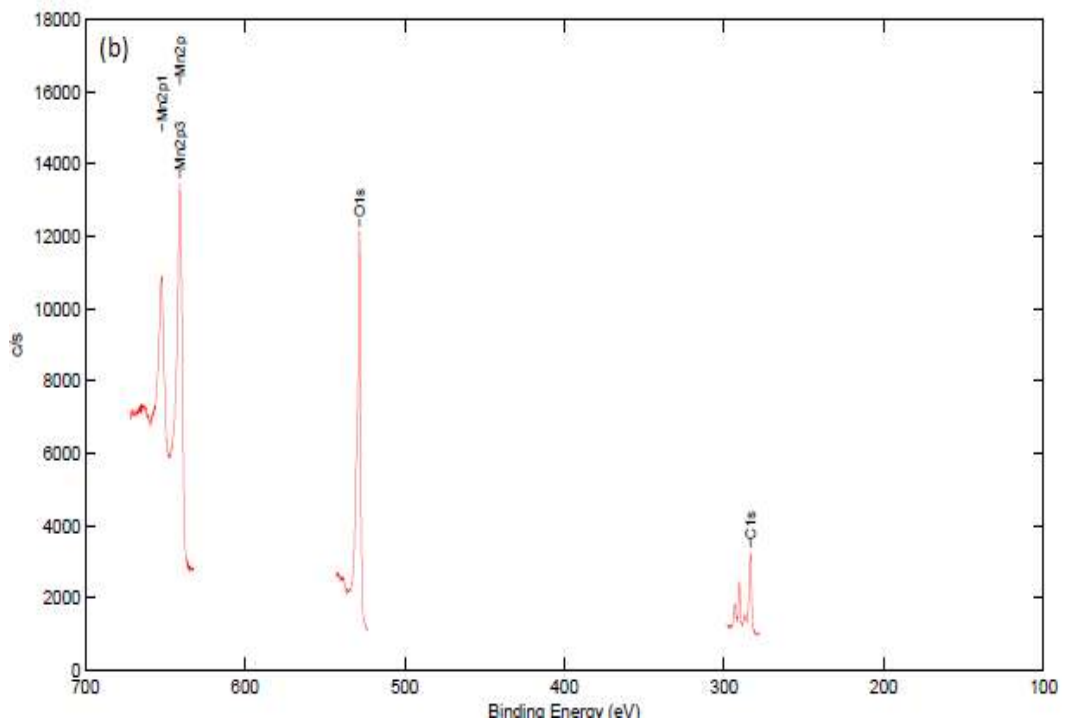
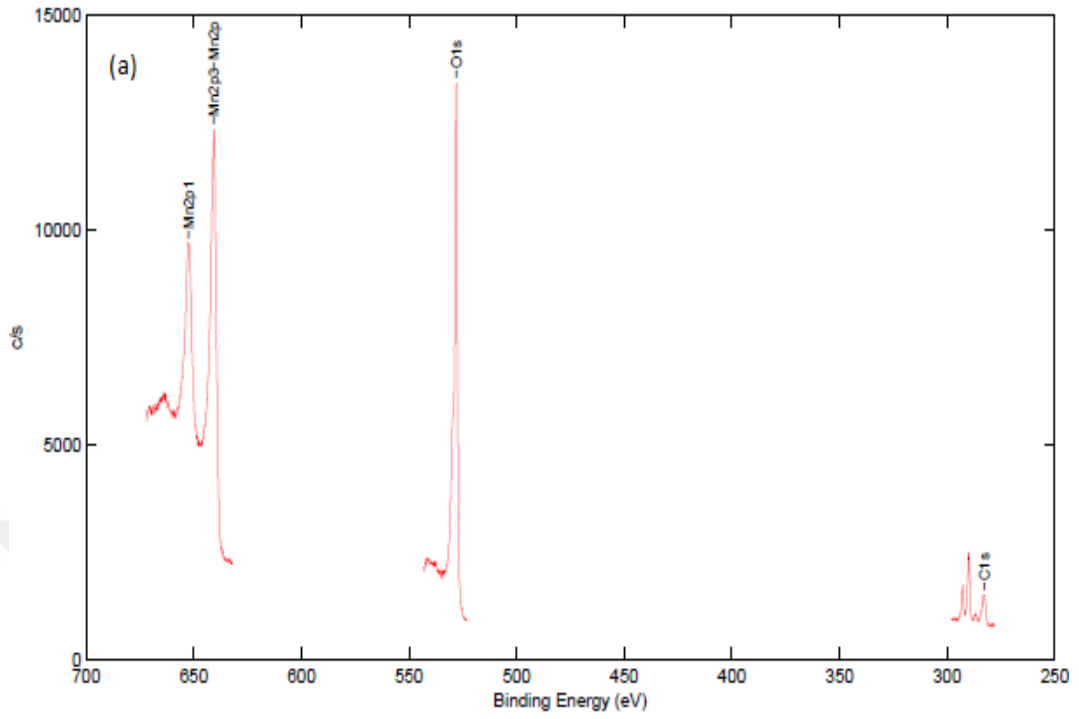


