

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ZEOLİT KAYAÇ YAPILARINA Fe⁺³ YÜKLENEREK
HETEROJEN KATALİZÖR OLUŞTURULMASI VE
FOTO-FENTON YÖNTEMİNDE KULLANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gökhan BELEN

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
Tez Danışmanı : Dr.Öğr.Üyesi Berna KIRIL MERT
Ortak Tez Danışmanı : Prof. Dr. H. Cengiz YATMAZ

Haziran 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZEOLİT KAYAÇ YAPILARINA Fe⁺³ YÜKLENEREK HETEROJEN KATALİZÖR OLUŞTURULMASI VE FOTO-FENTON YÖNTEMİNDE KULLANILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gökhan BELEN

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 20.06.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof.Dr.
H.Cengiz YATMAZ
Jüri Başkanı



Prof.Dr.
Nihal BEKTAŞ
Üye



Dr.Öğr.Üyesi
Berna KIRIL MERT
Üye



Doç.Dr.
Nurtaç ÖZ
Üye



Doç.Dr.
Asude ATEŞ
Üye



BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Gökhan BELEN

20.06.2019

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden ve aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Dr.Öğr.Üyesi Berna KIRIL MERT'e teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar olanaklarının kullanımı konusunda ve deneysel çalışma aşamalarında bilgi, tecrübe, anlayış ve yardımlarını esirgemeyen tez ortak danışmanım Gebze Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölüm Hocalarından Prof.Dr. H. Cengiz YATMAZ'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLOLAR LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Özellikleri.....	3
2.2. Tekstil Atıksularının Deşarj Renk Standartı.....	5
2.3. Boyar Maddeler ve Türleri.....	5
2.3.1. Boyaların sudaki çözünürlüğüne göre sınıflandırılması.....	6
2.3.2. Boyama özelliklerine göre sınıflandırılması.....	7
2.3.3. Kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması.....	7
2.4. Reaktif Boyar Maddeler.....	7
2.5. İleri Oksidasyon Prosesleri.....	10
2.5.1. Homojen ileri oksidasyon prosesleri.....	15
2.5.1.1. Fenton prosesleri.....	16
2.5.1.2. UV ışını ile bağıntılı sistemler.....	17
2.5.1.2.1. Ultraviyole (UV) nedir ve türleri nelerdir?	17
2.5.1.2.2. UV ve oksidasyon.....	18

2.5.1.2.3. UV/ViS ışımasının madde ile etkileşimi...	19
2.5.1.2.4. Fotokimya ve fotokimyasal olaylar.....	21
2.5.1.3. Foto-fenton prosesleri.....	23
2.5.1.4. H ₂ O ₂ fotolizi.....	23
2.5.2. Heterojen ileri oksidasyon prosesleri.....	24
2.5.2.1. Heterojen Fotokataliz.....	24
2.5.2.2. Yarı iletken fotokatalizörler.....	26
2.5.2.3. Kıl mineralleri.....	26
2.6. Zeolitler.....	28
2.6.1. Zeolitin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	29
2.6.2. Ülkemizde zeolit üretimi.....	32
2.6.3. Zeolitin kullanım alanları.....	34
2.7. Litaratür Taraması.....	35
BÖLÜM 3.	
MATERYAL ve METOD.....	40
3.1. Deneysel Çalışma.....	40
3.1.1. Katalizörün kullanıma hazır hale getirilmesi.....	40
3.1.2. Katalizöre Fe ⁺³ yükleme işlemi.....	41
3.1.3. Fe ⁺³ analiz yöntemleri.....	42
3.1.3.1. Potasyum tiyosiyanat (KSCN) analiz yöntemi.....	42
3.1.3.2. Sülfö salisilik asit (SSA) analiz yöntemi.....	43
3.1.3.3. Fe ⁺³ analizi için kullanılan iki metodun karşılaştırılması.....	44
3.1.4. Renk Giderim Analiz Yöntemi.....	45
3.2. Deneylerde Kullanılan Materyaller.....	46
3.2.1. Fotoreaktör düzeneği.....	46
3.2.2. Katalizör.....	48
3.2.3. Boyar madde.....	49
3.2.4. Kullanılan diğer kimyasal maddeler.....	50
3.2.5. Kullanılan laboratuvar ekipmanları.....	50

BÖLÜM 4.

ARAŞTIRMA BULGULARI.....	51
4.1. Zeolite Plakaya Fe^{+3} Yükleme Süreci.....	51
4.1.1. Zeolite plakaya yüklenen Fe^{+3} miktarının belirlenmesi.....	51
4.1.2. Kurutma türü ve süresinin Fe^{+3} yükleme verimine etkisinin araştırılması.....	52
4.1.3. Demir yükleme çözelti konsantrasyonunun Fe^{+3} yükleme verimine etkisinin araştırılması.....	53
4.2. Boya Çözeltisinde Renk Giderim Çalışmaları.....	53
4.2.1. Zeolit kayaçların yükleme işlemi sonrası renk gideriminde ard arda kullanıldıklarında giderim verimlerinin belirlenmesi.....	54
4.2.2. Fe^{+3} yüklü zeolit kayaçların renk giderim potansiyelini sıfırlayana kadar kullanıp tekrar Fe^{+3} yükleme işlemi sonrası renk giderim verimlerinin belirlenmesi	56
4.2.3. Paralel yapılan üç çalışmanın birinci, ikinci, üçüncü ve tek yükleme sonrası dördüncü. giderim verimlerinin karşılaştırılması.....	57
4.2.4. Farkli ultra viyole (UV) türlerinde renk giderim verimlerinin karşılaştırılması.....	58
4.2.5. Farkli boyar maddelerinin renk giderim verimlerinin karşılaştırılması.....	59

BÖLÜM 5.

TARTIŞMA VE SONUÇ.....	60
KAYNAKLAR.....	62
ÖZGEÇMİŞ.....	71

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Abs.	: Absorbans
Al	: Alüminyum
AOP :	Advanced Oxidation Processes (İleri Oksidasyon Prosesleri)
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
C	: Konsantrasyon
⁰ C	: Santigrat (sıcaklık birimi)
C ₀ -C _t	: Belirli Zaman Dilimindeki Konsantrasyon Değeri
Ca	: Kalsiyum
CO ₂	: Karbon Dioksit
COOH-	: Organik Asit Kökü
Dk.	: Dakika
Fe ⁺³ -Fe ⁺²	: +3 ve +2 değerliğe sahip demir iyonları
FeCl ₃	: Demir Klorür
Fe ₂ O ₃	: Demir III Oksit
g	: Gram
H ₂ O	: Su
H ₂ O ₂	: Hidrojen Peroksit
HNO ₃	: Nitrik Asit
h.v	: Absorlanan foton enerjisini ifade eder
K	: Potasyum
⁰ K	: Kelvin (sıcaklık birimi)
kHz	: Kiloherz
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
KSCN	: Potasyum Tiyosiyanat
L	: Litre
Li	: Lityum

M	: Molarite
mHz	: Megahertz
Mg	: Magnezyum
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
mmol	: Milimol (molaritenin binde biri)
N	: Azot
Na	: Sodyum
NH ₄	: Amonyum
NH ₂ -	: Amin grubu
nm	: Nanometre
O ₂	: Oksijen
O ₃	: Ozon
OH [•]	: Hidroksil Radikali
OH ⁻	: Hidroksil İyonu
pH	: Asitlik-bazlık derecesini gösteren ölçü birimi
ppm	: Litrede çözüldükteki miligram çözünen
R ²	: Standart Sapma
RR-180	: Remazol Brilliant Red F3B Boyası
S	: Kükürt
Si	: Silisyum
SSA	: Sülfo Salisilik Asit
SO ₃ H-	: Sülfonik Asit Kökü
T	: Sıcaklık
TiO ₂	: Titanyum Dioksit
TOK	: Toplam Organik Karbon
UVA	: Dalga Boyu 315-400 arasında olan mor ötesi ışın kaynağı
UVC	: Dalga Boyu 200-280 arasında olan mor ötesi ışın kaynağı
W	: Watt
Ze	: Zeolit
ZnO	: Çinko Oksit
μ	: Mikro

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Reaktif boyarmaddenin karakteristik yapısı.....	8
Şekil 2.2. Örnek reaktif boya molekülü.....	10
Şekil 2.3. İleri oksidasyon süreçlerinin etkileşimlere göre sınıflandırılması.....	14
Şekil 2.4. Elektromanyetik Spektrum.....	20
Şekil 2.5. Zeolitin morfolojik kafes yapısının görüntüsü.....	30
Şekil 2.6. Elektron mikroskobu ile çekilmiş mikro boyutta zeolite görüntüsü.....	31
Şekil 2.7. Doğal Zeolitin maden cevheri ve değişik tane boyutlu ürünleri.....	32
Şekil 2.8. Türkiye'nin zeolit haritası -Maden Teknik Arama.....	33
Şekil 3.1. Ham ve Fe^{+3} yükleme yapılmış zeolitler.....	41
Şekil 3.2. KSCN yöntemi ile Fe^{+3} analizi konsantrasyon absorbands grafiği.....	42
Şekil 3.3. SSA yöntemi ile Fe^{+3} analizi konsantrasyon absorbands grafiği.....	43
Şekil 3.4. RR180 boyasının konsantrasyon-absorbands grafiği (tubecell).....	45
Şekil 3.5. Heterojen foto-fenton oksidasyon prosesinde kullanılan reaktör sisteminin şematik gösterimi.....	46
Şekil 3.6. Pyrex Kolon ve UVA Lamba Düzenegi.....	47
Şekil 3.7. Pyrex cam kolon içerisinde teflon ile bağlanmış Fe^{+3} ile yüklenmiş zeolit plakalar	48
Şekil 4.1. Dört farklı çalışmanın ilk renk giderim işlemi süresince doğal pH değişimleri.....	54
Şekil 4.2. Ard arda yapılan renk giderim işlemlerinde elde edilen giderim verimleri.....	55
Şekil 4.3. Renk giderim işlemi süresince 60 dk'lık periyotlarla çözeltiden alınan numunelerdeki renk değişimi.....	55
Şekil 4.4. Zeolit kayaçların giderim potansiyelini sıfırlayıp tekrar yükleme işlemi sonrası renk giderim verimleri.....	56
Şekil 4.5. Üretilen 3 farklı zeolit katalizörün paralel üç çalışmasının renk	

giderim verimlerinin karşılaştırılması	57
Şekil 4.6. Farklı ultraviyole (UV) türlerinde renk giderim verimlerinin karşılaştırılması.....	58
Şekil 4.7. Farklı boyar maddelerinin renk giderim verimlerinin karşılaştırılması.....	59



TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Boyama atıksularının karakteristik özellikleri.....	4
Tablo 2.2. Tekstil atıksularında temel kirletici parametreler.....	4
Tablo 2.3. Renk parametresi.....	5
Tablo 2.4. Boyaların sınıflandırılması.....	6
Tablo 2.5. İleri oksidasyon prosesleri.....	12
Tablo 2.6. Yeryüzü dışında var olan güneş ışığı bağımlı spektral dağılımı (E_{ex})...	20
Tablo 2.7. Zeolitın kimyasal yapısı.....	29
Tablo 2.8. Türkiye’de bilinen zeolit yatakları ve yatağın ana zeolit minerali	33
Tablo 3.1. Kullanılan demir analiz metotlarının karşılaştırılması.....	44
Tablo 3.2. Manisa/Gördes zeoliti kimyasal analizi.....	50
Tablo 3.3. RR180 boyasına ait genel özellikler.....	49
Tablo 4.1. Demir yüklemede eş zamanlı yapılan iki çalışmada elde edilen g zeolite yüklenen Fe^{+3} miktarı (mg/g).....	51
Tablo 4.2. Sıcak- soğuk kurutma ve kurutma süre optimizasyon çalışmasında elde edilen sonuçlar (30 dk).....	52
Tablo 4.3. Sıcak- soğuk kurutma ve kurutma süre optimizasyon çalışmasında elde edilen sonuçlar (60 dk).....	52
Tablo 4.4. Farklı Zeolit plaka miktarı(g) / $FeCl_3$ miktarı(g) oranlarında hazırlanan çözeltilerindeki demir yükleme.....	53

ÖZET

Anahtar kelimeler: Doğal zeolit, Fotokatalizör, Heterojen foto-Fenton, Reaktif Red 180.

Bu çalışmada, ileri oksidasyon proseslerinden olan heterojen foto-Fenton prosesinin organik boyar madde çözeltileri arıtımı üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmada, Manisa/Gördes yöresine ait zeolit kayaç mineralleri, yaklaşık 17mm×17mm×5mm ebatlarında kesilerek plaka haline getirilmiştir. Plakalar, $\text{FeCl}_3/\text{zeolite}=10/1$ oranına göre asetonda çözülerek hazırlanmış FeCl_3 çözeltilerde Fe^{+3} yüklenerek modifiye edilmiş ve heterojen katalizör haline getirilmişlerdir. Sonrasında bu plakalar, UVA ışınları veren 6 lambanın bulunduğu Pyrex kolon fotoreaktör sisteminde, Reaktif Red 180 (RR-180) boyar maddesi içeren çözeltilerde renk gideriminde foto katalizör olarak test edilmiştir. RR-180 boyar madde çözelti konsantrasyonları fotometrik absorbans verileri ölçülerek incelenmiş ve renk giderim verimleri belirlenmiştir. Ayrıca tekstil boyama sektöründe sık kullanılan Basic Yellow, Acid Red 88 boyalarında da birer renk giderim çalışması yapılarak boyalar arasında renk giderim verimleri karşılaştırılmıştır.

Daha önce yapılan renk giderim çalışmalarında belirlenen optimum sıcaklık aralığı olan 35-40 °C aralığında çalışılmıştır. Boya çözeltisi ortamda, pH düştükçe verimin arttığı gözlemlenmiştir ancak reaksiyon süresinin artmasına bağlı olarak pH'ın giderim verimindeki rolü azaldığından çalışmanın, çözeltinin kendi doğal pH değerinde ilerlemesine karar verilmiştir. H_2O_2 miktarındaki artış kısa sürede yüksek verim eldesi sağlasada giderim işlemi süresi uzun olması nedeni ve maliyet açısından değerlendirildiğinde her çalışmada 15mmol H_2O_2 kullanılmasının uygun olacağına karar verilmiştir.

Fe^{+3} yüklenerek modifiye edilmiş zeolit kayaç plakaların renk giderim prosesinde tekrar kullanım verimi incelenmiştir. Zeolit plakaların Fe^{+3} yükleme yapılmadan tekrar kullanımında renk giderim verimi düşmektedir. Fakat yeniden Fe^{+3} yüklendiğinde renk giderim veriminin arttığı görülmüştür.

FORMING HETEROGENEOUS CATALYSTS BY Fe^{+3} MODIFIED ZEOLITE PLATE AND UTILIZING IN PHOTO- FENTON REACTION

SUMMARY

Keywords: Natural Zeolite, Photocatalyst, Heterogenous photo-Fenton, Reactif Red 180.

In this study, the effects of heterogeneous photo-Fenton process, one of the advanced oxidation processes, on the treatment of organic dyestuff solutions were investigated.

In the experimental study conducted within the scope of the thesis, zeolite rock minerals of Manisa / Gördes region were cut into plates with a size of approximately $17\text{mm} \times 17\text{mm} \times 5\text{mm}$. The plates were modified by loading Fe^{+3} in FeCl_3 solutions prepared by dissolving in acetone according to FeCl_3 / zeolite = 10/1 ratio and transformed into heterogeneous catalyst. Subsequently, in the Pyrex column photoreactor system, which contains 6 lamps that emit UVA rays, the plates were tested as photocatalysts for color removal in solutions containing Reactive Red 180 (RR-180) dyestuff. RR-180 dye solution concentrations were examined by measuring photometric absorbance data and color removal efficiencies were determined. In addition, color removal efficiencies were compared between Basic Yellow and Acid Red 88 dyes which are commonly used in textile dyeing sector.

The optimum temperature range determined in the previous color removal studies was studied in the range of $35\text{-}40^\circ\text{C}$. It has been observed that the efficiency increases as the pH of the dye solution decreases in the medium, but it is decided that the study proceeds to the solution's own natural pH since the role of pH decreases due to the increase of reaction time. Although the increase in H_2O_2 yields high efficiency in a short time, it is decided that 15mmol H_2O_2 should be used in each study when it is evaluated in terms of cost and long removal time.

The reuse efficiency of the modified zeolite rock plates by Fe^{+3} loading was investigated. Re-use of zeolite plates without Fe^{+3} loading decreases the color removal efficiency. However, it was observed that the color removal efficiency increased when Fe^{+3} was loaded again..

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Tekstil endüstrisinde, ürünlerde renklendirme önemli bir faktördür. Tekstil ürün renklerinin; yıkanma, ışığa maruziyet, kuru temizleme işlemleri, terleme ve benzeri dış faktörlere dayanımını arttırmak için boyarmadde yapılarında yapılan modifikasyonlar, bu boyarmaddeleri içeren çıkış sularının geleneksel atık su arıtım sistemleri ile arıtılmasını zorlaştırmaktadır. İnsan nüfusunun artması, su tüketiminde ve kirlenmesinde artışa sebep olmuştur. Böylelikle temiz su kaynaklarının ve sudaki yaşamın önemi anlaşılmıştır. Bu ve benzer nedenlere bağlı olarak gelişen çevresel duyarlılık ve oluşturulan yeni kurallar atık suyun renginin de azaltılmasının önemli olduğunu ortaya çıkarmıştır. Boyar madde içerikli atıksular, alıcı ortamların kirlilik yükünü arttırmak ve toksik etki göstermekle kalmamaktadır aynı zamanda gün ışığının filtrelenmesine neden olarak nehir, göl ve deniz gibi alıcı ortamların derinlerine ışık ulaşmasını engellemektedir Buna bağlı olarak besin zincirinde bozulmalar ortaya çıkması muhtemel etkilere sahiptir.

Tekstil endüstrisi atıksularındaki boyar maddelerin çevreye olan zararını en aza indirmek için renk giderimi çalışmaları önem kazanmıştır. Renk gidermede biyolojik ya da kimyasal teknikler kullanılabilir. Ancak farklı boyalar ve boyama işleminde kullanılan farklı kimyasalları içeren, karmaşık atıksu yapılarının fizikokimyasal ve biyolojik arıtma prosesleri ile yeterince renk giderimi sağlanamayabilir, arıtılması gereken yeni ara atık oluşurabilir ve/veya daha maliyetli olabilir. Boyar madde içeren atıksuların fiziksel, biyolojik ve kimyasal yöntemler ile gideriminden istenilen verimin alınamaması veya masraflı olması renk gideriminde ileri oksidasyon yöntemlerinin kullanılmasına yönelinmiştir.

Son zamanlarda organik kirleticilerin zararsız son ürünlere dönüştürüldüğü ileri oksidasyon yöntemlerinden olan “Fotokatalitik Oksidasyon” ile yapılan çalışmaların

sayısı artmıştır. Fotokatalitik oksidasyon tekniklerinden olan Fenton tekniği, Fe^{+3} iyonlarının ardından meydana gelen kimyasal reaksiyonlar ile Fe^{+2} iyonlarına dönüşmesi sonucunda oluşan hidroksil ($OH^\bullet$) radikallerinin boyar kirleticiler üzerinde parçalayıcı etki gösterdiği tespit edilmiştir. Fakat bununla birlikte homojen Fenton proseslerinin reaksiyon ortamlarında demir tuzlarından oluşan çamur oluşturma riskinden dolayı artık tercih edilmediği bu çamurların bertarafının sıkıntılı bir durum olduğu ve işlem/maliyet yükü getirdiği için heterojen Fenton proseslerinin tercih edilmeye başlandığı söylenebilir.

Bu çalışmada; zeolit plakaya Fe^{+3} yükleme işlemi sonrasında, Fe^{+3} yüklü zeoliti plaka (Fe^{+3} -Z) katalizör olarak kullanarak UVA ışığı altında fotokatalitik oksidasyon ile RR-180 boya çözeltisinde renk giderim verimleri, katalizör olarak kullanılan zeolit kayacın renk giderim işleminde tekrar tekrar kullanabilirliği, farklı UV türlerinde ve farklı boyar maddelerde etkinliği incelenmiştir.

BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Özellikleri

Tekstil endüstrisi boyama işlemlerinde çok değişik yapıda boyalar kullanılmaktadır. Ayrıca kumaşı hazırlama, yıkama ve apreleme gibi işlemlere kıyasla boyama işlemi, daha fazla miktarda su ve kimyasal madde kullanan bir prosestir. Boyamadan sonra yapılan boya banyo işleminden gelen atıksuların içerisinde önemli miktarda fiks olmamış boyarmaddeler bulunmaktadır. Tekstil sektöründe yapılan işlemlere göre kullanılan aktif maddeler ve tekstil yardımcı maddelere bağlı olarak kirleticiler ortaya çıkmaktadır. Bu kirlikleri KOİ ve renk gibi parametrelerle ifade edilir [1]. Hacmi ve kompozisyonu dikkate alındığında tekstil endüstrisinden gelen atıksular diğer sektörlere göre daha fazla kirletici özelliğe sahiptir [2,3].

Boyama atıksuları genellikle koyu renge, yüksek sıcaklığa, yüksek KOİ'ye, yüksek toplam çözünmüş katı miktarına, iletkenliğe ve geniş pH aralığına sahiptir. Renkli atıksular doğal sulara karıştığında görsel problemler oluşturmakla kalmaz, güneş ışığını kuvvetli şekilde absorbe ettiklerinden güneş ışınlarının suyun derinliklerine ulaşmasını engelleyerek suda yaşayan bitkilerin fotosentez aktivitelerini engeller ve suda var olan yaşamının bozulmasına neden olabilir. Sudaki yaşamın bozulması suyun kendi kendine arıtma kapasitesinin düşmesine, su ortamındaki canlı sayısının azalıp flora ve faunanın tipini değiştirmesine neden olması bakımından da önemlidir [4,5].

Tekstil endüstrisinde boyama işleminden gelen atıksuların karakterizasyonun belirlenmesinin oldukça zor olmasının sebebi, kullanılan boyaların kimyasal yapılarının ve boyama işlemlerinin farklılık göstermesidir. Buda arıtma tesislerinde renk giderim problemlerine neden olabilmektedir. Tablo 2.1.'de boyama atıksularının karakteristik özellikleri verilmektedir [6].

Tablo 2.1. Boyama atıksularının karakteristik özellikleri

Boya Türü	Elyaf Çeşidi	Renk ADMİ	BOİ ₅ mg/L	TOK mg/L	AKM mg/L	ÇKM mg/L	pH
Asit	Poliamid	400	240	315	14	2028	5,1
1-2 Metal Kompleks	Poliamid	370	570	400	5	3945	6,8
Bazik	Akrilik	5600	210	255	13	1469	4,5
Direkt	Viskoz	12500	15	140	26	2669	6,6
Reaktif, kesikli	Pamuklu	3890	0	150	32	12500	11
Reaktif, sürekli	Pamuklu	1390	102	230	9	691	9,1
Vat	Pamuklu	1910	294	265	41	3945	12
Dispers, yük.sıc.	Polyester	1245	198	360	76	1700	10

Kullanılan proseslerin çeşitliliği, atıksuyun hem kirletici parametrelerinin hem de debisinin değişken olmasına sebep olmaktadır. Tekstil atıksularındaki temel kirletici parametreler Tablo 2.2.'de gösterildiği gibi fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak üç grupta toplanabilir [7].

Tablo 2.2. Tekstil atıksularında temel kirletici parametreler

Fiziksel Parametreler	Kimyasal Parametreler	Biyolojik Parametreler
Çözünmemiş bileşikler	KOİ	BOİ ₅
Sıcaklık	pH	Bakteriler
Koku	Asidite	
Renk	Alkalinite	
Radyoaktivite	TOK	
Köpük	Sertlik	
Korozyon	Fenol	
Çözünmüş oksijen	Yağ	
	Hidrokarbonlar	

2.2. Tekstil Atıksularının Deşarj Renk Standartı

Tekstil atıksularının deşarj edilebilme ölçütleri, 31 Aralık 2004 tarihli ve 25687 sayılı Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde Geçici Madde 8 - (Ek:RG-24/4/2011-27914) de belirlenmiştir. İlgili sınır değerler Tablo 2.3.'te verilmiştir.

Tablo 2.3. Renk parametresi

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 Saatlik	Kompozit Numune 24 Saatlik
(Ek satır:RG-24/4/2011-27914)	(Pt-Co)	280	260
Renk			

Pt-Co Renk Skalası; Platinum-Cobalt/Hazen/Apha Colour (ASTM D 1209)/True Colour Units (TCU) APHA" Renk Ölçeği (Amerikan Halk Sağlığı Ortak Renk Ölçeği); Dr Hazen tarafından geliştirilmiş olan skala "Hazen" renk skalası olarak tanımlanır. Bazı alanlarda, Gerçek Renk Birimi (TCU) olarak adlandırılan skala başlangıçta belirtilen seyreltmelerle tanımlanır: Skalanın ışık ucundaki 0'dan en koyu olana 500'e kadar değişir.

2.3. Boyar Maddeler Ve Türleri

Tekstil boyar maddeleri organik ve inorganik olarak iki ana gruba ayrılır. Organik boyar maddelerin esas kaynağı petrokimyasal maddelerdir. Petrol ve kömürden hidrokarbonlar, hidrokarbonlardan ise çeşitli ara maddelerle boyar maddeler üretilir. İnorganik boyarmaddeler ise pigmentlerden elde edilir.

Society of Dyers and Colourists tarafından 1924'te bulunan, boyalar için kullanılan uluslararası sınıflandırma sistemi Colour Index'tir. Bu sınıflandırmada önce boyaların uygulama özelliklerine göre jenerik isimler altında toplanır sonrasında kimyasal yapısı biliniyorsa ona göre de C.I. numarası atanarak yapılır. C.I. numaraları ve jenerik isimlerin şirketler tarafından kullanılması için şirketlerin Society of Dyers and Colourists'e kayıt olmaları gerekir [8].

Boyalar kimyasal özelliklerine ve uygulanma yöntemine göre sınıflandırılabilir. Yaygın kullanılan boyaların sınıflandırılması Tablo 2.4.'de sunulmaktadır [9].

Tablo 2.4. Boyaların sınıflandırılması

Boya Sınıfı	Bağın Türü	Lif Türü
Asit	İyonik	Protein, sentetik
Baz	İyonik	Sentetik
Direkt	İyonik	Selüloz
Reaktif	Kovalent	Selüloz, Protein
Azoik	Çökelme	Selüloz
Sülfür	Çökelme	Selüloz
Disperse	Kollaidal	Sentetik

2.3.1. Boyaların sudaki çözünürlüğüne göre sınıflandırılması

A-Suda Çözünen Boyarmaddeler:

Boyarmadde molekülünde tuz oluşturabilen grup vardır. Suda çözünebilen boyarmaddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre 3'e ayrılır.

1. Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler
2. Suda çözünen katyonik boyarmaddeler
3. Suda çözünen anyonik boyarmaddeler

B-Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler

1. Substratta çözünen boyarmaddeler
2. Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler
3. Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler
4. Polikondensasyon boyarmaddeleri

2.3.2. Boyama özelliklerine göre sınıflandırılması

Boyayı uygulayanlar, genellikle boyarmaddenin kimyasal yapısına bakmazlar, daha çok hangi yöntemle elyafı boyayabildiği onlar için önemlidir. Bundan dolayı boyama özelliğine göre sınıflandırma yapılmıştır.

1. Asit boyarmaddeler
2. Bazik (katyonik) boyarmaddeler
3. Direkt boyarmaddeler
4. Reaktif boyarmaddeler
5. Sülfür boyarmaddeler
6. Küpe boyarmaddeler
7. Mordan boyarmaddeler
8. Metal-kompleks boyarmaddeler
9. Pigment boyarmaddeler
10. Dispers boyarmaddeler

2.3.3. Kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması

Bu sınıflandırma yapılırken molekülün ana yapısı önemli olduğu gibi molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da önemlidir. Kimyasal yapılarına göre boyalar aşağıdaki şekilde sınıflandırılmaktadır:

1. Azo boyarmaddeleri
2. Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri
3. Polimetin boyarmaddeleri
4. Arilmetin boyarmaddeleri

2.4. Reaktif Boyar Maddeler

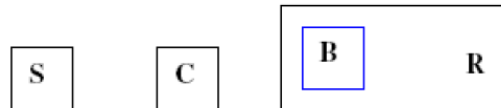
Reaktif boyar maddeler uygun şartlarda lif ile kimyasal reaksiyona girerek, kovalent bağ oluşturan tek boyar madde sınıfıdır. Küçük ve basit molekül yapıları vardır. Molekül ağırlıkları 69-221 g/mol'dür. Küçük molekül yapıda olmaları life hızlı bir şekilde nüfuz etmelerini sağlar. Reaktif boyar maddeler suda kolay çözünürler. Selüloz-[-OH], protein içerikli lifler-[-NH₂], poliamid-[-NH₂] ve [-SH] (merkaptan)

grupları ile kovalent bağlar oluşturarak liflere bağlanırlar. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Selülozik elyafın boyanması için son yıllarda geliştirilen bu boyar maddeler yün, ipek, orlon, akrilik karışımları ve poliamidin boyanmasında da kullanılır olmuştur [10].

Tekstil sektörünce reaktif boyalar dayanımları bakımından avantajlı fakat atık sudaki boyanın giderilme zorluğu bakımından çevresel açıdan dezavantajlıdır. Reaktif boya molekülleri boyama prosesi esnasında su ile parçalanarak hidrolize olma eğilimindedir, ancak bazı reaktif boyar maddeler hidroliz reaksiyonuna karşı dayanım göstermektedir. Bu sebepten yaklaşık olarak başlangıç boya konsantrasyonunun %10-15'i boyama likörü içinde kullanılmadan atık deşarjına verilir. Kimyasal yapı olarak kararlılığı yüksek ve biyolojik yöntemlerle parçalanabilirliği oldukça az olan reaktif boyalarının giderimi için ileri arıtma metodları en uygun yöntemlerdir [11,12].

Reaktif boyar maddelerde kromoforu selüloza bağlamaya yarayan bir reaktif grup bulunmaktadır. Bu boyalar genellikle çözünür grup, kromofor grup, reaktif grup ve köprüden oluşur. Bu boyaların sınıflandırılması yapısında yer alan reaktif gruplara göre yapılır [11].

Bütün reaktif boyarmaddeler yapı olarak, kromoforu taşıyan renkli bir grup yanında reaktif grup, köprü grubu ve moleküle çözünürlük özelliği sağlayan gruptan oluşmasıdır. Reaktif boyarmaddenin karakteristik yapısını Şekil 2.1.'deki gibi gösterilebilir:



Şekil 2.1. Reaktif boyarmaddenin karakteristik yapısı

S: Suda Çözülebilir Grup

C: Moleküle Renk Veren Grup

B: Köprü Bağları

R: Reaktif Grup:

S: Suda Çözülebilir Grup (Genellikle $-\text{SO}_3\text{Na}$, SO_3H): Selüloz ve protein elyafı boyayabilen reaktif boyarmaddelerde 1-4 adet sülfonik asit grubu bulunur. Moleküle

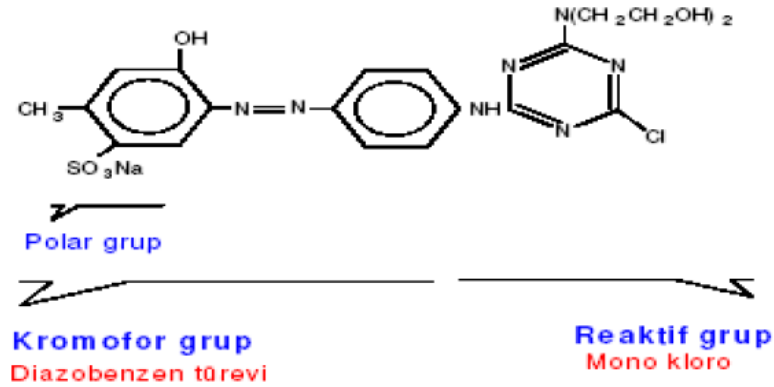
çözünürlük sağlayan bu özel gruplara poliamid elyafı boyayan reaktif dispersiyon maddelerde rastlanmaz. Bunlarla dispers boyama yöntemine göre boyama yapılır. Selülozik elyafın boyamasında son yıllarda çokça kullanılan reaktif boyarmaddeler yapılarındaki bu anyonik grup nedeniyle anyonik azo boyarmaddeler grubu içerisinde de yer almaktadır [13].

C: Moleküle Renk Veren Grup: Reaktif boyarmaddenin molekülünde, renk verici grup olarak kimyasal sınıflandırmada gördüğümüz her sınıfa rastlamak mümkündür. Ancak genelleme yapmak gerektiğinde sarı, turuncu ve kırmızı boyarmaddelerin basit monoazo yapısında, mor, koyu, kırmızı ve lacivert renklerin bakırlı mono ve diazo yapısında, parlak ve açık mavi renklerin ise antrokinon ve ftalosiyanın türevleri olduğu söylenebilir.

B: Köprü Bağları: Moleküldeki renkli grup ile reaktif grubu birbirine bağlayan $-NH-$, $-CO-$, $-SO_2-$ gibi gruplardır. Bunların köprü görevi görmekten başka etkileri de vardır. Örneğin reaktif grubun reaktivitesi üzerine etki eder. Bir imino köprüsünün dissosiyasyonu reaktiviteyi on kat düşürebilir. Böyle durumda substantivite ve buna bağlı olarak bağlanma hızı düşer. Ayrıca köprü bağlarının önemli bir özelliği boyarmadde ile elyaf bağının ayrılmasının önlenmesidir.

R: Reaktif Grup: Elyaftaki fonksiyonel grup ile kovalent bağ oluşturan gruptur. Reaktif grup ile reaksiyon verebilecek olan fonksiyonel gruplar, selülozda hidroksil, yün ve ipekte ise amino, karboksil, hidroksil ve tiyoalkol gruplarıdır. Poliamidde ise birkaç tane uç amino ve karboksil grubu vardır. Bütün bu gruplar nükleofilik karakterdedir ve bu nedenle reaktif grubun yapısındaki elektrofilik merkeze katılırlar. Boyamanın yapıldığı ortamda su da mevcut olduğundan sudaki hidroksit iyonları da reaktif grup ile reaksiyona girebilirler. Yani boyarmaddenin hidrolizi söz konusudur. Hidrolize uğramış boyarmadde elyaf ile reaksiyona girmez. Elyaf-boyarmadde bağlanma reaksiyonu ile su-boyarmadde hidroliz reaksiyonu birbirleri ile yarışma halinde olduğundan şartlar bağlanma reaksiyonu yararına olacak şekilde hazırlanmalıdır. İkinci olarak reaktif boyarmaddelerle boyamanın başarısı elyaf boyarmadde arasındaki kovalent bağın stabilitesine de bağlıdır. Bu bağın yıkama ve apre işlemlerinde

hidrolize karşı dayanıklı olması önemlidir [13]. Şekil 2.2.'de örnek reaktif boya molekülü gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Örnek reaktif boya molekülü

Reaktif boyar maddeler 3 ana grupta sınıflandırılırlar;

1. Reaktif grubun kimyasal yapısına göre
2. Kromofor gruplarına göre
3. Reaktivliklerine göre

2.5. İleri Oksidasyon Prosesleri

Diğer arıtma yöntemleri ile karşılaştırıldığında avantajlı, etkin ve ekonomik bir arıtma yöntemi olarak ileri oksidasyon prosesleri (İOP) uzun yıllardan beri tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksuların içindeki parçalanmayan ve toksik olan organik kirleticilerin giderilmesinde kullanılmaktadır.

Tekstil sularının arıtımında şimdiye kadar fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılıyordu. Biyolojik yöntemler basit ve ekonomik olsa da, renklerin dış etkenlere karşı direncinin yüksek olmaları için üretilen boyaların gideriminde oldukça pasif kalmaktadır [14]. Geliştirilen bazı mikroorganizmalar reaktif azo boyaları parçalayabilse de, düşük arıtma hızı nedeniyle tercih edilmemektedir [15]. Fiziksel yöntemler ise, bilinen filtrasyon yöntemleridir. Ancak bu yöntemler nihayetinde temizlenen atığı çamurumsu bir yapı haline getirir ve bu nedenle ilave bir filtreleme işlemi daha gerektirir. Son zamanlarda denenen toz halindeki zeolit veya benzeri bir

yapı üzerine demir yüklemesi yapılması [16], oluşan yapının da temizlenmesi için ilave bir filtreleme süreci gerektirmektedir. Bu süreçler her ne kadar etkili gibi görünse de aslında bu nedenlerle oldukça zahmetli ve pahalıdır. Kimyasal süreçler ise, genelde klorlama, ozon etkisi ve potasyum permanganat ile ilgilidir. Klorlama süreci beraberinde çok daha zehirli olan klorlu bir atık bıraktığından tercih edilmesi sakıncalı bir yöntemdir. Ozon ise aslında çok etkili bir renk giderim metodudur [17]. Ancak çok seçicidir ve nadiren kinetiği yavaş bozunma tepkimelerine yol açarak karbondioksit (CO_2) ve su (H_2O) oluşturur. Potasyum permanganat ise çok basit ama uygulaması oldukça pahalı bir yöntemdir. Süreç maliyeti, bozunum tepkimeleri sonucu mangan oksit oluşması ve bunun ilave bir yöntemle giderilmesinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenlerden ötürü ileri oksidasyon süreçleri geliştirilmiş ve değişken şartlar altında çalışabilirliği deneyimlenmiştir [18].

İOP, oldukça agresif ve reaktif bir yapıya sahip olduğu bilinen, sulu ortamda reaksiyona girdiği organik ve inorganik maddelere karşı güçlü bir oksidan olan hidroksil radikallerinin ($\text{OH}\bullet$) üretilmesi prensibine dayalıdır. Bu oksidasyon basamaklarında $\text{OH}\bullet$ radikali gibi oldukça reaktif ara ürünlerin oluşturulduğu için biyolojik olarak bozunmayan çok sayıda doğal ve sentetik organik bileşikler oksidatif olarak CO_2 ve H_2O ’ya mineralize etme özelliği olan seçici olmayan bir radikaldir [19]. Bu proseslerin adlandırılmasında kullanılan “ileri” nitelendirilmesi ise oksidasyon proseslerine göre daha hızlı bir şekilde oksidasyonun gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır.

İleri oksidasyon yöntemleri, verimli olmaları, seçici olmamaları, geniş kullanım alanına sahip olmaları, kirleticilerin yüksek hızda okside edebilmeleri ve su kalitesindeki değişimlere karşı esnek olması gibi avantajlara sahiptir. Fakat yüksek enerji ihtiyacı ve yüksek işletme maliyeti, reaktif kimyasal maddelerin (H_2O_2 , ozon) kullanımının yüksek güvenlik tedbirleri gerektirmesi sistemin dezavantajları olarak sayılmaktadır [20].

İleri oksidasyon prosesleri, serbest radikaller oluşturan ($\text{HO}_2\bullet$, $\text{OH}\bullet$) yöntemlerdir. Bu radikaller; UV radyasyonu, ozon, H_2O_2 , kataliz gibi enstürmanları kombine şekilde

kullanılarak oluşturulmaktadır. İOP'lerine örnek olarak ıslak hava oksidasyonu, elektrokimyasal oksidasyon, süper kritik su oksidasyonu, O_3 ile oksidasyon, H_2O_2 ile oksidasyon, Fenton reaksiyonu, UV ışını oksidasyonu, UV ışınımında beraberinde kullanıldığı oksidasyon metotları verilebilir [21].