Şekil 6.19. Reaksiyondan sonra OMS-2 örneğinin SEM-EDX görüntüleri (devam)

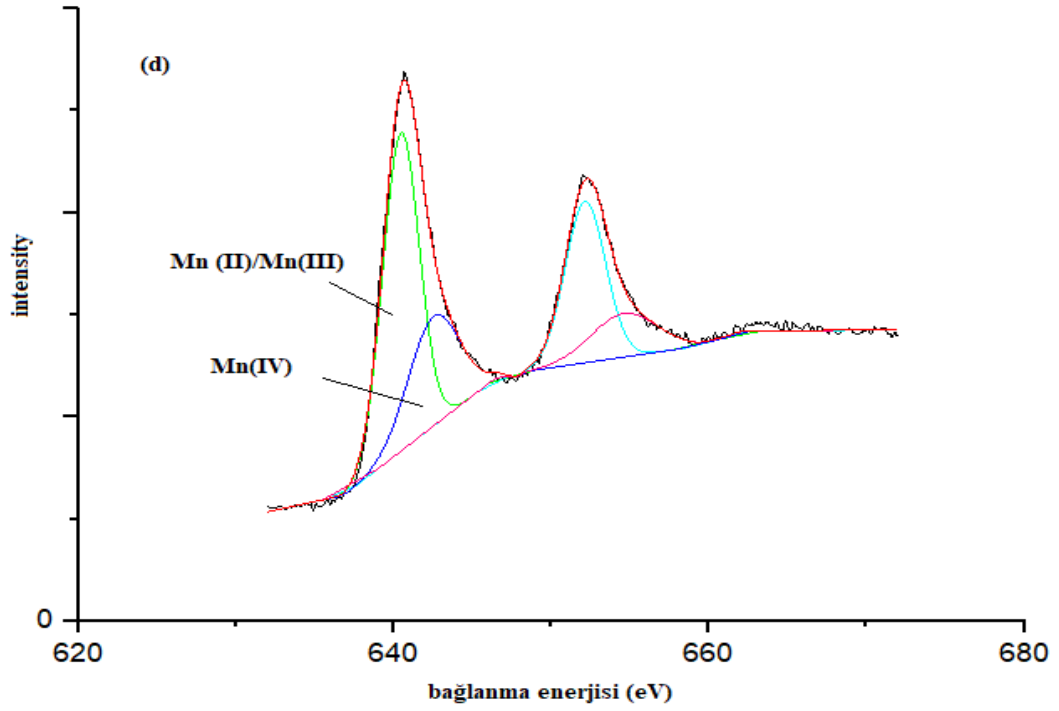
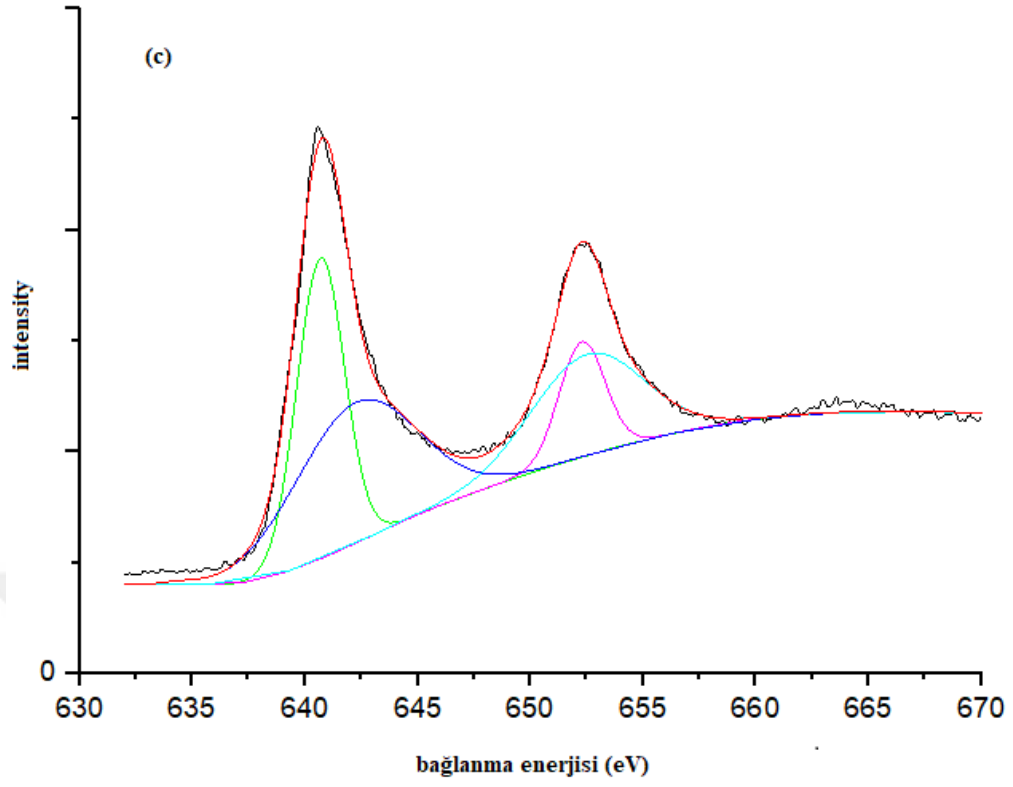


Şekil 6.19. Reaksiyondan sonra OMS-2 örneğinin SEM-EDX görüntüleri (devam)

XPS, bir maddenin yüzey element bileşimini, elementin oksidasyon durumu ve bir maddenin adsorbe edilmiş türlerini araştırmak için iyi bir araçtır (Wang vd., 2012). Yüzey atomik bileşimlerinin tayini XPS analizi ile gerçekleştirilmiştir. Mn türlerinin persülfat aktivasyonundaki rollerini anlamak için, reaksiyondan önce ve reaksiyondan sonra katalizörün ölçülen geniş XPS spektrumları, Şekil 6.20. (a,b)' de gösterilmiştir. Bu spektrumlarda pikler sırasıyla C1s, O1s ve Mn (2p 1/2 ve 2p 3/2) atomlarına ait pikleri göstermektedir. Mn 2p 3/2 ve Mn 2p 1/2 sinyallerinin dekonvolüsyonunun manganın oksidasyon halinin ayırt edilmesi için faydalı olduğu bilinmektedir (Wu vd., 2017). Şekil 6.20. (c,d)' de ise reaksiyondan önce ve sonra OMS-2 örneklerinden alınan Mn 2p XPS spektrumları verilmiştir. Mn 2p pikleri Gaussian curve fitting ile değerlendirilmiştir. 640.7, 642.3 ve 642.5 eV' de (bağlanma enerjisi) bulunan Mn 2p pikleri, Mn 2p 3/2' ye karşılık gelir ve 652.0 ve 652.3 eV' deki pikler Mn 2p 1/2' ye atfedilir. 640.7 eV' de konumlanan bağlanma enerjisi, Mn (II) veya Mn (III)' e indekslenir, çünkü bu ikisini ayırt etmek zordur (Du vd., 2016; Wu vd., 2017) ve 642.3 ve 642.5 eV' deki pikler Mn (IV)' e karşılık gelir (Wang vd., 2016). Mn (II) veya (III) ve Mn (IV) türleri taze OMS-2' de mevcuttur. Taze OMS-2' deki Mn (II)/(III) ve Mn (IV) türlerinin atomik oranı 45.5:54.5 olarak tespit edilmiştir. Beş ardışık reaksiyondan sonra, Mn (II)/(III) ve (IV) türlerinin atomik oranı 67.6: 32.4 olarak belirlenmiştir. Reaksiyondan sonra Mn (IV) türü azalmış, ancak Mn (II)/(III) türü artmıştır. Bu, kullanılan katalizörün yüzeyindeki Mn (IV)' ün kısmen Mn (II) veya (III)' e dönüştüğünü göstermektedir.



Şekil 6.20. Reaksiyondan önce (a,c) ve sonra (b,d) OMS-2 örneklerinden alınan geniş ve Mn 2p XPS spektrumları



Şekil 6.20. Reaksiyondan önce (a,c) ve sonra (b,d) OMS-2 örneklerinden alınan geniş ve Mn 2p XPS spektrumları (devam)

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sunulan tez çalışmasında mangan oksit (OMS-2) ve persülfat kullanılarak sulu çözeltilerden parasetamol giderimi araştırılmıştır.

İlk olarak laboratuvar ortamında OMS-2 üretilmiştir. Daha sonra parasetamolün yalnızca OMS-2, yalnızca persülfat ve OMS-2/persülfat (PS) kombinasyonunda giderimi 50 mg/L parasetamol konsantrasyonuna sahip çözeltiler kullanılarak yapılmıştır. Sadece persülfat, sadece OMS-2 ve OMS-2/persülfat kombinasyonu ile elde edilen parasetamol giderim verimleri, 180 dakikalık reaksiyon süresi sonunda, sırasıyla % 10.4, 41.9 ve 99.5 bulunmuştur. 5 mM persülfat varlığında 0.1 g/L OMS-2 kullanıldığında, parasetamol giderim verimi % 99.0'a yükselmiştir. Persülfat ile OMS-2 kullanımı, sadece OMS-2 ve sadece persülfat ile karşılaştırıldığında parasetamolün daha hızlı ve etkili şekilde giderimiyle sonuçlanmıştır. Bu sonuçlar OMS-2'in persülfatı, reaktif sülfat ve hidroksil radikallerine aktive edebileceğini göstermiştir.