İleri oksidasyon prosesleri tekstil atıksularında renk, KOİ ve TOK gideriminde kullanılmıştır. Çoğunluğu; Fenton (H_2O_2/Fe^{+2}), Fenton-benzeri (H_2O_2/Fe^{+3}) ve foto-Fenton ($UV/H_2O_2/Fe^{+2}$, O_3/H_2O_2 , O_3/UV , H_2O_2/UV) etkileşimlerinin kullanıldığı homojen ve heterojen ileri oksidasyon prosesleri uygulamalarıdır [22,23]. İleri oksidasyon prosesleri Tablo 2.5.'de gösterilmektedir [24].

Tablo 2.5. İleri oksidasyon prosesleri.

Oksidasyon Prosesleri	Açıklama
Homojen Süreçler	
O_3	Ozon
O_3/UV	
O_3/H_2O_2	
UV/H_2O_2	
H_2O_2/Fe^{+2}	Fenton
$H_2O_2/Fe^{+2}/UV$	Foto-Fenton
Heterojen Süreçler	
Heterojen Süreçler/Yarı İletkenler (TiO_2 , ZnO)	Fotokataliz
Heterojen Süreçler/Killi Mineraller	Heterojen Foto-Fenton

Fotokatalitik oksidasyon; İOP proseslerinden biri olan bu metot şu şekilde açıklanabilir: Fotonlar katalitik reaksiyona karıştırıldığı zaman, sistem fotokatalitik haline gelir. Katalizör hem zeminin substratı hem uyarılmış durum veya ilk foto ürün ile birbirini etkileyerek reaksiyonu hızlandırabilir. Henüz ticari olarak geçerli olmamasına rağmen, fotokatalitik proses akarsudaki atıklarda çözünmüş organiklerin ve bakterilerin yıkımı için geleneksel su arıtma metodlarına alternatif sağlar. Proses ultraviyole ışık ve oksidant kullanarak homojen olabilir veya hava yarı iletken partiküller (fotokatalizör) ve ultraviyole radyasyon kullanarak heterojen olabilir [24].

Organik maddenin oksidasyonu için $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ (fenton reaktanı) ve $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Fenton-benzeri reaktan) proseslerinden yararlanabileceği ispatlanmıştır. Bununla birlikte Fe^{+3} 'ün H_2O_2 karşı reaksiyon ilgisinin düşük olduğundan, $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2$ reaktanı ile organik maddenin bozunma hızının, $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ göre çok yavaş olduğu bulunmuştur. H_2O_2 ayrışması sonucu $\text{HO}_2^\bullet$ (hidroperoksil) ve $\text{OH}^\bullet$ radikalleri oluşur [24].

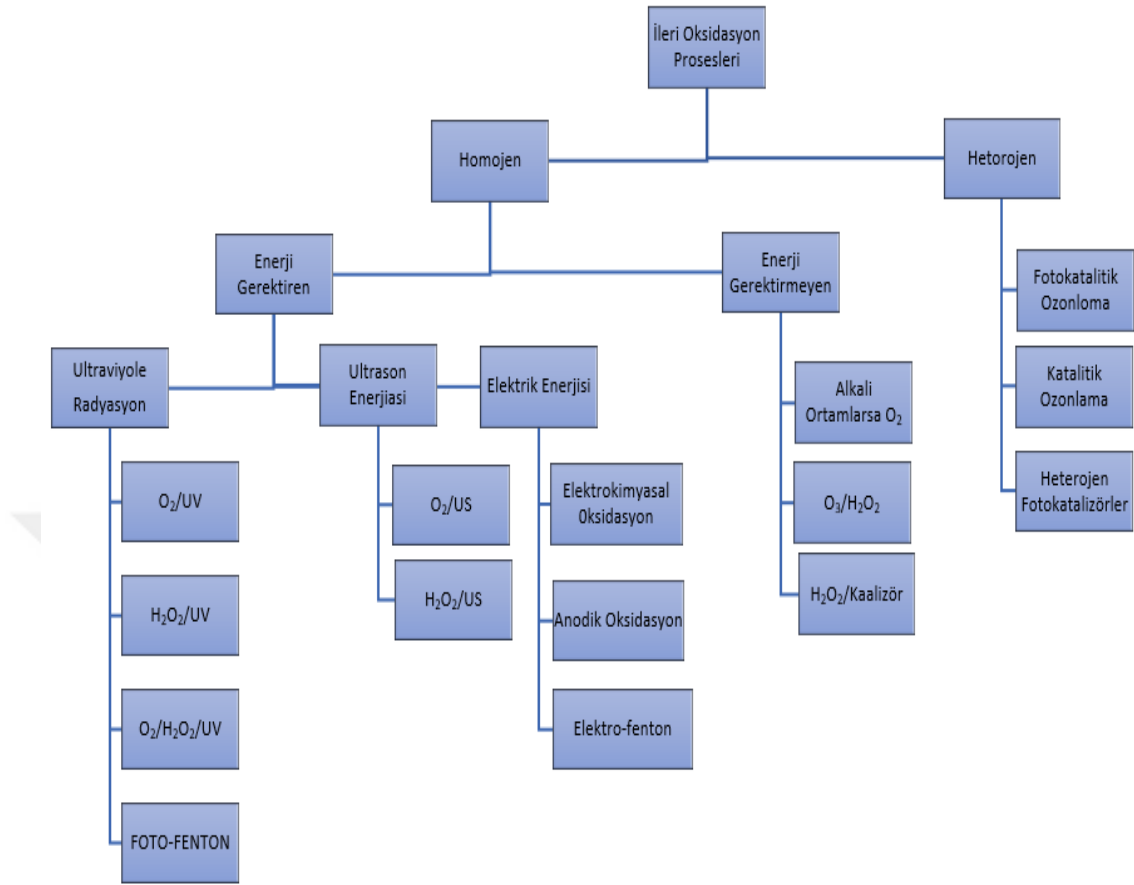


$\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ ve $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2$ reaktantları organik kirleticilerin bozunmasında etkili olmaktadır fakat tam bir mineralizasyon sağlanmaz. Kullanılan H_2O_2 miktarına göre % 40-60 oranında mineralizasyon gerçekleştirilir Toksik ara ürünler oluşmuyorsa arıtmanın etkili olması için organik maddenin tam mineralizasyonu yerine kısmi oksidasyonu yeterlidir. H_2O_2 ve UV'nin birlikte kullanıldığı sistemler ile kısmi oksidasyon sağlanabilir [25].

Foto-Fenton reaksiyonları ışık kullanarak gerçekleşen Fenton reaksiyonlarıdır. $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ (Foto-Fenton) ve $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ (Foto-Fenton-benzeri) reaktantlar ile organik kirleticilerin bozunma hızı ve mineralizasyonu önemli ölçüde arttırılabilir. UV ışığının proses verimine etkisinin önemli ölçüde olduğu bilinmektedir [26]. Bunun en önemli sebeplerinden biri UV ışığının etki etmesiyle ortamda daha fazla $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin oluşması ve bu sayede fotokimyasal olarak Fe^{+2} 'ye indirgenen ve Fenton reaksiyonlarında tekrar Fe^{+3} 'ye yükseltgenen demir iyonlarının geri çevrimi nedeniyle daha az $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ iyonuna ihtiyaç duyulmasıdır. Fenton proseslerinin verimliliği, atıksuyunun içerdiği organik ve inorganik bileşenlerin türleri, miktarları, pH'sı, sıcaklığı, Fe^{+2} , Fe^{+3} ve H_2O_2 konsantrasyonları etmenlerine bağlıdır [27].



İleri oksidasyon prosesleri kullanılan katalizör tipine göre homojen ve heterojen olmak üzere iki bölümde (Şekil 2.3.) incelenir [28].



Şekil 2.3. İleri oksidasyon süreçlerinin etkileşimlere göre sınıflandırılması.

Genellikle mor ve ötesi (UV) ışınımı emen bileşiklerin parçalanmasında homojen süreçler kullanılırlar. Bileşiklerin emilim tarzına bağlı olarak bozunma süreci ve maliyetleri değişiklik göstermektedir. Heterojen süreçlerde bir katalizör aracılığı ile bozunma süreçleri gerçekleştirilir. Katalizör kullanıldığı için heterojen süreçlerde bozunma sürecinin daha hızlı ilerlediği görülmektedir. Heterojen süreçler içinde, kullanım basitliği ve sürecinin kolaylığı nedeniyle oldukça ucuz olan fotokatalitik süreçler ilgi çekicidir [29,30].

2.5.1. Homojen ileri oksidasyon prosesleri

Atıksularda organik kirleticilerin giderilmesi için ozon veya hidrojen peroksit gibi oksitleyicileri kullanarak çözünmüş karbonlu türleri yakacak bazı oksidasyon proseslerini gerektirir. Etkisi önemlidir, fakat oksidasyon prosesinde tek başına kullanıldığında, hiçbir oksidan çok etkili değildir [31].

Bununla birlikte O_3/UV ışık enerjisini kullanmada daha etkili olmasına ve nicel olarak H_2O_2 'yi vermesine karşın sadece fotolizleşmiş ozonun %5 i $OH^\bullet$ radikallerini verir. UV ışığı absorbe edecek uygun organik maddeleri içeren çözeltide H_2O_2 büyük konsantrasyonları kullanmaksızın oldukça verimsiz olur. O_3/HO_2^- için $OH^\bullet$ teşekkülü alkali ortamda asidik ortamdan daha etkilidir. Alkali sulu çözeltilerde sık sık tekrarlanan dezavantaj pH'a bağlı olarak CO_3^{2-} ve/veya HCO_3^- 'ün aynı zamanda her yerde bulunmasıdır [32].

Homojen fazda üretilen $OH^\bullet$ radikallerinin daha etkili olduğu H_2O_2/UV birlikteliğidir. H_2O_2/UV 'den $OH^\bullet$ radikallerinin oluşumu pH ve sıcaklıktan bağımsızdır, fakat uygulamalı verimi pH'a ve atıksu içindeki karbonatların miktarına bağlıdır [33].

2.5.1.1. Fenton prosesleri

Fenton reaktifinin fenol, herbisitler ve boyalar [60] gibi atıksu içindeki toksik bileşikleri yok edebileceği kanıtlanmıştır. Fenton reaktifi ile $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin üretimi Fe^{+2} tuzlarına H_2O_2 'nin eklenmesiyle meydana gelir [34]. Ortamda gerçekleşmesi olası reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.



Bu, $\text{OH}^\bullet$ radikalleri üretimi için özel reaktifler ve özel mekanizma gerektirmeyen basit bir yöntemdir. Yeryüzünde demirin çok olması ve kolay elde edilmesi atıksu arıtımı için bu reaktifi tercih edilir oksidasyon sistemi yapmaktadır ve toksik olmayan elementi ve hidrojen preroksiti elde etmek kolay ve çevre açısından güvenlidir. Sistem davranışının tek reaksiyon temeli üzerine bütünüyle açıklanamayacağı vurgulanmalıdır [35].

2.5.1.2. UV ışını ile bağıntılı sistemler

UV ışını bağ kırılması ve serbest radikal oluşumuyla ortamda varolan organik molekülleri parçalayabilmekte ancak reaksiyon çok yavaş gerçekleşmektedir. UV ışını oksidantların disosiasyonuna ve oldukça reaktif $\text{OH}^\bullet$ oluşmasına sebep olduğundan yüksek enerjili UV ışını 254 nm ile H_2O_2 , O_3 gibi oksidantların birlikte kullanılması mümkündür. UV ışını ve çeşitli oksidantların birlikte kullanımı refrakter organiklerin parçalanmasında etkili olmaktadır. Fenton tepkime ortamı UV ışınları ile desteklendiğinde en etkili oksidasyon yöntemi olmaktadır [36].

2.5.1.2.1. Ultraviyole (UV) nedir ve türleri

UV radyasyonu, elektromanyetik spektrum skalasında X-ışınları ile görülebilen radyasyon ışınları arasında yer almaktadır. Uluslararası Aydınlatma Komisyonu'nun (The International Commission on Illumination-CIE) yaptığı sınıflandırmada dalga boyu dağılımı UV bölgesini üç kısma ayırmaktadır [37,38].

- UV-C $\rightarrow$ 200 – 280nm
- UV-B $\rightarrow$ 280 – 315nm
- UV-A $\rightarrow$ 315 – 400nm

UV-C Işını: UV'nin C bandında yer alır. Dalga boyu 200-280nm arasındadır, UV bandında en kısa dalga boyuna, en yüksek enerjisiye sahip ışınlardır. Güneş kaynaklı UV-C ışınları ozon tabakası tarafından filtre edildiğinden ya da atmosferdeki gazlar tarafından tutulduğundan yeryüzüne ulaşamazlar. Fakat ihtiyaç halinde elektrik enerjisi kullanılarak üretilebilmektedir. Dezenfeksiyon için gerekli ışığın dalga boyu (254nm) bu banttaadır. 254nm dalga boylu ultraviyole ışığını veren UV lambaları üretilmektedir.

UV-B Işını: UV'nin ortasında yani B bandında yer alır. Dalga boyu 280-315nm arasında ışınlardır. UV-A ışınından yaklaşık 1000 kat güçlüdür. UV-B radyasyonu biyolojik olarak zararlıdır. Stratosferik ozonun yoğunluğuna bağlı olarak yer yüzeyine

ulaşabilmektedir. UV-B ışınlarının büyük bir kısmı da bulutlar tarafından absorbe edilmektedir. Atmosferdeki kirliliğe bağlı olarak ozon konsantrasyonundaki değişiklikler UV-B ışınlarına maruz kalmayı bölgesel ve küresel olarak etkileyebilmektedir. Endüstride solaryum lambalarında ve özel amaçlı ışıklandırma sistemlerinde kullanılmaktadır.

UV-A Işını: UV'nin A bandında yer alır. Dalga boyu 315-400nm arasında olan ışınlardır. UV bandında en büyük dalga boyuna ve en az enerjiye sahip ışınlardır. Güneş kaynaklı UV-A ışınları atmosfer tarafından tutulmamaktadır, camdan geçebilmektedir. Endüstride ve güncel hayatta aydınlatma amaçlı kullanılmaktadır.

2.5.1.2.2. UV ve oksidasyon

Su kirlenmesi, fiziksel, kimyasal, biyolojik, ve radyoaktif etkilerden olumsuz etkilenmesi ile gerçekleşir. Sulu ortam kimyasal ve mikrobiyal niteliğe sahiptir. Bu suları arıtabilmek için endüstriyel atıksu işlemleri teknolojisinin geliştirilmesi gerekmektedir

İOP (İleri Oksidasyon Proses)'lerinin sıkça uygulandığı alanlar; içme suyu arıtımı (dezenfeksiyon), endüstriyel atıksu arıtımı (kısmi oksidasyon), toksik kirleticilerin arıtımı, biyolojik olarak ayrışmayan/zor ayrışan bileşiklerin oksidasyonu, atık suyun yeniden kullanımı için ileri arıtma, aktif çamur minimizasyonu, kimyasal ve/veya biyokimyasal üretim prosesleri ve ultra saflıkta su üretimi olarak sayılabilir [39]. Örneğin içme suyu ve havuz sularının temizlenmesinde en çok kullanılan yöntem UV dezenfeksiyonudur. UV dezenfeksiyon metodu istenmeyen mikroorganizmaların DNA'sına zarar vererek, yok edilmesi prensibine dayanır. UV dezenfeksiyonu mikrokirlilik düzeyindeki pestisitleri ve benzer bileşikleri parçalar. Grisu olarak adlandırılan atıksu, tuvalet suyu, bulaşık suyu uygun bir sistemle toplanıp arıtıldığında yıkama işlemleri gibi durumlarda kullanılabilir. Bu tarz suların arıtılmasında yine en etkili sistem UV dezenfeksiyonudur [40].

Farmaküler proseslerdeki kullanılan sular için UV dezenfeksiyonu, UV detoksifikasyon ve UV saflaştırma işlemleri uygulanabilir. Fotokimyasal teknoloji; dezenfeksiyonunun yanı sıra havadaki, buhardaki, kirlilik partiküllerinin temizlenmesinde de etkilidir.

2.5.1.2.3. UV/Vis ışımasının madde ile etkileşimi

Fotobilim, nesnelerin spektrumlarıyla ilişkisini kapsayan bir bilim dalıdır. Çeşitli alt dallara ayrılmıştır bunlar arasında fotokimya, fotofizik, fotobiyoloji, foto ilaç sayılmaktadır [41]. Fotokimya nesnenin karakteristiği UV ışımayla olan etkileşiminin değişimlerini yorumlayan bilim dalıdır [42]. Foton, adsorplama, elektron transferi gibi olaylar ise foto fizik kısmına girmektedir. UV ışıma ve ışık; fotonların davranışlarına bağlı olarak, özel temizleme ajanı olmasına, elektron taşıyıcı olmasına ve farklı davranışlarına göre sınıflandırılır [43].

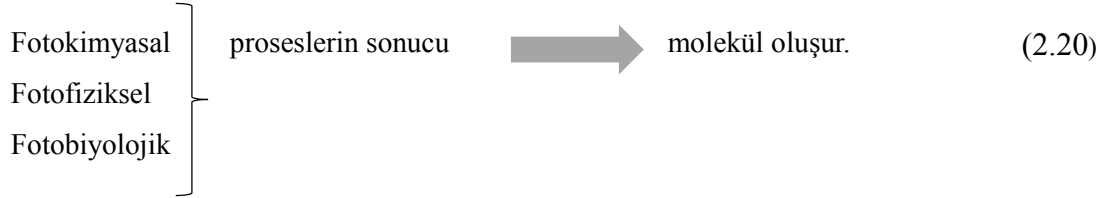
UV/Vis ışımayla maddenin etkileşimi; atomun ya da molekülün kendi yörüngesinde hareket eden elektron (e) ışımanın etkisiyle kendi yörüngesini terk edecek kadar bir enerji kazanır. Bu enerjisiyle birlikte molekül orbital kuramına göre elektron (e) bir üst kademeye (karşıt bağ orbitali) geçerek atomun ya da molekülün aktif hale yani radikal hale gelmesini sağlamış olmaktadır [44].

Sonuç olarak karşıt bağ orbitaline geçmiş olan elektron (e) belli bir süre sonra ışıma yaparak eski yerine geri dönecektir. Dönerken aldığı enerjiyi geri yayar buna “elektro magnetik dalga” denmektedir. Bu da UV/Vis ışımanın kullanmasını sağlamıştır. Elektro magnetik ışıma foton akımıdır [45,46]. UV/Vis bölgesindeki absorpsiyon, genel olarak bağ elektronlarının uyarılması ile sağlanır.

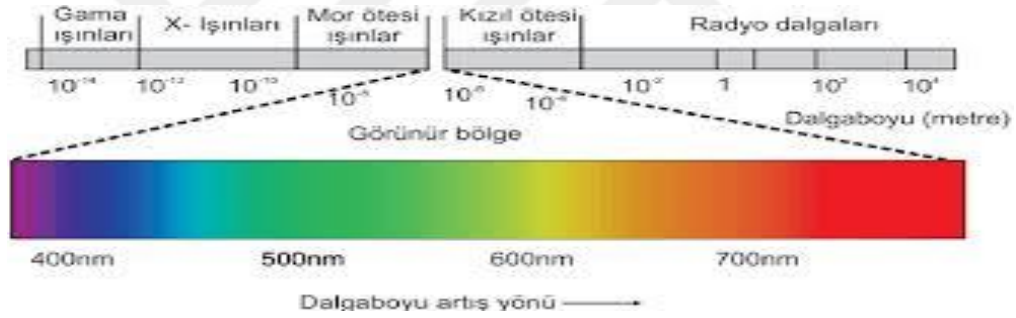
Elektronik sabit durum  elektronik olarak etkilenmiş durum (2.18)

Buradan hareket edilerek, absorpsiyon piklerinin dalga boyları, incelenen türlerdeki bağların tipleriyle ilişkilendirilebilir. Molekülün ultraviyole veya görünür ışını absorptlaması iki aşamada gerçekleşen bir olaydır. Birinci aşama o türün (2.19.) de

gösterildiği şekilde elektron ile uyarılmasıdır.