Yaptığımız çalışmanın bir diğer aşamasında reaksiyon sıcaklığının etkisi 20, 30 ve 40 °C'de incelenmiştir. 20, 30 ve 40 °C'de 180 dakika reaksiyon süresi sonunda parasetamol giderim verimleri sırasıyla % 99.5, 99.5 ve 98.9 olarak tespit edilmiştir. Bu yüksek giderim sonuçları, OMS-2/PS sisteminin geniş reaksiyon şartları altında farklı organik atıksularının etkili degradasyonu için kullanılabileceğini göstermektedir.

Persülfat ve OMS-2 ile parasetamol gideriminde başlangıç pH' ının etkisi pH 2-8 aralığında araştırılmıştır. pH 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ve pH ayarı olmayan ortamda parasetamol giderim verimleri 180 dakika reaksiyon süresinden sonra sırasıyla % 99.4, 99.2, 99.8, 96.4, 93.8, 94.7, 94.3 ve 99.5 bulunmuştur. Bu sonuç, OMS-2/PS sisteminin performansının çözelti pH' ı ile etkilenmediğini göstermektedir.

Bir sonraki aşamada ise OMS-2 miktarının etkisi 0.025, 0.05, 0.1, 0.15, 0.20 ve 0.25 g/L OMS-2 eklenerek incelenmiştir. 180 dakika reaksiyon süresi sonunda 0.025, 0.05, 0.1, 0.15, 0.20 ve 0.25 g/L OMS-2 miktarı kullanıldığında parasetamol giderim verimleri sırasıyla % 87.0, 97.0, 99.5, 98.2, 98.3 ve 98.1 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre parasetamol gideriminde optimum OMS-2 miktarı 0.1 g/L olarak belirlenmiştir ve sonraki deneylerde bu miktar kullanılmıştır.

Persülfat konsantrasyonunun etkisi 1.25, 2.5, 5, 7.5, 10 ve 20 mM persülfat eklenerek incelenmiştir. 180 dakika reaksiyon süresinin sonunda 1.25, 2.5, 5, 7.5, 10 ve 20 mM

persülfat konsantrasyonlarında parasetamol giderim verimleri sırasıyla % 96.5, 97.8, 99.5, 99.4, 99.1 ve 99.0'dır. Parasetamolun uzaklaştırılması sülfat radikallerine bağlıdır. Bu sonuçlara göre parasetamol gideriminde optimum persülfat dozajı 20 mM olarak belirlenmiştir.

Başlangıç parasetamol konsantrasyonunun etkisi 10, 25, 50, 75, 100 ve 175 mg/L parasetamol konsantrasyonu kullanılarak incelenmiştir. 180 dakika reaksiyon süresinin sonunda 10, 25, 50, 75, 100 ve 175 mg/L başlangıç parasetamol konsantrasyonlarında sırasıyla % 97.0, 98.7, 99.0, 97.6, 97.1 ve 97.8 parasetamol giderimi gerçekleşmiştir. Tüm konsantrasyonlarda da % 98' e varan oldukça yüksek giderim verimleri elde edilmiştir.

OMS-2/PS sistemindeki baskın reaktif radikal türlerini araştırmak için, söndürme reaktifleri olarak etanol (EtOH) ve tert-bütanol (TBA) kullanılarak klasik söndürme testleri yapılmıştır. Reaksiyon çözeltisine fazla miktarda tert-bütanol ve etanol ilave edildiğinde parasetamol giderim verimlerinde azalma meydana gelmiştir. 12, 24 ve 48 mM tert-bütanol reaksiyon çözeltisine ilave edildiğinde 180 dakika reaksiyon süresinden sonra parasetamol giderim verimi %99' dan sırasıyla % 94.2, 92.7 ve 94.2'e azalmıştır. 12, 24 ve 48 mM etanol reaksiyon çözeltisine ilave edildiğinde ise 180 dakika reaksiyon süresinden sonra parasetamol giderim verimi %99' dan sırasıyla % 92.9, 82.8 ve 80.5'e düşmüştür. Bu sonuçlar hem $SO_4^{\cdot-}$ hem de $\cdot OH$ in reaksiyona dahil olduğunu ve $SO_4^{\cdot-}$ nin OMS-2/PS sisteminde parasetamolun giderilmesinde baskın bir rol oynadığını göstermektedir.

Katalizörün stabilitesini araştırmak için, OMS-2 reaksiyonlardan sonra santrifüjleme ile toplanmış, birkaç kez saf su ile yıkanmış ve 70 °C'de kurutulmuştur. İlk döngüde 180 dakika reaksiyon süresi sonunda parasetamol giderim verimi % 99.0 ve ikinci, üçüncü, dördüncü ve beşinci döngülerde ise sırasıyla % 90.8, 78.7, 67.4 ve 52.9 bulunmuştur. Parasetamol gideriminde zamanla uygulanan adımlarda düşüş gözlenmiştir.

Bu çalışmada parasetamol gideriminde organik maddelerin etkisini incelemek için hümik asit kullanılmıştır. 180 dakikalık reaksiyon süresi sonunda parasetamol giderim verimi % 99.0' dan 5 ve 10 mg/L hümik asit içeren ortamda % 94.2 ve 95.3'e azalmıştır. Farklı inorganik iyonların etkisini incelemek için, Cl^- ve HCO_3^- reaksiyon çözeltisine ayrı ayrı olarak 200 ve 400 mg/L olacak şekilde ilave edilmiştir. 200 ve 400 mg/L Cl^- iyonlarının varlığında parasetamol giderim verimi 180 dakika reaksiyon süresi sonunda % 99.0' dan sırasıyla % 94.6 ve 95.9' a düşmüştür. 200 ve 400 mg/L HCO_3^- varlığında ise parasetamol giderim verimleri % 99.0' dan % 88.4 ve 90.4' e azalmıştır.

Sentezlenen OMS-2, X-ışını difraktogramı, FTIR, SEM-EDX ve XPS teknikleriyle karakterize edilmiştir. Reaksiyondan önce ve sonra kaydedilen spektrumlar, katalizörün reaksiyondan sonra yapısal bir değişiklik geçirmediğini göstermektedir.

Sonuç olarak bu tez çalışması OMS-2/PS sisteminin geniş bir reaksiyon aralığında yüksek bir giderim verimi ile parasetamol gideriminde başarı ile kullanılabileceğini ortaya çıkarmıştır. Daha sonra yapılacak çalışmalarda, OMS-2/PS sistemi farklı kirleticilerin gideriminde kullanılabilir, reaksiyon ara ürünleri incelenebilir ve giderim mekanizması ortaya çıkarılabilir.



KAYNAKLAR

- Akbari, S., Ghanbari, F., Moradi, M.,** 2016. Bisphenol A degradation in aqueous solutions by electrogenerated ferrous ion activated ozone, hydrogen peroxide and persulfate: applying low current density for oxidation mechanism. *Chem. Eng. J.* 294, 298–307.
- Antoniou, M.G., de la Cruz, A., Dionysiou, D.D.,** 2010. Degradation of microcystin-LR using sulfate radicals generated through photolysis, thermolysis and e-transfer mechanisms. *Appl. Catal. B Environ.* 96, 290–298.
- Ball, D.L., Edwards, J.O.,** 1956. The kinetics and mechanism of the decomposition of Caro's acid. I. *J. Am. Chem. Soc.* 78, 1125–1129.
- Bolobajev, J., Trapido, M., Goi, A.,** 2015. Improvement in iron activation ability ofalachlor Fenton-like oxidation by ascorbic acid. *Chem. Eng. J.* 281, 566–574.
- Brillas, E., Sires, I., Arias, C., Cabot, P.L., Centellas, F., Rodriguez, R.M., Garrido, J.A.** 2005. Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode, *Chemosphere*, 58, 399–406.
- Carrasco-Díaz, M.R., Castillejos-López, E., Cerpa-Naranjo, A., Rojas-Cervantes, M.L.** (2016). Efficient removal of paracetamol using $\text{LaCu}_{1-x}\text{MxO}_3$ (M=Mn, Ti) perovskites as heterogeneous Fenton-like catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 304, 408-418.
- Chan, K., Chu, W.,** 2009. Degradation of atrazine by cobalt-mediated activation of peroxymono-sulfate: different cobalt counter anions in homogenous process and cobalt oxide catalysts in photolytic heterogeneous process. *Water Res.* 43, 2513–3252.
- Chen, Y., Deng, P., Xie, P., Shang, R., Wang, S., Wang, Z.,** 2017. Heat-activated persulfate oxidation of methyl- and ethyl-parabens: Effect, kinetics, and mechanism, *Chemosphere*, 168, 1628-1636.
- Criquet, J., Leitner, N.K.V.,** 2009. Degradation of acetic acid with sulfate radical generated by persulfate ions photolysis. *Chemosphere* 77, 194–200.