Güneş ışınımı dalga boylarına göre sınıflandırılmasında (Şekil 2.4.) Gama Işınları, X-Işınları, Ultraviyole Işık, Görünür (Visible) Işık, Kızıl Ötesi (Infrared) Işık, Radyo Dalgaları adlandırmaları kullanılır. Güneşin yaydığı farklı dalga boylarındaki elektromanyetik radyasyon skalası Elektromanyetik Güneş Spektrumu olarak adlandırılır [47,48].



Şekil 2.4. Elektromanyetik Spektrum

Tablo 2.6. Yeryüzü dışında var olan güneş ışığı bağlı spektral dağılımı (E_{ex})

Dalga Boyu Aralığı	$E_{ex}=1367\text{wm}^{-2}$ İle İlgili Bağlı Değerler
315-400 (UV-A)	7%
280-315 (UV-B)	1.5 %
< 280 (UV-C)	0.5%

2.5.1.2.4. Fotokimya ve fotokimyasal olaylar

Fotokimya bilimi, 10^{-7} - 10^{-6} m dalga boyu aralığındaki ışınlar kaynaklı kimyasal olayları inceler, bu aralıkta meydana gelen kimyasal reaksiyonlara fotokimyasal reaksiyon denir [49,50]. Bazı fotokimyasal reaksiyonlara özel adlar verilmiştir. Fotoliz: moleküllerin ayrışma reaksiyonları. Fotoizomerizasyon: izomerleşme reaksiyonları. Fotosentez: Güneş ışınları etkisiyle bitkilerin CO_2 ve sudan karbonhidratlar sentezleyen reaksiyonlar.

Işın demeti çok sayıda taneciğin birlikteliği ile oluşur. Einstein ışığın foton adı verilen enerji paketlerinden meydana geldiğini ileri sürmüştür ($E_{\text{foton}} = h\nu$). Elektromanyetik ışınım; fotonların akışı olarak düşünülebilir. Elektromanyetik ışınım, hem dalga hemde parçacık özelliği gösterir. Foton (parçacık) kütleye sahip değildir. Işının frekansı ile artan " $h\nu$ " kadar bir enerjiye sahiptir. Elektromanyetik dalgaların elektriksel ve manyetik güçleri birbirine dik ve eş zamanlı olarak salınım (sinüsoidal yayılım) yaparlar. Sinüsoidal yayılımdaki hız, frekans ve dalga boyu parametreleri fotonun yayılımını açıklamakta kullanılır. Frekans ile dalga boyu arasındaki ilişkinin $v=c/\lambda$ olduğu düşünülürse, ışının enerjisinin dalga boyu ile ters orantılı olduğu görülür. Burada; h, Planck sabiti olarak bilinen ve doğanın temel sabitlerinden biri olan $6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s sayısı, c ışık hızı olup değeri $3 \cdot 10^{10}$ cm/s dir.

Radyo dalgaları gibi düşük frekanslı elektromanyetik ışın türlerinde foton enerjisi çok küçüktür [51]. Örneğin; 1 Mhz için $6,6 \cdot 10^{-28}$ J = $4 \cdot 10^{-9}$ eV'dur. Bu nedenle, ışının enerjisi etkili değildir, fotonların madde yapısıyla etkileşimi önemsizdir. 10^{-7} - 10^{-6} m arasındaki ışınlar için ise foton enerjisi $1,99 \cdot 10^{-18}$ J (11,2eV) -- $1,99 \cdot 10^{-19}$ J (1,12eV) arasındadır. Avogadro sayısı kadar ışının enerjisi 10^{-7} m için $1,99 \cdot 10^{-18}$ J * $6,02 \cdot 10^{23}$ =1198kJ (286kcal), 10^{-6} m için ise 119,8kJ (28,6kcal) değerindedir.

Kimyasal bir bağın koparılması için örneğin; Br_2 molekülünde Br-Br bağı için 190 kJmol^{-1} , CH_4 molekülünde C-H bağı için 416 kJmol^{-1} olduğu düşünülürse 10^{-7} - 10^{-6} m dalga boyu aralığı fotokimyasal reaksiyonlar için yeterlidir. Bu nedenle, fotokimya alanında bağ enerjisini veya bir molekülde atomlar arasındaki bir bağı koparmak için

gereken enerji 3.1015Hz ile 3.1014Hz frekans bölgesindeki 10^{-7} - 10^{-6} m dalga boyu aralığındaki ışıklardan sağlanır.

Fotokimyasal olarak gerçekleşen değişim, moleküller içindeki bağların gerçekten koparılmasına veya bağların gevşetilmesine neden olur [52]. Işık madde üzerine farklı şekillerde etki edebilir. Madde ile ışığın etkileşme olayı kırılma, yansıma, dağılma ve absorplama şeklinde olur. Kırılma, yansıma ve dağılma etkileşimlerinde ışının enerjisi korunur ve moleküllere aktarılmaz. Absorplama olarak ise ışının enerjisi moleküllere aktarılır. Moleküllerle ışığın etkileşimi genellikle bir fotonla bir molekülün etkileşimi şeklindedir. Bu etkileşim, genel olarak aşağıdaki gibi gösterilir [53].



Burada, A temel enerji seviyesindeki molekülü, $h \cdot \nu$ absorplanan fotonu ve *A uyarılmış molekülü gösterir. Bir molekül temel elektronik seviyeden uyarılmış seviyeye $h \cdot \nu$ foton enerjisini alarak geçer. Bu enerjiye temel hal ile uyarılmış hal arasındaki boşluk (geçiş) enerjisi denir. Bu boşluk enerjisi, genellikle organik ve inorganik moleküller için görünür ve ultraviyole bölgesindeki ışıklara karşılık gelmektedir. Uyarılan bir molekül 10^{-8} s gibi çok kısa bir süre kaldıktan sonra temel haline döner [54].

Fotokatalitik sistem, su içinde düşük konsantrasyonlarda bulunan organik kirleticileri (pestisitler, herbisitler) gidermek için 1976 yılında öne sürülen bir metottur [55]. Organik kirleticilerin büyük bir kısmı zehirli olduğundan bu metot fotokatalitik detoksifikasyon olarak da adlandırılmaktadır. Bu metot suda bulunan organik kirleticilerin parçalanması için ultraviyole ışığı ve yarı iletkenleri birlikte kullanır. Sudaki ve havadaki organik kirlilikleri parçalamak için son 25 yıldır kapsamlı olarak fotokatalizör (ZnO , TiO_2) kullanımı üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Işık kaynağı olarak güneş ışığının da kullanılabileceği öne sürülmesiyle fotokatalitik sistemle ilgili çalışmalara giderek daha fazla önem verilmektedir [56,57].

2.5.1.3. Foto-fenton prosesleri

UV ışığının varlığında gerçekleşen Fenton prosesi, foto-fenton prosesi olarak adlandırılmaktadır. Fenton/Fenton benzeri reaktifler ile organik kirleticilerin degridasyon oranı UV–VIS ışıyla aydınlatmasıyla kuvvetli bir şekilde hızlanmaktadır. Bu, 300 nm’den daha yüksek dalga boyu değerlerinde UV–VIS ışık aydınlatması ile Fe^{+3} komplekslerinin fotolizi Fe^{+2} ’nin tekrardan üretimine ve H_2O_2 ’nin varlığından dolayı Fenton reaksiyonlarının meydana gelmesine olanak tanır [58].



Araştırmacılar tarafından bu proseslerle pek çok çalışma yapılmasına rağmen endüstriyel uygulamalarında elde edilen veriler yetersiz bulunmaktadır. Foto- Fenton prosesleri uygulaması sıkı pH kontrolü gerektirir ve çamurlar ilgili uzaklaştırma problemleri oluşturabilir [59].

Foto-Fenton prosesleriyle yapılan çalışmaların genelini boya ile yapılan çalışmalar oluşturmaktadır. Boyayı asidik koşullarda UV maruziyeti altında Fe^{+2} ve H_2O_2 ile karıştırdığımızda fenton prosesine oranla daha fazla $\text{OH}^\bullet$ radikali oluşacaktır. Oluşan bu $\text{OH}^\bullet$ radikali yine UV etkisinde yardımıyla ortamdaki organik maddelerle daha hızlı tepkimeye girerek bir bozunma gerçekleştirmektedir. [89,91,95].

2.5.1.4. H_2O_2 fotolizi

H_2O_2 ’nin asidik ve nötral çözeltilerinin ışınlanmasıyla birincil foto ürün olarak hidroksil radikalleri oluşur. Bu proses 280nm’den daha küçük dalga boylarına sahip UV ışığı ile birlikte H_2O_2 içeren kirletici solüsyonunun ışımasından etkilenmektedir. Bu, H_2O_2 ’nin homolitik ayrılmasına neden olur [61].



UV ışınlanması altında, H_2O_2 'nin fotolizi sonucunda iki adet hidroksil radikali oluşmaktadır. Oluşan radikaller daha sonra organik kirleticilerle reaksiyona girer veya bir H_2O_2 parçalanma-oluşma döngüsüne uğrar [62].

H_2O_2 'nin bu parçalanma-oluşma döngüsü arıtma süresince sabite yakın bir H_2O_2 konsantrasyonunu ifade etmek için kullanılmıştır. Daha öncekilerde görüldüğü gibi H_2O_2 hidroksil radikalleri için işe yarayıcı bir rol oynar. Burada dikkat edilmesi gereken durum, aşırı H_2O_2 dozunun radikal parçalanmalarını engelleyebilir olmasıdır. Diğer taraftan da, yeterli H_2O_2 , hidroksil üretimini hızlandıran UV'yi absorbe edebildiğinden gerekli bir parametredir [63].

Ozondan farklı olarak H_2O_2 , 200-300 nm dalga boyları aralığında düşük molar absorblama kapasitesine sahiptir. Bu nedenle, su içerisindeki askıda katı maddeler ve organik bileşikler ile UV'yi absorblama rekabetine dayanıklı değildir. Organik bileşikler aktive olduktan sonra, daha hızlı bir şekilde H_2O_2 ile reaksiyona girebilirse, H_2O_2 /UV prosesinin başlangıcından sonuna kadar parçalanmaya daha fazla katkı sağlaması beklenebilir [64].

2.5.2. Heterojen ileri oksidasyon prosesleri

2.5.2.1. Heterojen Fotokataliz

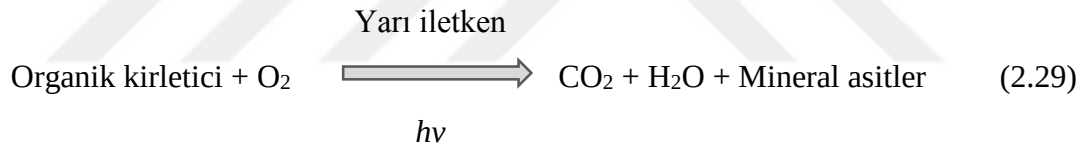
Heterojen fotokatalitik oksidasyon, sudaki organik kirliliklerin giderimi için ümit veren yeni ve alternatif bir yöntem olarak bilinmektedir. Bu tepkimenin gerçekleşmesi için üç ana bileşen gereklidir:

1. Uygun dalga boyunda foton yayan ışın
2. Katalizör yüzeyi
3. Güçlü bir oksitleyici ajan

Heterojen fotokatalitik proses şu şekilde gerçekleşir. Fotonun enerjisi fotokatalizörün band aralık enerjisine eşit ya da daha büyük olduğu zaman başlayıp moleküler uyarılma ile sonuçlanmaktadır. Bu olay sonucunda, katalizörün yüksek enerjili iletkenlik bandında hareketli elektronlar oluşurken düşük enerjili değerlik bandında pozitif boşlukların oluşur. Fotokatalitik tepkime; bir seri kimyasal tepkimeden oluşmaktadır ve başlangıç adımı elektron-boşluk çiftinin oluşumu olarak verilmektedir [65].



Heterojen fotokatalitik oksidasyonla organik kirleticilerin giderimi (2.29) eşitliğinde gösterilmektedir:



Bu proseste, organik kirleticiler, yarı iletken maddelerde UV ışını etkisiyle oluşturulan hidroksil radikali ile CO_2 , H_2O ve mineral asitler gibi toksik olmayan ürünlere dönüştürülmektedir [66].

Heterojen fotokataliz gaz faz, saf organik sıvı fazlar veya sulu çözeltiler gibi değişik ortamlarda uygulanabilir. Klasik heterojen katalizde ise bütün proses beş bağımsız aşamaya ayrılabilir [67].

1. Akışkan faz içinde yüzeye reaktiflerin transferi
2. Reaktiflerden en az birinin adsorpsiyonu
3. Adsorblanmış faz içinde reaksiyon
4. Ürünün desorpsiyonu
5. Arayüzey bölgesinden ürünlerin giderimi

Fotokatalitik reaksiyon adsorbe edilmiş fazda meydana gelir. Bant boşluğundan daha yüksek enerjinin ışığıyla aydınlandığı zaman elektronlar ve delikler yarı iletken olarak oluşur ve başlangıç kimyasal reaksiyonlarının yeteneğiyle olur [68].

Heterojen fotokataliz, titanyum dioksit TiO_2 , çinko oksit ZnO veya kadmiyum sülfid CdS gibi yarı iletken (SC) gibi fotokatalizörün (metal oksitlerin) ışımasına dayalı bir teknolojidir [69].

2.5.2.2. Yarı iletken fotokatalizörler

Fotokatalitik bozunma, birçok organik kirletici ve toksik madde bozunmasında önemli bir yöntemdir. Fotokatalitik bir sistem, bir çözücünde süspansiyon halinde bulunan yarı iletken partiküllerden meydana gelmektedir. Hidroksil radikalleri ($OH^\bullet$) fotokatalitik bir sistemde başlıca oksidanlardır [70].

Fotokatalitik reaksiyon adsorbe edilmiş fazda meydana gelir. Bant boşluğundan daha yüksek enerjinin ışığıyla aydınlandığı zaman elektronlar ve delikler yarı iletken olarak oluşur ve başlangıç kimyasal reaksiyonlarının yeteneğiyle olur [68].

Birçok metal oksit yarı iletken olarak bilinir. Fotokatalitik bozunma prosesi için TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 , MoS_2 ve SiC gibi çok sayıda madde; giderimi ve oksidasyonu çok zor olan bir çok sayıdaki organik kirleticinin bozunmasında katalizör olarak kullanılmıştır. Bunlar içerisinde bu proseslerde kullanılan en uygun yarı iletkenin, TiO_2 olduğu tespit edilmiştir. TiO_2 , geniş pH aralığında yüksek fotokimyasal kararlılığa sahiptir [71,72,73].

2.5.2.3. Kil mineralleri

Doğada bulunan killeri, fiziksel ve kimyasal yapılarının benzersiz oluşu dolayısıyla bir çok alan ve sektörde kullanılmaktadırlar. Özellikle arıtılması güç, toksik karakter taşıyan ve biyolojik bozunma gücüne sahip olan kirleticilerin atıksulardan uzaklaştırılması ve tamamen parçalanması alanlarında bu minerallerin kullanılması Çevre

Mühendisliği ana bilim dalı olarak ilgi çekicidir. Özellikle Tekstil ve İlaç Sanayi olarak oluşan atıksuların karakterizasyonu incelendiğinde, kirletici tipi olarak bu sektörlerdeki atıklar bu duruma örnek olarak verilebilir. Özellikle Bentonit ve Zeolit mineralleri yaygın olarak kullanılan minerallerdendir. Ülkemiz de bu mineraller önemli bir kaynak olarak sayılabilir.

Kil mineralleri çok farklı karakterizasyon sergiledikleri için kendi içinde sınıflandırmaya tabi tutulmuşlardır. Kil mineralleri karmaşık bir mineral dizisine sahip olmaları ve içeriklerindeki katyonların varlığı, oluşum yeri ve özelliklerinin değişik oluşu gibi etmenlerden dolayı birçok şekilde sınıflandırılmışlardır. Killer kristal yapılarına, kimyasal bileşimlerine, bulundukları ortamlarına göre muhtelif yazarlar tarafından sınıflandırılmıştır. R.E. Grim'in "Applied Clay Mineralogy" isimli kitabında çeşitli kil minerallerinin yapısal özelliklerine dayanan bir sınıflandırma yapılmıştır. Nispeten basit olan bu sınıflama aşağıda verilmiştir:

i) Amorf olanlar: Allofon grubu

ii) Kristalin olanlar:

a)İki tabakalı tipler (levhavi yapılar bir adet silis tetraederi tabakası ile bir adet alüminyum oktaederi tabakasından ibarettir).

- Eşboyutlu olanlar : Kaolin grubu kaolinit, dikit, nakrit.

- Uzamış olanlar: Halloysit grubu

b)Üç tabakalı tipler

- Genişleyen şebeke yapılı olanlar:

- Eşboyutlu olanlar: Montmorillonit grubu: montmorillonit, saponit.

- Uzamış olanlar: Montmorillonit grubu: montronit, saponit, hektorit.

- Genişlemeyen şebeke yapılı olanlar: İllit grubu, Mika grubu (Zeolit).

c)Düzenli karışık tabakalı tipler (farklı tiplerin münavebeli tabakalarının düzenli istifleri): Klorit grubu

- Zincir yapılı tipler: Atapuljit, sepiolit, paligorsikit [74].

Malayoğlu'nun sınıflandırması da aşağıdaki gibidir:

- Kaolin Grubu
- Smektit (Montmorillonit, Bentonit) Grubu
- Mika Grubu (Zeolit)
- Klorit Grubu
- İllit Grubu [75].

2.6. Zeolitler

Bu kayaç ısıtıldığında yapısında bulunan suyun buharlaşmasının neden olduğu köpürmeden dolayı Yunancada "Kaynayan Taş" anlamına gelen Zeolit denmiştir. Zeolit, doğal/yapay, kristal yapılı, sulu alümino silikat bileşiklerine verilen genel isimdir. İlk olarak İsveçli minerolog Fredrick Cronstedt tarafından 1756 yılında bulunmuştur [76].

Zeolitler son zamanlarda ön plana çıkmış olmalarına rağmen kullanımı 2000 yıl öncesine kadar uzanmaktadır. Özellikle zeolit içeren tüfler kolaylıkla kesilip işlenebilir hafif ama dayanıklı olduklarından Romalılar devrinden itibaren yapı taşı olarak kullanılmışlardır.

Minerologlar, zeolit kristallerini iki yüzyıl boyunca önemi olmayan aksesuar mineral olarak görmüşlerdir. Zeolitler üzerinde ilk deneysel çalışmalar 1857 yılında A. Domour yapmış olduğu zeolitlerin su atma tersinirliğinin incelenmesi ve 1858 yılında E. Erchorn'un gerçekleştirdiği iyon değişim özelliklerinin incelenmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Yapılan araştırmalar sonucunda, iyon değişim özelliği gösteren bütün aluminosilikatlar zeolit olarak tanımlanmıştır. Bu yanlış tanımlama X-ışınları kırınımı, IR absorpsiyonu, NMR, ESR gibi analiz yöntemlerinin gelişmesiyle birlikte kristal yapılarının belirlenmesine kadar sürmüştür.

İçinde tersinir iyon değişimine ve dehidrasyona izin veren alkali ve/veya toprak alkali kationlarla, su moleküllerinin bulunduğu gözenekleri barındıran, üç boyutlu ağ örgüsüne sahip aminosilikatlar, zeolit olarak tanımlanır. Fiziksel olarak kanallı ve

poroz yapısında su moleküllerini ve değişebilir katyonları barındırır. Oksijen, alüminyum ve silisyumdan oluşan kristal yapının en küçük yapı birimi $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ve $[\text{AlO}_4]^{3-}$ dörtyüzlüdür [77].

Zeolitler, gazların ve sıvıların adsorpsiyonu, iyon değiştirme ve reaksiyonları katalizleme özelliklerinden dolayı endüstri alanında oldukça etkin şekilde kullanılmaktadır. Endüstriyel alanda kullanılmakta olan zeolitlerin, volkanik kayaların kovuklarında sınırlı miktarda bulunması, bilim adamlarının yapay zeolit üretme metotlarını bulmaya yöneltmiştir.

2.6.1. Zeolit fiziksel ve kimyasal özellikleri

Genel olarak hücre formülü; $\text{M}_{n/x}^+[(\text{AlO}_2)_x (\text{SiO}_2)_y]_z \text{H}_2\text{O}$ Zeolitlerin genel kimyasal formülü “ $\text{M}_x \text{D}_y [\text{Al}_x + 2y \text{Si}_n - (x+2y)\text{O}_{2n}].m\text{H}_2\text{O}$ ” şekilde verilebilir.

- M: Na, K veya diğer (+1) değerlikli katyonlar,
- D: Mg, Ca, Si, Ba ve diğer (+2) değerlikli katyonlar olarak verilmiştir.

M (+1) katyonları Alüminyum iyonlarının iskelet yapısına birleşimi dengeler. Diğer metal katyonları alüminaslikat iskeletinde fazla anyonikleri nötralize eder. y/x oranının değeri zeolit tipine göre değişim gösterir [77].

Tablo 2.7. Zeolit kimyasal yapısı

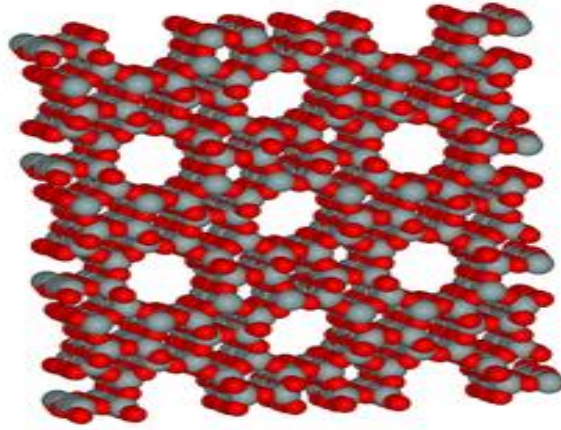
Kimyasal Yapısı	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	H ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	Ti	Ag	N	B (ppm)
%	71.29	13,55	1,15	3,50	5,90	1,96	0,70	0,60	0,02	0,04	Yok	30

Silisyum ile en kolay yer değiştiren element alüminyumdur. Si/Al oranına göre zeolitler 3 gruba ayrılır:

1. Si/Al oranı 5'ten küçük olanlar,
2. Si/Al oranı 5-10 arası olanlar,
3. Si/Al oranı 10'dan büyük olanlar.

Zeolitlerin kristal yapıları SiO_4 ve AlO_4 dörtyüzlülerinden oluşmaktadır; ortada Si^{+4} veya Al^{+3} iyonu, köşelerde ise oksijen iyonları bulunur. Oksijen iyonu -2, silisyum iyonu +4 ve alüminyum iyonu +3 değerliğe sahip olduğundan, silika dörtyüzlüsü ele alındığında silisyum iyonu etrafındaki oksijen iyonlarından ancak -4 değerliğini karşılar [77].

Bu durumda her oksijen iyonunun -1 değerliği kalacağından başka bir silisyum iyonuyla birleşebilir. Birleşme neticesinde zeolit, içinde kanallar bulunan bal peteği veya kafes görünümlü yapıdadır (Şekil 2.5.). Alümina dörtyüzlüsü ele alındığında ise elektrik yükünün dengelenmesi ve kristal yapının oluşması için fazlalık bir artı yüke ihtiyaç vardır [78].

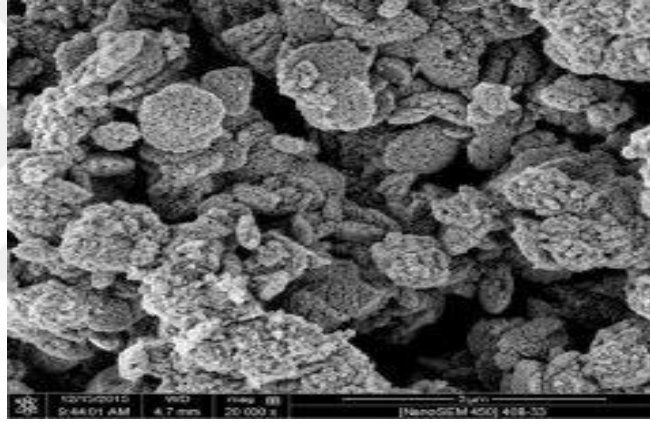


Şekil 2.5. Zeolitin morfolojik kafes yapısının görüntüsü.

Zeolitlerde çeşitli tabakaların bağlanmaları onların yapılarında pencere denilen gözenekleri meydana getirdiği gibi kanallar sisteminin de oluşmasına sebep olabilir. Bu boşluk sistemleri bir boyutta olabildiği gibi iki veya üç farklı boyutta da olabilir. Zeolitler, büyük oranda boşluk ve kanal içermekte olup bu boşluk ve kanallarda su molekülleri bulundurulur. Bu su moleküllerinin, hem katyonlara hem de silikat yapısına sıkı bağlı olduğu zeolitlerde, kristal yapısında herhangi bir değişme olmaksızın, su kaybı yüksek sıcaklıklarda gerçekleşirken, büyük boşluklu bazı zeolitlerde yüzeye tutunan su, düşük sıcaklıklarda zeoliti terk eder. Dehidrasyon adı verilen bu işlem sonucunda zeolitin kristal yapısı bir, iki ve üç boyutlu kanallara ve çok geniş bir yüzey alanına sahip olur. Bu çalışmada zeolitin heterojen katalizlenmiş reaksiyonlara yatkınlığı özelliği kullanılmıştır [78].

Heterojen katalizlenmiş bir reaksiyonda şekil olarak katalizörün seçiciliği gözenek büyüklüğüne veya gözenek yapısına bağlıdır. Katalizörün yapısı ne olursa olsun şekil seçici katalizörde gerekli olan, katalizör gözeneklerinde bulunan aktif bölgelerde reaksiyonun gerçekleşmesidir.

Doğal zeolitlerin küçük gözenek boyulu dağılımlarına sahip olmaları onları katalitik reaksiyonlar için uygun yapar. Zeolitteki kanallardan geçebilecek büyüklükteki su (H_2O), amonyak (NH_3), civa buharı (Hg) vb. moleküller, susuzlaşmış kanal ve gözenek yüzeylerinde tutunur. Kanalları geçemeyecek büyüklükte çapa sahip moleküller ise zeolite giremezler. Bu sistem, kendi açıklıklarından daha küçük olan moleküllerin geçişini sağlamakta olup, literatürde “moleküler elek” adını almıştır [79].



Şekil 2.6. Elektron mikroskobu ile çekilmiş mikro boyutta zeolite görüntüsü

Zeolitin temel yapısı olan dörtyüzlülerdeki oksijenle bağ yapan merkezdeki Si^{4+} iyonunun yerine üç bağ yapabilen Al^{3+} iyonu almasıyla kristal yapıda negatif yük fazlası oluşmaktadır. Bu negatif yükün Na, Ca ve K gibi pozitif yüklü alkali ya da toprak alkali iyonlar tarafından dengelenmesi gerekmektedir. Tam dengeli bir yapıda silisyumun yerini alüminyum, en fazla 1/1 oranında alabilir. Bu yapının diğer en önemli özelliği, büyük oranda boşluk ve kanal içermesi; bu boşluk ve kanallarda yer alan suyu yüksek sıcaklıklarda yapı bozulmadan kaybedebilmesidir. Bu nedenlerle adsorbsiyon, iyon değişimi ve dehidrasyon uygulamalarında başarıyla kullanılır [80].



Şekil 2.7. Doğal Zeolitın maden cevheri ve değişik tane boyutlu ürünleri

Bu çalışmada zeolitın katalitik reaksiyonlara yatkınlığı özelliği kullanılmıştır. Katalitik reaksiyonlar, genellikle kristalin katalizörlerinin boşlukları içerisinde gerçekleşir. Bu nedenle katalizör olarak kullanılacak malzemenin gözenek boyutları reaksiyona girecek malzemelerin içeri girebileceği büyüklükte olmalıdır. Doğal zeolitlerin küçük gözenek boyu dağılımları onları katalitik reaksiyonlar için uygun yapmaktadır [80].

2.6.2. Ülkemizde zeolit üretimi

Değişik ülkelerde 1960'lı yıllardan sonra ticari olarak üretilip pazarlanmaya başlayan zeolitler, ülkemizde ilk defa 70'li yıllarda ticari bir ürün ve endüstriyel hammadde olarak görülmeye başlanmıştır. Belirlenen doğal zeolit minerali sayısı 40 olarak bildirilmiştir. Bunların içinde en bilinenleri; analsim, eriyonit, ferrierite, filipsittir heulandite, mordenit, stilbit ve şabazit [81].

1970'li yıllardan itibaren yapılan çalışmalar ile ülkemizde, özellikle Batı Anadolu ve Trakya'da geniş yayımlı çeşitli zeolit oluşumları ortaya konmuştur. Doğal zeolitler açısından ülkemizin yaklaşık 50 milyar tonluk bir rezerve sahip olduğu, önemli bir kısmının klinoptilolit cevherinden oluştuğu bildirilmektedir [82]. Ülkemizin özellikle batı ve kuzeybatı bölgelerindeki volkano-sedimanter serilerin piroklastik kayalarında zeolitleşme yaygındır. Bigadiç rezervleri buna en iyi örneklerden biridir; diğerleri de Ankara Polatlı Mülk Oğlakçı bölgesi, Şaphane, Gediz, Emet ve Gördes yöreleridir [83].

Maden Tetkik Arama Enstitüsü'nün hazırladığı haritaya göre zeolit, özellikle Balıkesir'in Bigadiç ve Manisa'nın Gördes ilçelerinde bolca bulunuyor. Türkiye'de doğal zeolit rezervi 50 milyar ton civarındadır. Türkiye'de kısıtlı ölçülerde değişik kullanım amaçlı olarak zeolit madenciliği yapılmaktadır [84].



Şekil 2.8. Türkiye'nin zeolit haritası -Maden Teknik Arama

Türkiye zeolit yatakları üzerine ilk araştırmalar 1971 yılında başlatılmıştır. Zeolit üretimi, ham maddenin çıkarılıp sadece kırma, kurutma ve eleme işlemlerinden oluşmaktadır. Zeolitler, kimyasal bir proses gerektirmeden sadece basit birkaç fiziksel proses sonrasında satışa sunulabilir. Batı Anadolu Bölgesini kapsayan bu çalışmalarda sedimanter orijinli analsim ve klinoptilolit yatakları saptanmıştır [84].

Tablo 2.8. Türkiye'de bilinen zeolit yatakları ve yatağın ana zeolit minerali.

Çıkarıldığı yerler	Zeolite türleri
Polatlı, Mülk Oğlakçı(Ankara)	Analsim
Bigadiç, Osmancı, Kıyastepe ve Kadıköy (Balıkesir)	Klinoptilolit
Şaphane (Kütahya)	Klinoptilolit
Hisarcık (Gediz)	Klinoptilolit ve analsim
Yukarı Yoncağağaç (Emet)	Klinoptilolit
Gördes, Urla, Kırkağaç ve Yağmurlu (Manisa)	Klinoptilolit
Kapadokya	Eriyonit/Şabazit/klinoptilolit/Mordenit

Günümüzde endüstriyel kullanımının önemli ölçüde artması bilim adamlarını yapay zeolit üretime üzerine çalışmaya itmiştir. 1948 yılında Union Carbide Corporation tarafından başlatılan çalışmalarla olumlu sonuçlar alınmış ve doğal zeolitlerden çok daha iyi özelliklere sahip ilk yapay zeolit kristali (Linda A) üretilmiştir. Günümüze kadar 150'nin üzerinde yapay zeolit çeşidi sentezlenmiştir.

2.6.3. Zeolit kullanım alanları

Ticari olarak kullanıldığı bilinen beş çeşit zeolit belirlenmiştir. Bunlar: Klinoptilolit, kabazit, mordenit, erionit ve filipsittir. Doğal zeolitler dünyanın birçok yerinde kaya formunda mineraller şeklinde bulunur ve Türkiye de oldukça geniş rezervlerle önemli bir konuma sahiptir. Doğal zeolitler, amonyuma (NH_4^+), ağır metal iyonlarına (Cu^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2} vb.), radyoaktif iyonlara (Sr^{+2} , Cs^+) karşı gösterdikleri özel seçicilik, asit ortamlardaki yüksek stabilite, moleküler elek özellikleri ve birim maliyetlerindeki ucuzluk (1/4 oranında) gibi nedenlerle sentetik zeolitleri gerektirmeyen proseslerde başarılı şekilde kullanılmaktadırlar [84,85].

Zeolitlerin bilimsel çalışmalar ve ticari uygulamalarda kullanımı giderek artmıştır. Uygulamaya ve pazar geliştirmeye yönelik çalışmalarda doğal zeolit iyi araştırılmış, yeterli miktarlarda ve aynı özelliği taşıyan bir kaynaktan alınması çok önemlidir. Aynı mineral adını taşıyan zeolit kimyasal açıdan iyi karakterize edilmez ise uygulama alanında sorunlara neden olabilmektedir. Son yıllarda endüstriyel hammadde olarak kullanım alanları artmaktadır [86,87].

- Tarım ve Hayvancılık
- Madencilik ve Metalürji
- Kirlilik Kontrolü
- Enerji
- Tıbbi uygulamalar

2.7. Litaratür Taraması

Yüksek oksitleyici özellikteki radikal türlerin oluşumunu içeren ileri oksidasyon süreçleri (İOP), farklı çevresel matrislerdeki inatçı organik kirleticileri elimine etme potansiyellerinden dolayı büyük ilgi görmektedir. En çok araştırılan İOP türü arasında Fenton reaksiyonu bulunur. Hidrojen peroksit varlığında, hidroksil radikalleri ($\text{OH}^\bullet$), Fe (II) / Fe (III) 'ün katalitik reaksiyon yoluyla üretilir. Fenton benzeri reaksiyonların katalizörü olarak killer ve demir-oksit minerallerinin kullanımı, toprakların, yeraltı sularının, çöktürülen ve endüstriyel atık suların arıtılması için umut verici bir alternatiftir. Kil minerallerinin ve demir oksitlerin düşük maliyetli, zengin ve çevre dostu yapısı avantajdır. Ek olarak, heterojen katalitik işlemlerinde nanoparçacıkların eklenmesi, katalitik verimlilikte kayda değer gelişmeler sağlamıştır. Bu çalışmada kil ve demir oksit uygulaması incelenmiştir. Fenton benzeri reaksiyonlarda destek maddeleri veya aktif katalizörler olarak mineraller ve nanokatalit katkılarının neler olduğuna bakılmıştır. Aynı zamanda, Fenton benzeri reaksiyonların katalizörleri gibi oksitleme yapan demirle kaplanmış alümina nanoparçacıkların potansiyel kullanımını da değerlendirilmiştir [88].

Yeni bir heterojen foto-Fenton plakalı katalizör, doğal Tunus kili yüzeyine demir türlerinin sabitlenmesi ile hazırlanmıştır. Bu yapılandırılmış katalizörün aktivitesi, fenolün UV altında bozunmasında denenmiştir. İki farklı dalga boyunda ışınlatma yapılmıştır (245 nm, 365 nm). Sulu çözeltiden, fenol giderme oranının, karanlık Fenton koşullarında bile demir yüklü plaka katalizör varlığında her zaman arttığı görülmüş ve hem 254 nm hem de 365 nm UV radyasyonu için hazırlanan katalitik sistemin verimli olduğu anlaşılmıştır. Yapılan HPLC analizi, bir fenol giderme mekanizmasının organik bileşiğin neredeyse tamamen mineralizasyonunu sağladığını doğrulamıştır. Fe-plaka katalizörü varlığında farklı reaksiyon sıcaklıklarında gerçekleştirilen deneylerde açığa çıkan 48.7 kJ / mol'lük bir aktivasyon enerjisi hesaplanmış ve katalitik aktiviteye bakıldığında, aynı Fe plakasını tekrar kullanarak beş ardışık reaksiyon döngüsünden sonra neredeyse değişmeden kaldığı görülmüştür. TEM-EDX analizi ile doğrulanan bu yeni plaka katalizatörün kararlılığı, heterojen katalizörü olarak kullanılabilirliği için umut vaat ettiğini göstermiştir [89].

Bu çalışma, tabakalı ve gözenekli alüminosilikatların ve tabakalı çift hidroksitlerin Fenton reaksiyonu için katalizörler olarak kullanılabilirliğine odaklanmıştır. Bu incelemenin genelinde görülmüştürki H_2O_2 'den üretilen hidroksil radikali ve başlamasına yol açtığı müteakip denklemlerdeki bileşikler reaktivitesi son derece agresif türlerdir. Çözünmeyen katıların heterojen olarak kullanılmasının avantajlarının kanıtlanmasından sonra çözülebilir demir tuzlarının yerini bu katalizör türleri almıştır. İdeal bir Fenton katalizi için katalizörün istenilen ve sahip olması gereken özelliklerinin ve malzemelerin verimliliği sıralanırken dikkate alınması gereken parametrelerin neler olması gerektiğini tartışılmıştır. Heterojen katalizörler olarak katmanlı ve gözenekli alüminosilikatlar kullanılmış ve bu malzemelerin katalizör olarak kullanımında avantaj ve faydalarının ne kadar önemli olduğuna ışık tutulmuştur. Her bir katı türün katalitik verileri sunarken, eksik veriler üzerinde özellikle durulur. Malzemelerin verimliliğini ve performansını açıklığa kavuşturmak için bu faydalı olacaktır. Mevcut durumun açığa kavuşturulması için test edilen katalizörün etkinliği ve göreceli performansı hakkında sağlam sonuçlar ortaya koyulması gerektiği vurgulanmıştır [90].

Azo boya Portakal II içeren boya çözeltisinde renk giderimi için foto-Fenton ile heterojen katalizör olarak kullanılabilme yeteneğini değerlendirmek amacıyla bir ferrik smektit kil materyali sentezlenmiş ve ayrıca ilk kez Al_2O_3 sütunlarında kullanılmıştır. UV ışınlamasının katalizörün aktivitesini arttırdığı görülmüştür. Heterojen foto-Fenton işlemi 0.5 g/L katalizör yüklemesi ve hidrojen peroksit konsantrasyonu 13.5 mM'de mükemmel katalizör stabilitesi ile birlikte kayda değer bir renk giderimi elde edilmiştir. Tepki yüzeyi metodolojisine dayalı olarak tasarlanan merkezi kompozit tasarım, başlangıç pH'sı, katalizör yüklemesi ve renk giderme etkinliği üzerine hidrojen peroksit konsantrasyonu gibi çeşitli çalışma parametrelerinin etkilerini değerlendirmek için denenmiştir. Ayrıca, ana ara ürünler ayrılmış ve gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (GC-MS) kullanılarak tanımlanmıştır. Buna göre olası bir bozulma yolu önerilmiştir. Akut toksisite deneyleri *Daphnia magna* immobilizasyon hızı 150 dakikalık reaksiyon sırasında sürekli olarak düşerek çıkış suyunun sıralı biyolojik arıtma için uygun olduğu görülmüştür [91].

Mükemmel özellikleri nedeniyle, sütunlu killeri (PILC'ler) özellikle katalizde olmak üzere çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada, heterojen foto-Fenton benzeri gelişmiş oksidasyonda kullanımları atık su arıtımı için, model / sentetik atık sular veya gerçek atıksu kullanılarak incelenmiştir. Işık kaynağının ve gücün dalga boyu, başlangıç H_2O_2 veya ana bileşik konsantrasyonu, katalizör miktarı, pH ve sıcaklık gibi belirli ana çalışma koşullarının süreç performansı üzerindeki etkisine bakılmıştır. Kullanılan katalizör tipine ve sentezlenme koşullarına (örn. termal artış veya asit muamelesi) vurgu yapılmaktadır. Dikkate alınması gereken birkaç önemli durum, ayrıca detaylı olarak tartışılmıştır. Özellikle katalizör stabilitesi, sürekli akışlı sabit yataklı reaktörlerin kullanımı, oksidan katılma modu, çevresel etki / biyolojik süreçlere entegrasyon ve UV yerine sadece görünür ışık kullanma olasılığı konuları üzerinde durulmuş ve sonrasında, bildirilen bazı basit mekanik çalışmalar ve modelleme çalışmaları özetlenmiştir [92].