- De Laurentiis, E., Prasse, C., Ternes, T. A., Minella, M., Maurino, V., Minero, C., Sarakha, M., Brigante, M., Vione, D.,** 2014. Assessing the photochemical transformation pathways of acetaminophen relevant to surface waters: Transformation kinetics, intermediates and modelling. *Water Research*, 53, 235-248.
- Devi, P., Das, U., Dalai, A.K.,** 2016. In-situ chemical oxidation: Principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems, *Science of the Total Environment*, 571, 643-657.
- Duan, L., Sun, B., Wei, M., Luo, S., Pan, F., Xu, A., Li, X.,** 2015. Catalytic degradation of Acid Orange 7 by manganese oxide octahedral molecular sieves with peroxymonosulfate under visible light irradiation, *Journal of Hazardous Materials*, 285, 356–365.
- Fang, G.D., Dionysiou, D.D., Wang, Y., Al-Abed, S.R., Zhou, D.M.,** 2012. Sulfate radical-based degradation of polychlorinated biphenyls: effects of chloride ion and reaction kinetics. *J. Hazard. Mater.* 227–228, 394–401.
- Fang, G., Gao, J., Liu, C., Dionysiou, D.D., Wang, Y., Zhou, D.,** 2014. Key role of persistent free radicals in hydrogen peroxide activation by biochar: implications to organic contaminant degradation. *Environ. Sci. Technol.* 48, 1902–1910.
- Fang, G., Zhu, C., Dionysiou, D.D., Gao, J., Zhou, D.,** 2015b. Mechanism of hydroxyl radical generation from biochar suspensions: implications to diethyl phthalate degradation. *Bioresour. Technol.* 176, 210–217.
- Furman, O.S., Teel, A.L., Watts, R.J.,** 2010. Mechanism of base activation of persulfate. *Environ. Sci. Technol.* 44, 6423–6428.
- Gara, P.D., Bucharsky, E., Wörner, M., Braun, A.M., Mártire, D.O., Gonzalez, M.C.,** 2007. Tri-chloroacetic acid dehalogenation by reductive radicals. *Inorg. Chim. Acta* 360, 1209–1216.
- Ghanbari, F., Moradi, M., Gohari, F.,** 2016. Degradation of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous solutions using peroxymonosulfate/activated carbon/UV process via sulfate and hydroxyl radicals. *J. Water Process Eng.* 9, 22–28.
- Ghanbari, F., Moradi, M.,** 2017. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review, *Chemical Engineering Journal*, 310, 41-62.

- Gong, F., Wang, L., Li, D., Zhou, F., Yao, Y., Lu, W., Huang, S., Chen, W.,** 2015. An effective heterogeneous iron-based catalyst to activate peroxymonosulfate for organic contaminants removal, *Chemical Engineering Journal*, 267, 102-110.
- Gu, X., Lu, S., Li, L., Qiu, Z., Sui, Q., Lin, K., Luo, Q.,** 2011. Oxidation of 1,1,1-trichloroethane stimulated by thermally activated persulfate. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 11029–11036.
- Heath, A.A., Ehrenhauser, F.S., Valsaraj, K.T.,** 2013. Effects of temperature, oxygen level, ionic strength, and pH on the reaction of benzene with hydroxyl radicals in aqueous atmospheric systems. *J. Environ. Chem. Eng.* 1, 822–830.
- Huang, Y.F., Huang, Y.H.,** 2009. Behavioral evidence of the dominant radicals and intermediates involved in bisphenol A degradation using an efficient Co^{2+} /PMS oxidation process. *J. Hazard. Mater.* 167, 418–426.
- Hussain, I., Zhang, Y., Huang, S., Du, X.,** 2012. Degradation of p-chloroaniline by persulfate activated with zero-valent iron. *Chem. Eng. J.* 203, 269–276.
- Kolthoff, I.M., Miller, I.K.,** 1951. The chemistry of persulfate. I. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium. *J. Am. Chem. Soc.* 73, 3055–3059.
- Li, J., Ye, Q., Gan, J.,** 2014. Degradation and transformation products of acetaminophen in soil. *Water Research*, 49, 44-52.
- Liang, C., Bruell, C.J., Marley, M.C., Sperry, K.L.,** 2004. Persulfate oxidation for *in-situ* remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple. *Chemosphere* 55, 1213–1223.
- Liang, C., Liang, C.P., Chen, C.C.,** 2009. pH dependence of persulfate activation by EDTA/Fe(III) for degradation of trichloroethylene. *J. Contam. Hydrol.* 106, 173–182.
- Lin, Y.T., Liang, C., Chen, J.H.,** 2011. Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol. *Chemosphere* 82, 1168–1172.
- Liu, J., Zhao, Z., Shao, P., Cui, F.,** 2015. Activation of peroxymonosulfate with magnetic Fe_3O_4 – MnO_2 core–Shell nanocomposites for 4-chlorophenol degradation, *Chemical Engineering Journal*, 262, 854-861.