Başka bir çalışmada, Demir ve TiO_2 'nin immobilizasyonu ile yeni yapılandırılmış TiO_2 -Fe plakalı katalizör doğal kil tabaka üzerine hazırlanmıştır. Oluşturulan bu katalitik sistemin çok çeşitli çalışma koşulları altında atıksularda etkin mineralizasyon sağladığı görülmüştür. Malakit yeşil ve kırmızı kongo sulu çözeltilerinde, UVA ışınlaması ve birkaç oksidan karışımı (H_2O_2 veya / ve $K_2S_2O_8$) eşliğinde bu katalizörün mineralizasyon işleminde oldukça etkili olduğu bulunmuştur. Bu katalizörün etkinliği foto-katalitik ve foto-Fenton arasındaki sinerjik aktivitelerinde çok bağlıdır. Az miktarda $K_2S_2O_8$ varlığında ve geniş bir pH aralığında aktif olduğu görülmüştür [93].

Asetonik ortamdaki $FeCl_3$ 'ün Na-Bentonitin yapısı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Uygulama öncesi ve sonrası bentonitin yapısını tanımlamak için X-ışını kırınımı (XRD), Fe Mossbauer spektroskopisi, X-ışını floresan spektroskopisi ve kızılötesi spektroskopisi kullanılmıştır. Fe^{+3} kaynağı olarak $FeCl_3$ kullanılan bu örnek uygulamada XRD kullanılarak bazal aralıkta bir artış bulunmuş ve aynı zamanda, manyetik olarak bölünmüş yeni bir bileşen olan montmorillonitenin düşük sıcaklıklardaki katman bölgelerinde Fe^{+3} bünyesine aldığı Mossbauer spektroskopisinde görülmüştür. Bu sonuçlar göstermiştir ki asetonik $FeCl_3$ çözeltisi ile muamele, Fe'nin montmorillonite tutunmasında etkili bir yöntemdir. Anhidrit ile

aldehitlerin (benzaldehyd ve 4-OH-benzaldehit) asilasyonundaki katalizörler içinde Lewis asetik asidi ile muamele edilen numunelerin etkili olduğu kanıtlanmıştır [94].

Bu çalışmada destekleyici olarak doğal Tunus kili kullanılarak bir ZnO-TiO₂ / kil fotokatalizör hazırlanmış ve UV-A varlığında sulu çözeltilerdeki metil yeşilin fotokatalitik bozunmasındaki aktiviteleri analiz edilmiştir. Başlangıç için modifiye edilmiş sol-jel metotunu takiben, bir metal organik kimyasal buhar biriktirme yöntemi kullanılarak (MOCVD) Ti(OPri)₄'ü doğal [Na⁺-kil] üzerine depolayarak bu fotokatalizör sentezlenmiştir. Numune daha sonra, elektronik mikroskobu (SEM) ile taranarak, yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HRTEM), N₂ adsorpsiyonu, X ışını kırınımı (XRD) ve sıfır noktası yükünün (pHZPC) belirlenmesi için titrasyon yöntem ve cihazlar kullanılarak karakterize edilmiştir. Etkinlik testleri göstermiştir ki ZnO-TiO₂/kil için fotodegradasyon verimliliği TiO₂ / kil katalizöründen daha yüksektir, ZnO'nun destekleyici etkisi açıkça görülmektedir. pH, katalizör dozu, ilk boya konsantrasyonu gibi operasyonel parametrelerin etkisi, UV ışınlama yoğunluğu ve farklı oksidanların varlığının etkisi ayrıca değerlendirilmiştir. ZnO-TiO₂ /kil katalizörü varlığında 30 dakikalık hafif ışınlama ile neredeyse tamamen mineralizasyon elde edilmiştir [95].

Heterojen Fenton reaksiyonu, homojen reaksiyonlara kıyasla geniş pH aralığı altında inatçı organik kirleticilerin daha yüksek giderim verimine sahip olan ileri oksidasyon proseslerinden biridir. Geleneksel olarak, demir oksitler verimli olması, kolay ayrılması ve düşük maliyeti nedeniyle Fenton oksidasyon sistemi için heterojen katalizörler olarak kullanılır. Bu çalışma göstermiştir ki, demir oksit içindeki demirin diğer geçiş metalleri ile değiştirilmesi yoluyla demir oksidin özelliklerini iyileştirerek kirleticileri parçalamada daha yüksek performans sağlanmaktadır. Birçok çalışma, iki olası mekanizmaya dayanarak bu yer değiştirme işleminden performansın arttığını bildirmiştir. Birincisi, hidroksil radikal üretim döngüsünde redoks çiftleri ve ihal aktif iyon çiftlerinin konjugasyonudur. İkincisi, ayarlamalar yoluyla katalizör yüzeyinde aktif yerler olarak eşit olmayan yük değişimleri için oksijen boşluklarının oluşturulmasıdır. Bu katalizör sınıfının çeşitli inatçı atık suların Fenton oksidasyon sistemi ile arıtılmasında etkili bir şekilde çalışması beklenmektedir. Devamında,

üretile katalizörün stabilitesinin, geçiş metallerinin alıcı ortam üzerine olumsuz etkilerini önlemesi için çeşitli deney koşulları altında incelenmesi gerekmektedir [96].

Heterojen süreçlerde bentonit minerali ile yapılmış bu çalışmada, bentonit demir ve alüminyum ile yüklenerek oluşturulmuş katalizör foto-Fenton prosesinde kullanılarak Azokarmin B boyasında renk gideriminde denenmiştir. UV elde etme maliyetlerinin yüksek olması nedeniyle bu çalışmada güneş ışığı kullanılmasına rağmen, 0.6 g/l katalizör, 80 mg/l boya konsantrasyonu ve 20 mmol H₂O₂ ilavesi ile %99.3 renk ve %73.9 TOK giderimi gerçekleşmiştir [97].

Bu deneysel çalışmada, MoS₂ yarı iletkeni ve bentonit ile sentezlenen katalizör, Metil Turuncu boyasının renk gideriminde verimini görmek için heterojen proses oluşturulmuştur. Asidik ortamda 45 ° C'de sentezlenen katalizör 4:1/MoS₂:Bentonit oranı ile oluşturulan proste, 0.1 g katalizör, 20 mg/L boya konsantrasyonunu %88 oranında gidermiştir. Ayrıca optimum koşulların 20 ° C ve pH'nın 2 olduğu tespit edilmiştir [98].

Bentonit demir yüklemesi yapılarak sentezlenen jel boncuklarla yapılan çalışmada oluşturulmuş foto-Fenton prosesleri ile, atıksularda bulunan E.Coli Bakterisi giderimi denenmiş, %100 dezenfeksiyon sağlanmıştır. Sentezlenen jel boncuklarının reaksiyon sonrası tekrar Fenton prosesi verimi verdiği tespit edilmiştir [99].

Bu incelemede, reaktif azo boya çözeltisinin heterojen foto-Fenton oksidasyonunu, quartz reaktörde ve yapay UV-A ışık kaynağı kullanarak çalışılmıştır. Heterojen kataliz olarak demir yüklü zeolit kullanılmıştır. Sıcaklık, pH, H₂O₂ dozu, katalizör miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu ve ışık şiddeti parametrelerinin renk giderim verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Optimum parametreler; sıcaklık 35 °C, pH çözeltinin kendi pH'ı 5.2, 15 mmol H₂O₂ , 1 g/L katalizör miktarı bulunmuştur. Katalizörün kararlılığı ve tekrar kullanılabilirliği test edilmiştir. Toplam organik karbon değerleri ve renk giderim analiz sonuçları, mineralizasyon ve homojen foto-Fenton prosesleri ile karşılaştırılmıştır [100].

BÖLÜM 3. MATERYAL ve METOD

3.1. Deneysel Çalışma

Bu çalışmada, geleneksel renk giderim metotlarına, alternatif ve/veya yardımcı olarak kullanılabilecek ileri oksidasyon proseslerinden olan heterojen foto-Fenton prosesi, temel proses olarak kullanılmıştır. Heterojen proseste fotokatalizör olarak Gördes/Manisa yöresinden elde edilen zeolit minerali kesilerek kayaç plakalar halinde kullanılmıştır. Zeolit mineralinin plaka olarak kullanımı, tekrardan kullanıma hazır hale getirilmesi açısından hız ve kolaylık avantajı sağlamaktadır.

Tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan ticari Reaktif Red (RR-180) boyar maddesinin safsu ile hazırlanmış boya çözeltisinde Fe^{+3} yüklenerek modifiye edilmiş kayaç zeolit (Fe^{+3} - Z), H_2O_2 ve UVA varlığında fotokatalitik oksidasyon prosesiyle renk giderim verimi çalışılmıştır. Daha önce yapılan çalışmalarda [100,101] belirlenen optimum pH, sıcaklık ve konsantrasyon parametrelerinde çalışılmıştır.

3.1.1. Katalizörün kullanıma hazır hale getirilmesi

Doğal kaynağından kayaç yapılar olarak elde edilen zeolit mineralleri, mermer testeresi ile pyrex reaktör içine girebilecek şekilde yaklaşık $17 \times 17 \times 5$ mm boyutlarında kestirilip Fe^{+3} yükleme işlemi için hazır hale getirilmiştir. Ortalama ağırlıkları belirlenen zeolit plakalar $FeCl_3$ ile yükleme işlemi için literatürde yer alan yöntemler ile modifiye edilmiştir [102,103]. Fe^{+3} yükleme işlemi öncesi yükleme verimini olumsuz etkileyebilecek fiziksel kirlilikleri uzaklaştırmak amaçlı zeolit plakalar önce saf su ile sonra aseton ile 30 dk yıkanıp ardından 1 saat $120^\circ C$ etüvde kurutulmuştur.

3.1.2. Katalizöre Fe⁺³ yükleme işlemi

Fe⁺³ yükleme işlemi için 1/10=FeCl₃/zeolit oranlarında 400 mL'lik beherde 100 mL'lik aseton çözeltisinde [105] FeCl₃.6H₂O kimyasal stok maddesinden tartılarak Fe⁺³ yükleme çözeltisi hazırlanmıştır. Her bir yüklemede 3 adet zeolit plaka bu çözelti ortamına konularak çalkalayıcıda 1 saat çalkalanmış ve 120 °C'de 30 dk kurutulmuştur. Bu işlem peş peşe 3 kez tekrarlanarak, kurutma sonrası zeolitler alüminyum folyoya sarılarak dondurucuda kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem sonunda zeolitler foto-Fenton reaksiyonu için hazır hale getirilmiştir [89,94,103].

Hazırlanan zeolit plaka katalizörler üzerine Fe⁺³ yüklendikten sonraki görsel sonuçlar Şekil 3.1.'de verilmiştir. Her yükleme işleminde zeolit üzerine yüklenen demir miktarının arttığı gözlede açıkça görülmektedir.



Kesilmiş ham zeolit



Bir kez Fe⁺³ yüklemesi yapılmış zeolit



Üç kez Fe⁺³ yüklemesi yapılmış zeolit

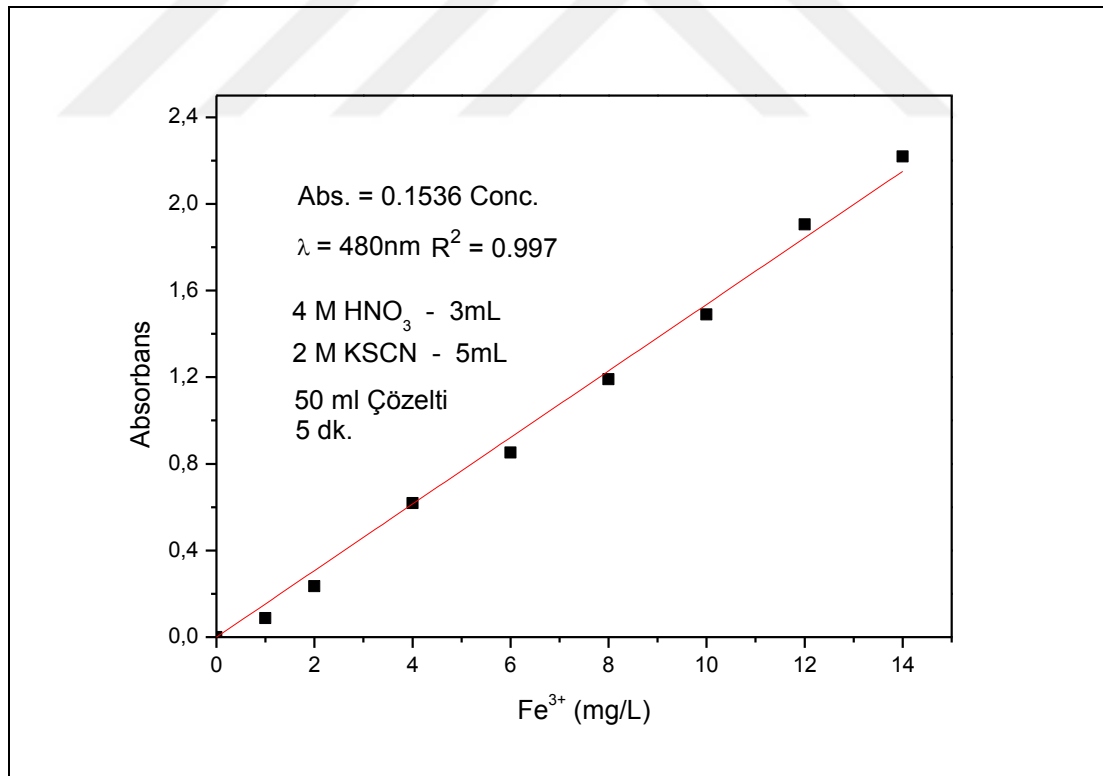
Şekil 3.1. Ham ve Fe⁺³ yüklemesi yapılmış zeolitler.

3.1.3. Fe³⁺ analiz yöntemleri

Zeolit üzerine yüklenen Fe³⁺ miktarları iki farklı analiz yöntemi denenmiştir. Düşük konsantrasyonlar için Potasyum Tiyosiyanat (KSCN) ve daha yüksek konsantrasyonlar için Sülfö Salisilik Asit (SSA) yöntemi kullanılmıştır.

3.1.3.1. Potasyum tiyosiyanat (KSCN) analiz yöntemi

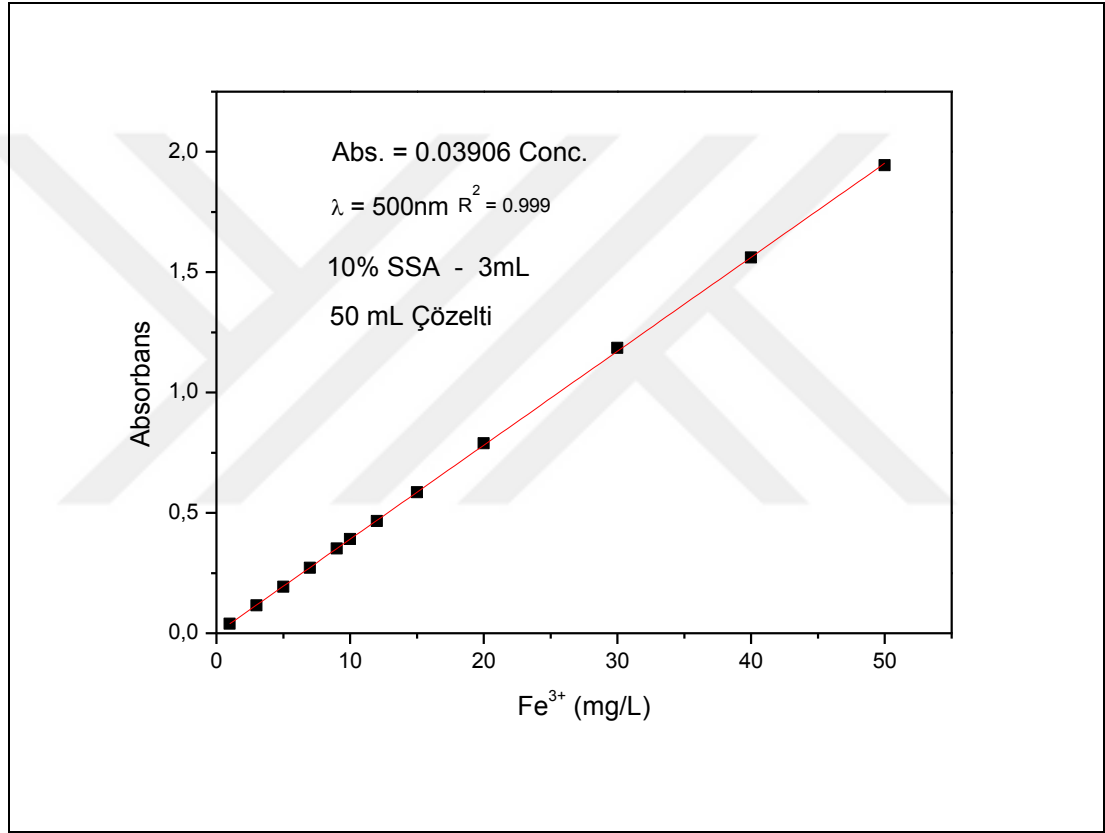
Bu analiz yöntemi Fe³⁺ iyonunun Potasyum Tiyosiyanat ile verdiği reaksiyon prensibine dayanmaktadır ve reaksiyonun gelişimi fotometrik prensip ile izlenmiştir. Reaksiyonda 4M HNO₃ (Nitrik Asit) çözeltisi (3 mL) ve 2M KSCN çözeltisi (5 mL) kullanılarak 50 mL'lik hacimlerde çalışılmıştır. Oluşan renk yoğunluğu spektrofotometrede 480 nm dalga boyunda ölçülmüştür. 5 dakika içerisinde ölçülen absorbans değerleri ile oluşturulan kalibrasyon grafiği Şekil 3.2.'de verilmiştir.



Şekil 3.2. KSCN yöntemi ile Fe³⁺ analizi konsantrasyon absorbans grafiği.

3.1.3.2. Sülfo salisilik asit (SSA) analiz yöntemi

Bu analiz yöntemi Fe^{+3} iyonunun Sülfo Salisilik Asit (SSA) ile verdiği reaksiyon prensibine dayanmaktadır ve reaksiyonun gelişimi fotometrik prensip ile izlenmiştir. Reaksiyonda 3 mL %10 SSA kullanılarak 50 mL'lik hacimlerde çalışılmıştır. Oluşan renk yoğunluğu spektrofotometrede 500 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Ölçülen absorbans değerleri ile oluşturulan kalibrasyon grafiği Şekil 3.3.'te verilmiştir.



Şekil 3.3. SSA yöntemi ile Fe^{+3} analizi konsantrasyon absorbans grafiği.

Fe⁺³ analizi için kullanılan her iki yöntemde, yükleme işlemi sonrası çözeltide kalan Fe⁺³ miktarının bulunmasına dayalıdır ve kullanılan formül (3.1) deki gibidir.

$$q_t = \frac{(C_o - C_t) \times V}{M} \quad (3.1)$$

C_o=Fe⁺³'ün başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_t=Yükleme sonrasında çözeltide kalan Fe⁺³ konsantrasyonu (mg/L)

M=Kullanılan zeolit miktarı (mg)

V=Fe⁺³ çözelti hacmi (L)

q_t=Yükleme kapasitesi (mg/g)

3.1.3.3. Fe⁺³ analizi için kullanılan iki metodun karşılaştırılması

Bu iki metod ile yapılan paralel demir analiz sonuçları birbiri ile karşılaştırılmış sonuçlar Tablo 3.1.'de görüldüğü gibi birbirine yakın çıkmıştır. Her iki metodunda kullanılabilir olduğu görülmüştür. SSA metodu ile demir analizi yapmaya devam edilmiştir.