- Liu, H., Bruton, T.A., Li, W., Buren, J.V., Prasse, C., Doyle, F.M., Sedlak, D.L.,** 2016. Oxidation of benzene by persulfate in the presence of Fe(III)- and Mn(IV)-containing oxides: stoichiometric efficiency and transformation products. *Environ. Sci. Technol.* 50, 890–898.
- Liu, C.S., Shih, K., Sun, C.X., Wang, F.,** 2012. Oxidative degradation of propachlor by ferrous and copper ion activated persulfate. *Sci. Total Environ.* 416, 507–512.
- Liu, Y., Wang, S., Wu, Y., Chen, H., Shi, Y., Liu, M., Dong, W.,** 2019. Degradation of ibuprofen by thermally activated persulfate in soil systems, *Chemical Engineering Journal*, 356, 799–810.
- Mahdi-Ahmed, M., Chiron, S.,** 2014. Ciprofloxacin oxidation by UV-C activated peroxy-monosulfate in wastewater. *J. Hazard. Mater.* 265, 41–46.
- Maruthamuthu, P., Neta, P.,** 1978. Phosphate radicals. Spectra, acid-base equilibria, and reactions with inorganic compounds. *J. Phys. Chem.* 82, 710–713.
- Matzek, L.W., Carter, K.E.,** 2016. Activated persulfate for organic chemical degradation: A review, *Chemosphere*, 151, 178–188.
- Méndez-Díaz, J., Sánchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., Canonica, S., von Gunten, U.,** 2010. Advanced oxidation of the surfactant SDBS by means of hydroxyl and sulfate radicals. *Chem. Eng. J.* 163, 300–306.
- Monteagudo, J.M., Durán, A., Latorre, J., Expósito, A.J.,** 2016. Application of activated persulfate for removal of intermediates from antipyrine wastewater degradation refractory towards hydroxyl radical, *Journal of Hazardous Materials*, 306, 77–86.
- Munoz, M., Pliego, G., de Pedro, Z.M., Casas, J.A., Rodriguez, J.J.,** 2014. Application of intensified Fenton oxidation to the treatment of sawmill wastewater. *Chemosphere* 109, 34–41.
- Nfodzo, P., Choi, H.,** 2011. Triclosan decomposition by sulfate radicals: effects of oxidant and metal doses. *Chem. Eng. J.* 174, 629–634.
- Oh, S.Y., Kim, H.W., Park, J.M., Park, H.S., Yoon, C.,** 2009. Oxidation of polyvinyl alcohol by persulfate activated with heat, Fe²⁺, and zero-valent iron. *J. Hazard. Mater.* 168, 346–351.
- Oh, S.Y., Kang, S.G., Kim, D.W., Chiu, P.C.,** 2011. Degradation of 2,4-dinitrotoluene by persulfate activated with iron sulfides. *Chem. Eng. J.* 172, 641–646.

- Peng, J., Lu, X., Jiang, X., Zhang, Y., Chen, Q., Lai, B., Yao, G., 2018.** Degradation of atrazine by persulfate activation with copper sulfide (CuS): Kinetics study, degradation pathways and mechanism, *Chemical Engineering Journal*, 354, 740–752.
- Qi, C., Liu, X., Ma, J., Lin, C., Li, X., Zhang, H., 2016.** Activation of peroxymonosulfate by base: Implications for the degradation of organic pollutants, *Chemosphere*, 151, 280-288.
- Ren, Y., Lina, L., Ma, J., Yang, J., Feng, J., Fan, Z., 2015.** Sulfate radicals induced from peroxymonosulfate by magnetic ferro spinel MFe_2O_4 (M=Co, Cu, Mn, and Zn) as heterogeneous catalysts in the water, *Applied Catalysis B: Environmental*, 165, 572-578.
- Romero, A., Santos, A., Vicente, F., González, C., 2010.** Diuron abatement using activated persulfate: effect of pH, Fe(II) and oxidant dosage. *Chem. Eng. J.* 162, 257–265.
- Saputra, E., Muhammad, S., Sun, H., Ang, H., Tadé, M.O., Wang, S., 2013.** Manganese oxides at different oxidation states for heterogeneous activation of peroxymonosulfate for phenol degradation in aqueous solutions. *Appl. Catal. B Environ.* 142–143, 729–735.
- Song, Q., Feng, Y., Liu, G., Lv, W., 2019.** Degradation of the flame retardant triphenyl phosphate by ferrous ionactivated hydrogen peroxide and persulfate: Kinetics, pathways, and mechanisms, *Chemical Engineering Journal*, 361, 929–936.
- Tang, D., Zhang, G., Guo, S., 2015.** Efficient activation of peroxymonosulfate by manganese oxide for the degradation of azo dye at ambient condition, *Journal of Colloid and Interface Science*, 454, 44–51.
- Trovó, A.G., Pupo Nogueira, R.F., Agüera, A., Fernandez-Alba, A.R., Malato, S. 2012.** Paracetamol degradation intermediates and toxicity during photo-Fenton treatment using different iron species, *Water Research*, 46, 5374-5380.
- Wang, Z.H., Yuan, R.X., Guo, Y.G., Xu, L., Liu, J.S., 2011.** Effects of chloride ions on bleaching of azo dyes by Co^{2+} /oxone reagent: kinetic analysis. *J. Hazard. Mater.* 190, 1083–1087.
- Wang, S., Wu, J., Lu, X., Xu, W., Gong, Q., Ding, J., Dan, B., Xie, P., 2019.** Removal of acetaminophen in the Fe^{2+} /persulfate system: Kinetic model and degradation pathways, *Chemical Engineering Journal*, 358, 1091–1100.