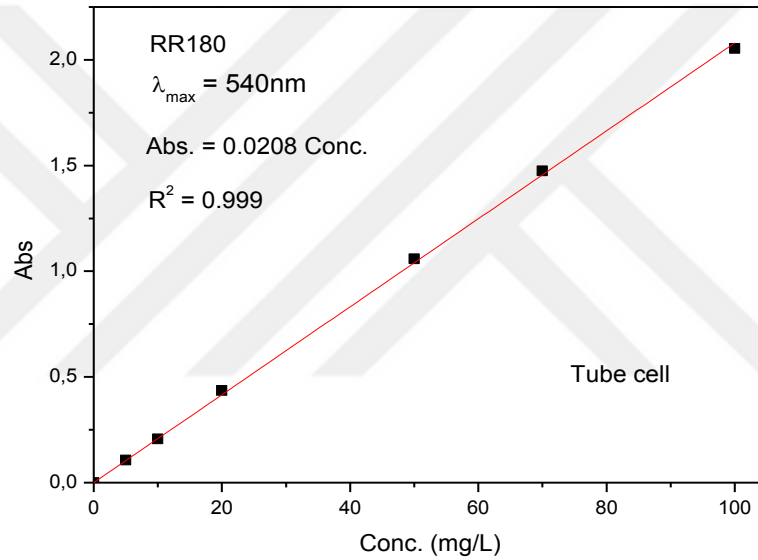
Tablo 3.1. Kullanılan demir analiz metodlarının karşılaştırılması

Yükleme Sayısı	Fe ⁺³ Miktarı /g Zeolite Yüklenen (mg/g)	
	HNO ₃ -KSCN Metodu	SSA Metodu (100 Kat Seyreltme)
1.	2,33	3,92
2.	2,68	2,51
3.	6,30	4,96
4.	5,23	3,92
Toplam	11,30	11,39

3.1.4. Renk Giderim Analiz Yöntemi

Reaktif Red (RR-180) boyasının istenilen konsantrasyonlarda hazırlama işlemi daha önceden hazırlanan 1000 mg/L ana stok çözeltiden ayarlanarak yapılmıştır.

Reaktif Red (RR-180) boyasının sırasıyla, 5, 10, 20, 50, 75 ve 100 mg/l çözelti konsantrasyonları kullanılarak en yüksek absorbans dalga boyu olan 540 nm’de kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır. Konsantrasyon-absorbans grafiği Şekil 3.4.’de gösterilmiştir.



Şekil.3.4. RR180 boyasının konsantrasyon-absorbans grafiği (tubecell)

Reaksiyonlarda ölçülen absorbans değerlerine göre renk giderim verimleri (3.2) formülüne göre hesaplanmıştır:

$$Verim = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3.2)$$

C_0 = Başlangıç boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

C_t = Giderim sonrasında çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

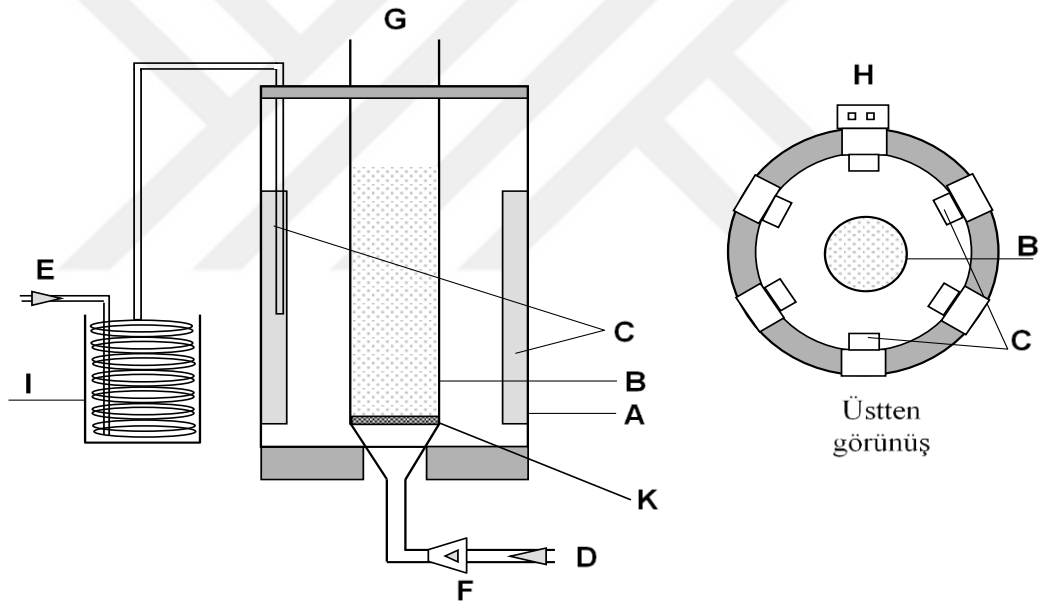
Renk giderimi yapılan tüm heterojen fotokatalitik oksidasyon proseslerde deney süresi boyunca her 15 dakikada bir örnek alıp spektrofotometrede absorbans ölçümü yapılmıştır. Aynı zamanda hem pH, hem de sıcaklık değerleri kayıt edilmiştir.

3.2. Deneylerde Kullanılan Materyaller

Fotokatalitik oksidasyon prosesinde: fotoreaktör, Reaktif Red (RR-180) boya çözeltisi, katalizör (Fe^{+3} /zeolit) ve gerekli olan kimyasal maddeler ile gerekli analitik ölçüm cihazları kullanılmıştır.

3.2.1. Fotoreaktör düzeneği

Deneysel aşamalarda fotokatalitik oksidasyon prosesinin gerçekleştirilmesi için 500mL kapasiteli kesikli tip Pyrex reaktör sistemi kullanılmıştır. UVC ile yapılan çalışmada quartz reaktör kullanılmıştır. Kullanılan reaktörün şematik gösterimi Şekil 3.5.'de verilmiştir.



Şekil 3.4. Heterojen foto-fenton oksidasyon prosesinde kullanılan reaktör sisteminin şematik gösterimi

A: Lamba düzeneği

C: UV Lamba

E: Soğutucuya hava girişi

G: Numune alma noktası

I: Soğutma kabı

B: Pyrex reaktör

D: Hava giriş musluğu

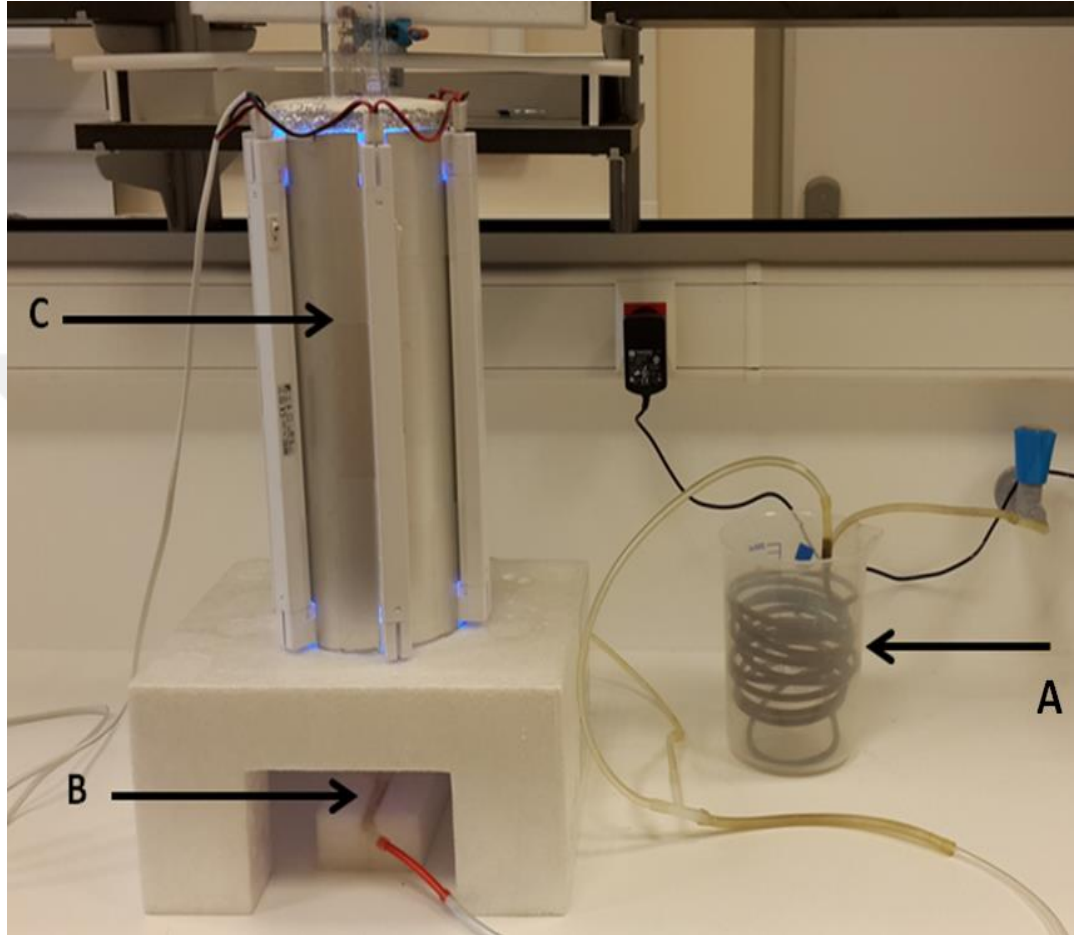
F: Debimetre

H: Açma-Kapama anahtarı

K: Fritz Filtre

Pyrex reaktör 33cm boyunda ve 4.6cm çapındadır. Reaktördeki karışım hava akımı vasıtasıyla sağlanmıştır. Proseste kullanılan UV lamba sistemi pleksi malzemeden

yapılmış silindir şeklinde olup yüksekliği 33.5cm ve çapı 14.3cm'dir. İç yüzeyi alüminyum folyo ile kaplanmıştır ve eşit aralıklarla hegzagonal olarak maksimum 6 UV lambası yerleştirilmesine ve lamba tipinin değiştirilmesine olanak tanımaktadır.

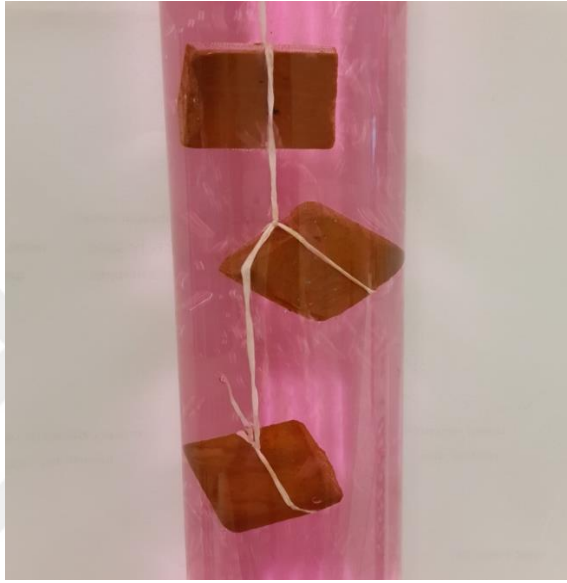


Şekil 3.5. Pyrex Kolon ve UVA Lamba Düzeneği

Şekil 3.6.'da kolon reaktörün, içinde UVA lambaları bulunan silindir içine yerleştirilmiş şekli görünmektedir. A'da kolon içerisine giren havayı soğutmaya yarayan bakır düzeneğin yer almaktadır. B'de ise soğuyan havanın kolon yapı içerisine giriş yaptığı kısım görülmektedir. C'de kullanılan UVA lambalar görülmektedir (Philips TL Pro 8W-840 tipindedir).

Işık kaynağı olarak heterojen foto-Fenton oksidasyon prosesinde yapılan deneyin amacına göre farklı dalga boylarına sahip iki tip UV lamba seti (UV-A ve UV-C) kullanılmıştır. 6 adet 8W'lık bu lambaların hepsinin uzunluğu 21.2 cm ve çapları 15 mm'dir.

Pyrex cam kolon, Şekil 3.6.'te gösterilen hegzagonal biçimde 6 adet UVA lamba bulunan silindir bir haznenin ortasına yerleştirilmiştir. Şekil 3.6.'de görüldüğü gibi Pyrex cam kolon içerisine giderim yapılacak boya çözeltisi doldurulmuş ve Fe^{+3} yüklü zeolit plakalar teflon ipe ile bağlanıp çözelti içerisine sarkıtılmıştır. Teflon ip kullanılarak herhangi bir madde ile kimyasal etkileşimi sonucu ortaya çıkacak etkiler engellenmiştir.



Şekil 3.7. Pyrex cam kolon içerisinde teflon ile bağlanmış Fe^{+3} ile yüklenmiş zeolit plakalar

3.2.2. Katalizör

Deneysel çalışmalarda, Manisa/Gördes bölgesinden alınmış doğal kayaç zeolitler kesme işlemi yapılarak plakalar haline getirildikten sonra demir çözeltisi ile adsorpsiyon prosesine tabi tutularak Fe^{+3} yüklenmiştir. Çalışmamızda, ülkemiz Manisa ili, Gördes ilçe yöresinde çıkartılan zeolit minerali ile çalışılmıştır. Zeolit, Gördes Klinoptilolit türü zeolittir. Açık yeşil renkte olan zeolit, kırılgan olup milimetrik olarak kesilmesi zor olsa da mermer kesme testeresi ile belirli ebatlarda plakalar haline getirilmiştir.

Tablo 3.2. Manisa/Gördes zeoliti kimyasal analizi [105].

Oksitler (Ağırlık %)						
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
73.50	11.6	0.99	3.06	0.70	2.7	0.52

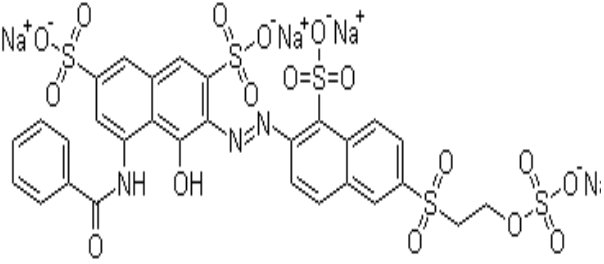
3.2.3. Boyar madde

Deneylerde Remazol Brilliant Red F3B (RR-180) boyar maddesi kullanılmıştır. Boyar maddenin kimyasal ve moleküler formülü Tablo 3.3.'de verilmiştir. Remazol Brilliant Red F3B reaktif azo boyar maddesi olup mono azo tipindedir. Dystar tarafından üretilen boyar madde Türkiye distribütöründen temin edilmiştir.

Ticari ismi: Remazol Brilliant Red

Color index ismi: Reactive Red 180

Tablo 3.3. RR-180 boyasına ait genel özellikler

Molekül açık kimyasal formülü	Molekül formülü	Molekül ağırlığı (g/mol)
	C ₂₉ H ₁₉ N ₃ O ₁₇ S _{5.4} Na	933,76

3.2.4. Kullanılan diğer kimyasal maddeler

Deneysel çalışmalarda aşağıda listesi yer alan diğer kimyasallar kullanılmıştır;

- Acetone / JT Baker
- Hidrojen Peroksit / Fluka
- Iron III Chloride Hexahydrate / Riedel De Haen
- Sülfirik Asit / %97 / Riedel De Haen
- Sodyum Hidroksit / Riedel De Haen
- KSCN / Fluka
- SSA / Merck

3.2.5. Kullanılan laboratuvar ekipmanları

Deneysel çalışmalarda aşağıda listesi yazılı laboratuvar ekipmanları kullanılmıştır;

- Çalkalayıcı- İnkübatör (Heidolph Unimax 1010)
- Deiyonize Su Cihazı (Millipore)
- Etüv (Mikrotest TT104)
- Hassas Terazı (Kern ABJ / 220-4M)
- Karıştırıcı-Isıtıcı (Velp)
- pH Metre (Orion Star A211)
- Spektrofotometre (Hach Lange DR2800)
- TOK Analizörü (Hach Lange IL550)
- UV-vis Spektrofotometre (Hach-Lange DR 5000)
- UV light meter Lutron UVA-365 ve UVC-254

BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu çalışmada, Fe^{+3} yüklü zeolitin katalizör olarak heterojen fotokatalitik oksidasyon prosesinde kullanılması ile Reaktif Red (RR-180) boyar madde çözeltisinde renk giderim verimi incelenmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda belirlenen optimum pH, sıcaklık, H_2O_2 yükü ve boya konsantrasyonu parametrelerinde çalışılmıştır [101,102,103]. Bu deneysel çalışmada; sırasıyla zeolite Fe^{+3} yükleme süreci, sıcak/soğuk kurutmanın Fe^{+3} yükleme verimine etkisi, renk giderim verimi, renk giderim işleminde zeolitlerin tekrar tekrar kullanılabilirliği, farklı iki tekstil boyasında katalizörümüzün renk giderimde etkinliği ve UV-A LED/UV-C türlerlerinde renk giderim verimi çalışılmıştır.

4.1. Zeolit Plakaya Fe^{+3} Yükleme Süreci

4.1.1. Zeolit plakaya yüklenen Fe^{+3} miktarının belirlenmesi

Gram zeolite yüklenen Fe^{+3} miktarı belirlemek için eş zamanlı iki çalışma yapılmıştır. Paralel yapılan bu iki çalışma sonuçları Tablo 4.1.'de görüldüğü gibi birbirine yakın çıkmıştır.

Tablo 4.1. Demir yüklemede eş zamanlı yapılan iki çalışmada elde edilen g zeolite yüklenen Fe^{+3} miktarı (mg/g)

Yükleme Sayısı	g Zeolite Yüklenen mg Fe^{+3} Miktarı (mg/g)	
	1.Grup	2.Grup
1.yükleme	6,00	4,13
2. yükleme	5,74	6,55
3. yükleme	3,87	4,61
Toplam yülenen	15,63	15,29

4.1.2. Kurutma türü ve süresinin Fe^{+3} yükleme verimine etkisinin araştırılması

Zeolit plakalara Fe^{+3} yükleme işleminde, yükleme verimliliğine kurutma türü ve kurutma süresinin etkisini görebilmek için paralel çalışmalar yapılmıştır. Yapılan sıcak-soğuk kurutma ve kurutma süre optimizasyon çalışmasında elde edilen sonuçlar Tablo 4.2.'de ve Tablo 4.3.'de verilmektedir. Sıcak kurutma, etüvde ısıtarak yapılan kurutma işlemidir. Soğuk kurutma, buzdolabında $+4^{\circ}\text{C}$ 'de yapılan kurutma işlemi olarak adlandırılmıştır.

Tablo 4.2. Sıcak- soğuk kurutma ve kurutma süre optimizasyon çalışmasında elde edilen sonuçlar (30 dk).

Kurutma Süresi	g zeolite yüklenen mg Fe^{+3} miktarı (mg/g)	
	sıcak kurutma	soğuk kurutma
Doğal hali	10,22	11,51
1. 30dk	23,23	19,55
2. 30dk	22,61	20,80

Tablo 4 3. Sıcak- soğuk kurutma ve kurutma süre optimizasyon çalışmasında elde edilen sonuçlar (60 dk)

Kurutma Süresi	g zeolite yüklenen Fe^{+3} miktarı (mg/g)	
	sıcak kurutma	soğuk kurutma
Doğal hali	11,67	11,28
1. 60dk	21,67	21,74
2. 60dk	20,66	18,50

Yapılan bu çalışmada sıcak-soğuk kurutma ve kurutma süreleri karşılaştırıldığında benzer değerler elde edilmiştir. Kurutma türünü ve kurutma süresini artırmanın Fe^{+3} yükleme verimine etkisinin olmadığı görülmüştür. Sıcak kurutma ve 30 dk kurutma süresi ile çalışılmaya devam edilmiştir.