- Wang, Y., Sun, H., Ang, H.M., Tadé, M.O., Wang, S., 2015b.** 3D hierarchically structured MnO₂ for catalytic oxidation of phenol solutions by activation of peroxymonosulfate: Structure dependence and mechanism. *Applied Catalysis B Environmental*, 164, 159–167.
- Wang, Y., Xie, Y., Chen, C., Duan, X., Sun, H., Wang, S., 2017.** Synthesis of magnetic carbon supported manganese catalysts for phenol oxidation by activation of peroxymonosulfate. *Catalysts*, 7 (12), 3..
- Wang, Y., Xie, Y., Sun, H., Xiao, J., Cao, H., Wang, S., 2016.** 2D/2D nano-hybrids of γ -MnO₂ on reduced graphene oxide for catalytic ozonation and coupling peroxymonosulfate activation, *Journal of Hazardous Materials*, 301, 56–64.
- Wu, J., Wang, B., Blaney, L., Peng, G., Chen, P., Cui, Y., Deng, S., Wang, Y., Huang, J., Yu, G., 2019 b.** Degradation of sulfamethazine by persulfate activated with organomontmorillonite supported nano-zero valent iron, *Chemical Engineering Journal*, 361, 99–108.
- Wu, M., Fu, K., Deng, H., Shi, J., 2019a.** Cobalt tetracarboxyl phthalocyanine-manganese octahedral molecular sieve (OMS-2) as a heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate for degradation of diclofenac, *Chemosphere*, 219, 756-765.
- Wu, Y., Prulho, R., Brigante, M., Dong, W., Hanna, K., Mailhot, G., 2017.** Activation of persulfate by Fe(III) species: Implications for 4-tert-butylphenol degradation, *Journal of Hazardous Materials*, 322, 380-386.
- Yang, S., Yang, X., Shao, X., Niu, R., Wang, L., 2011.** Activated carbon catalyzed persulfate oxidation of azo dye acid orange 7 at ambient temperature. *J. Hazard. Mater.* 186, 659–666.
- Yang, S., Xiao, T., Zhang, J., Chen, Y., Li, L., 2015.** Activated carbon fiber as heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate activation for efficient degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution, *Separation and Purification Technology*, 143, 19-26.
- Yu, M., Teel, A.L., Watts, R.J., 2016.** Activation of Peroxymonosulfate by Subsurface Minerals, *Journal of Contaminant Hydrology*, 191, 33-43.
- Yuan, S., Liao, P., Alshawabkeh, A.N., 2014.** Electrolytic manipulation of persulfate reactivity by iron electrodes for trichloroethylene degradation in groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 48, 656–663.

Zazo, J.A., Fraile, A.F., Rey, A., Bahamonde, A., Casas, J.A., Rodriguez, J.J.,
2009. Optimizing calcination temperature of Fe/activated carbon catalysts for
CWPO. Catal. Today 143, 341–346.



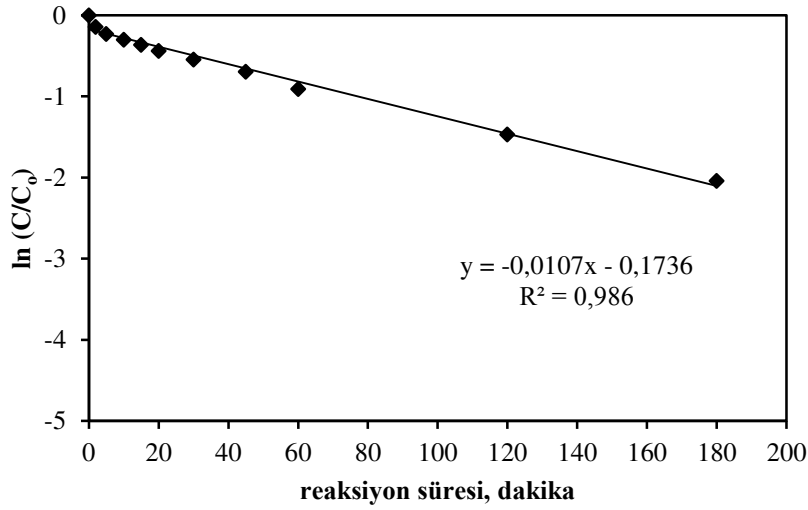
EKLER

EK 1. Reaksiyon Hız Sabitinin Hesaplaması

Reaksiyon hızı sabitlerini belirlemek için aşağıdaki denklemde verilen birinci mertebeden kinetik model uygulanmıştır. Burada, k birinci derece hız sabiti, C çeşitli zamanlarda (t) parasetamol konsantrasyonudur. Co, parasetamolün başlangıç konsantrasyonudur. Örnek olarak Şekil E.1.' de 0.025 g/L OMS-2 konsantrasyonunda elde edilen $\ln(C/C_0)$ ' a karşı t grafiğinden $k= 0.0107 \text{ dak}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

$$\ln(C/C_0) = -k.t$$

(E.1.)



Şekil E.1. 0.025 g/L OMS-2 miktarında $\ln(C/C_0)$ ' a karşı t grafiği

ÖZGEÇMİŞ

26.02.1992 tarihinde İzmir’de doğdum. İlköğretimimi Pendik Orhan Sinan Hamzaoglu İlköğretim Okulu’nda, lise eğitimimi Elazığ Hıdır Sever Lisesi’nde tamamladım. Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünden 2015 yılında mezun oldum ve aynı yıl Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimime başladım.