4.1.3. Demir yükleme çözeltisi konsantrasyonunun Fe^{+3} yükleme verimine etkisinin araştırılması

“Zeolit plaka miktarı(g) / $FeCl_3$ miktarı(g)” oranı 10/1 ve 20/1 olacak şekilde demir yükleme çözeltisi hazırlanarak Fe^{+3} yükleme verimine bakılmıştır. Çalışma sonunda elde edilen değerler karşılaştırmalı olarak Tablo 4.4.’te verilmiştir. Değerlere baktığımızda sonuçlar oransal olarak birbirine paralellik göstermektedir. Daha kısa sürede daha fazla demir yükleyebilmek için 10/1 oranı ile çalışmaya devam edilmiştir.

Tablo 4.4. Farklı Zeolit plaka miktarı(g) / $FeCl_3$ miktarı(g) oranlarında hazırlanan çözeltilerindeki demir yükleme verimlerinin karşılaştırılması

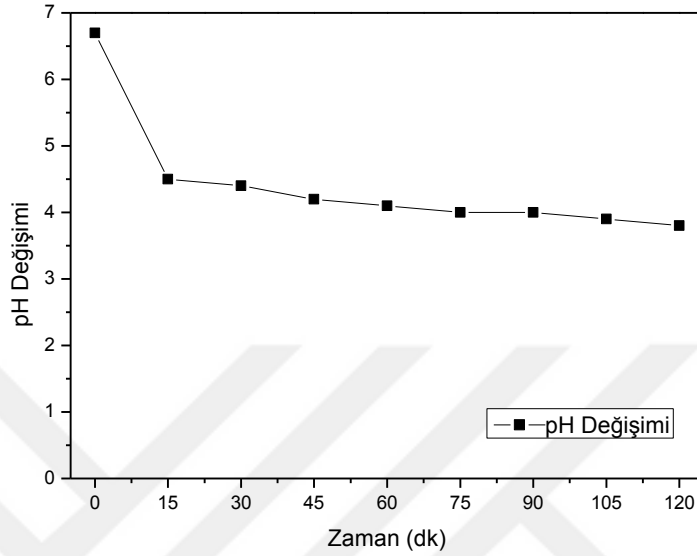
g zeolit yüklenen Fe^{+3} miktarı (mg/g)		
yükleme sayısı	20/1	10/1
1.yükleme	1,35	4,13
2. yükleme	2,82	6,55
3. yükleme	3,17	4,61
toplam	7,35	15,29

4.2. Boya Çözeltisinde Renk Giderim Çalışmaları

Renk giderim çalışmalarında pH değiştirilmemiştir ve çözeltinin doğal pH’ında çalışılmıştır. Çözelti ortalama pH=6 ile başlayıp giderim işleminin sonlarında ortalama pH=3 seviyelerine kadar düşmektedir. Daha önce yapılan deneysel çalışmalardan bu pH aralığının yüksek giderim verimi için uygun olduğu bilinmektedir [101,102,103]. Hidrojen peroksit (H_2O_2) miktarı 15 mmol ve boyar madde çözeltisinin sıcaklık aralığı 35-40 °C dir. Bu deneysel çalışmada renk giderim işleminin bu sıcaklık aralığında başlatılıp devam edilmesi sağlanmıştır. Ayrıca deneysel çalışmalarda 500 ppm lik ana çözeltiden 50 mg/L alınarak 500 ml ye tamamlanarak oluşturulmuş RR-180 (Remazol Brilliant Red F3B) boya çözeltisi kullanılmıştır.

Boya çözeltisinin doğal pH sı 6,7 civarlarındadır. Hidrojen peroksit ilavesi ile ilk 15 dk da hızlı bir şekilde pH 4,5 lara düşmektedir sonrasında ise renk giderim süresince çok fazla değişim göstermeden pH 3,5 seviyelerine kadar inmektedir. Üç farklı

çalışmanın ilk renk giderim işlemi süresince doğal pH değişimlerinin ortalamaları alınarak oluşturulan Şekil 4.1.'de ki grafik elde edilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi giderim sürecinin büyük kısmında çok değişmeyip dar bir aralıkta seyir etmektedir.



Şekil 4.1. Dört farklı çalışmanın ilk renk giderim işlemi süresince doğal pH değişimleri

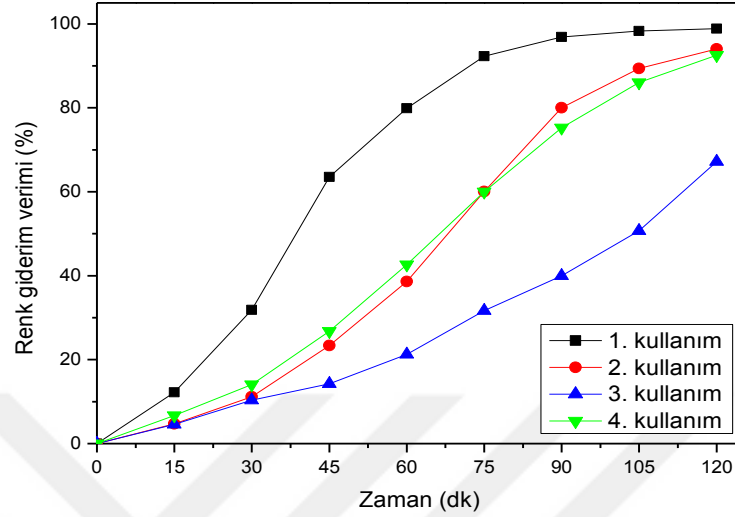
4.2.1. Zeolit kayaçların yükleme işlemi sonrası renk gideriminde ard arda kullanıldıklarında giderim verimlerinin belirlenmesi

Bu çalışmada Fe^{+3} yüklemesi yapılmış olan üçlü zeolit plaka takımı peş peşe üç renk giderim işleminde kullanılmıştır ve sonrasında tek yükleme yaparak tekrar giderimde kullanılmıştır. Giderim verimleri Şekil 4.2.'deki grafikte görülmektedir.

Grafikten de görüldüğü gibi ard arda yapılan üç (birinci, ikinci ve üçüncü) giderim işleminde % 60-98 aralığında verim ile çalışmıştır. Ayrıca ard arda yapılan üç giderim işlemi bitiminde zeolit plakalara tekrar Fe^{+3} yüklemesi yapıldıktan sonraki renk giderim (dördüncü) veriminde yüksek olduğu görülmektedir. Bu çalışma zeolitin renk giderim işleminde tekrar tekrar kullanılabilir olduğunu bize göstermektedir.

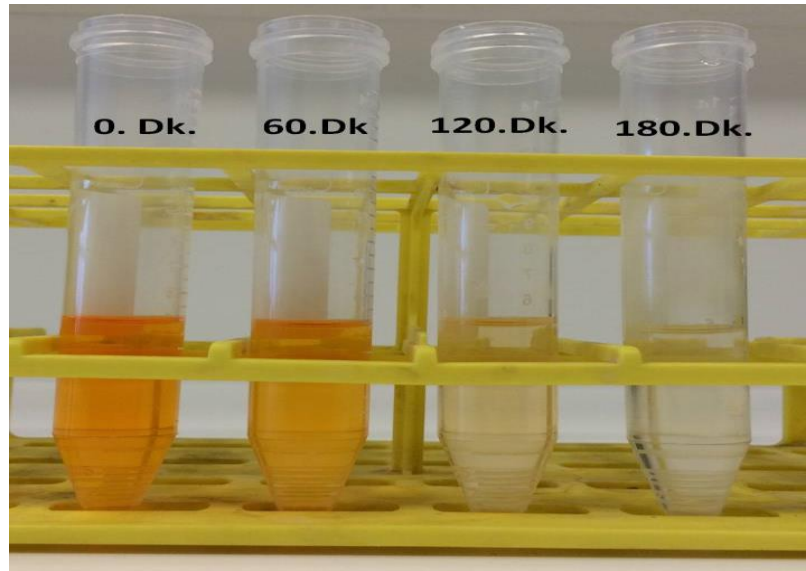
Giderim işlemi sonunda zeolit katalizörler üzerinde yüklü demir miktarından çözeltiye ne kadar geçtiği tespit edilmiş ve yaklaşık 0.6-3.0 mg/L olarak bulunmuştur.

Bu sonuç çözelti ortamına eser miktarda demir geçtiğini göstermektedir, dolayısıyla reaksiyon büyük oranda katalizör yüzeyinde gerçekleşmektedir.



Şekil 4.2. Ard arda yapılan renk giderim işlemlerinde elde edilen giderim verimleri (35-40 °C, 15 mmol H₂O₂, 50 mg/L RR-180, UVA)

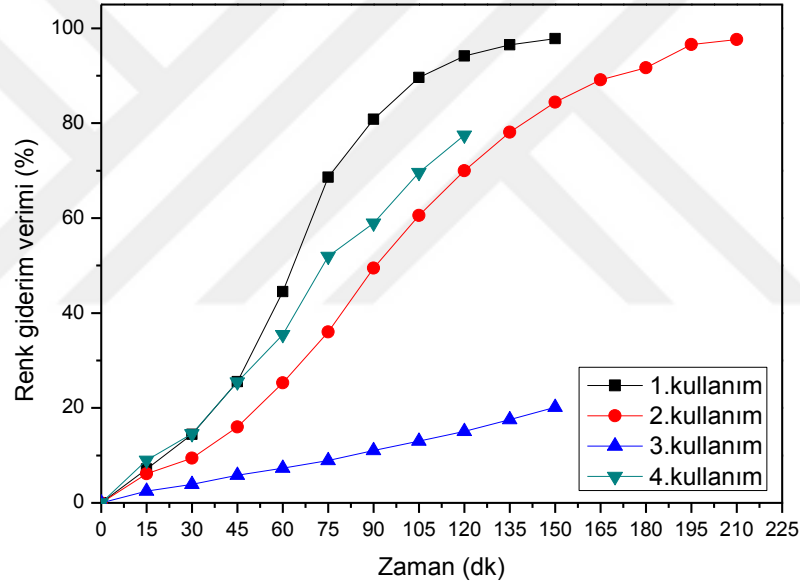
Renk giderim işlemi süresince belli periyotlarla çözeltiden alınan numunelerin renk değişimi Şekil 4.3.'te açıkça görülmektedir. Renk giderim işleminin başarılı şekilde ilerlediği gözlede net olarak görülmektedir.



Şekil 4.3. Renk giderim işlemi süresince 60 dk' lık periyotlarla çözeltiden alınan numunelerdeki renk değişimi

4.2.2. Fe^{+3} yüklü zeolit kayaçların renk giderim potansiyelini sıfırlayana kadar kullanıp tekrar Fe^{+3} yükleme işlemi sonrası renk giderim verimlerinin belirlenmesi

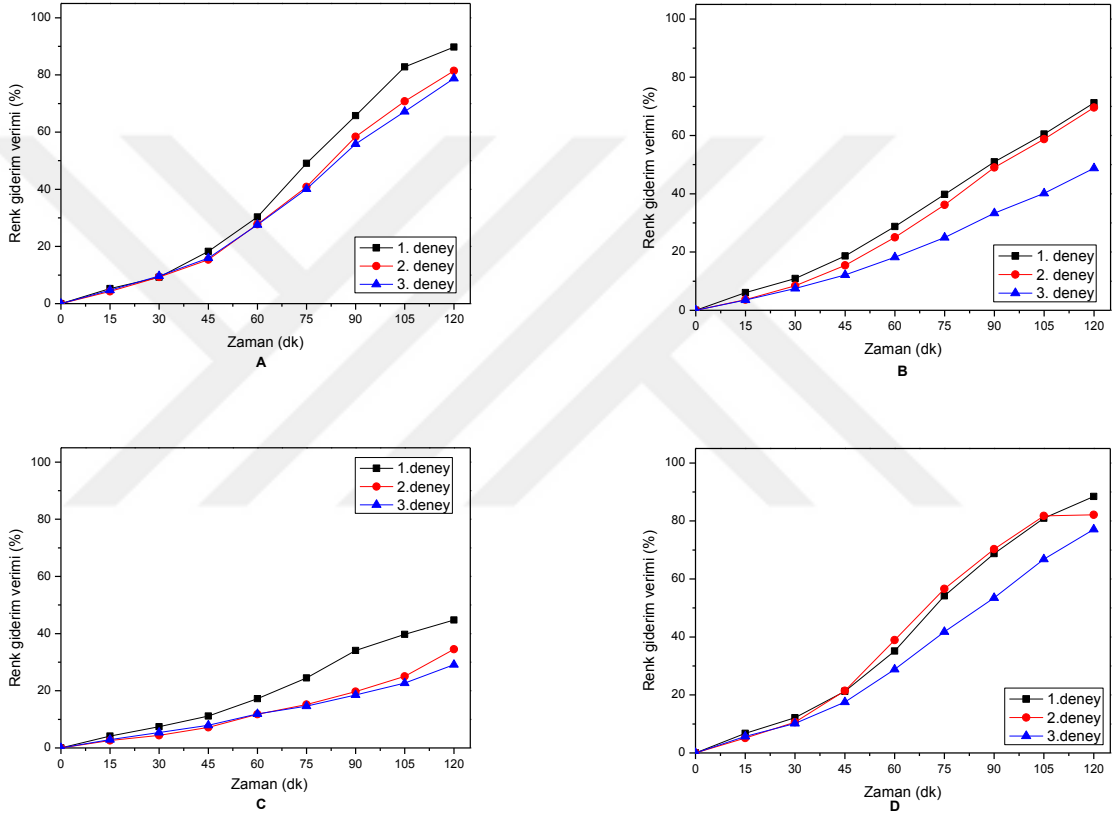
Bu çalışmada, zeolite plakalara yüklü olan Fe^{+3} renk giderim işlemlerinde kullanılarak yüklü demir tamamen tüketilmiştir. Daha sonra zeolit plaka takımına Fe^{+3} yüklemesi yapılarak gerçekleştirilen giderim (dördüncü giderim) verimi gözlenmiştir. Şekil 4.4.'te ki grafikte görüldüğü gibi giderim verimi sıfıra yaklaşıyor, Fe^{+3} yüklemesi sonrasında giderim verimi tekrar yükselmektedir.



Şekil 4.4. Zeolit kayaçların giderim potansiyelini sıfırlayıp tekrar yükleme işlemi sonrası renk giderim verimleri (35-40 °C, 15 mmol H_2O_2 , 50 mg/L RR-180, UVA)

4.2.3. Paralel yapılan üç çalışmanın birinci, ikinci, üçüncü ve tek yükleme sonrası dördüncü giderim verimlerinin karşılaştırılması

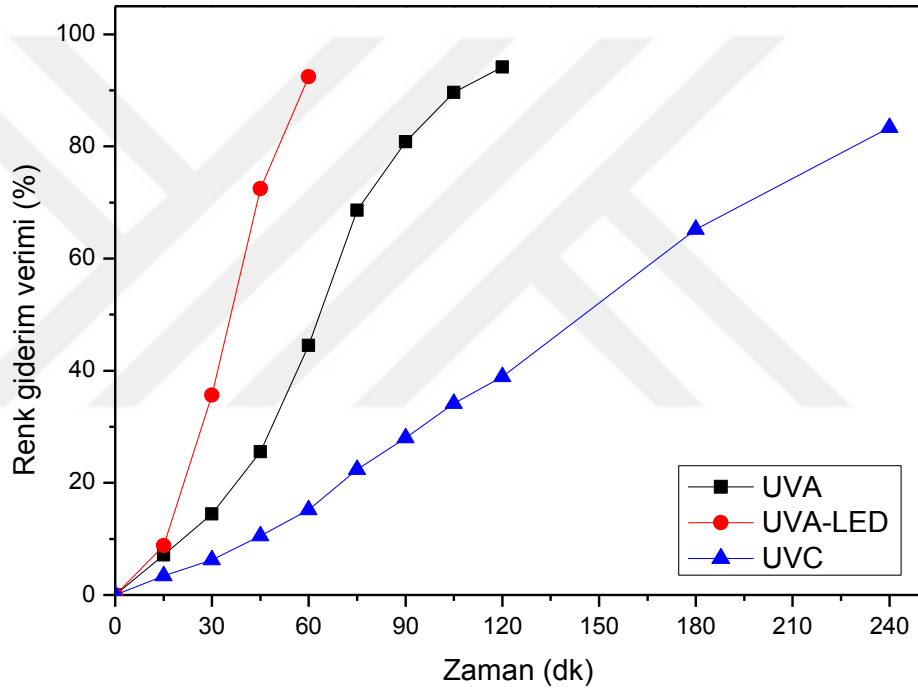
Bu çalışmada paralel yapılan üç çalışmanın birinci, ikinci, üçüncü ve tek yükleme işlemi sonrası dördüncü giderim verimleri karşılaştırılmıştır. Giderim verimlerinin birbirine çok yakın değerlerde ilerlediği Şekil 4.5.'teki grafiklerde görülmektedir. Bu da bu çalışmaların tekrarlanabilir olduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 4.5. Üretilen 3 farklı zeolit katalizörün paralel üç çalışmasının renk giderim verimlerinin karşılaştırılması A) birinci kullanımları, B) ikinci kullanımları, C) üçüncü kullanımları ve D) tekrar Fe yükleme sonrası dördüncü kullanımları (35-40 °C, 15 mmol H₂O₂, 50 mg/L RR-180, UVA)

4.2.4. Farklı ultraviyole (UV) türlerinde renk giderim verimlerinin karşılaştırılması

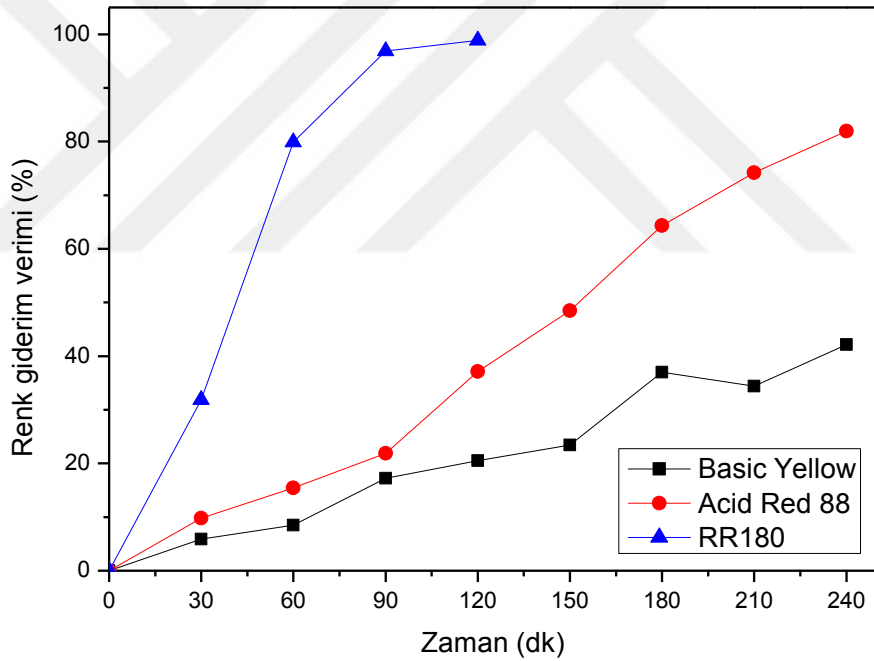
Bu çalışmada farklı UV türleri kullanarak RR-180 boyar madde çözeltisinde elde edilen renk giderim verimleri karşılaştırılmıştır. Şekil 4.6.'da görüldüğü gibi UVA-led ile daha kısa sürede yüksek giderim verimine ulaşılırken UVC ile yüksek giderim verimine ulaşmak daha fazla zaman almaktadır.



Şekil 4.6. Farklı ultraviyole (UV) türlerinde renk giderim verimlerinin karşılaştırılması
(35-40 °C, 15 mmol H₂O₂, 50 mg/L RR-180)

4.2.5. Farklı boyar maddelerinin renk giderim verimlerinin karşılaştırılması

Bu çalışmada, kullandığımız renk giderim yönteminin farklı boyar maddeler üzerindeki renk giderim etkinliğini karşılaştırdık. Bunun için Basic Yellow, Acid Red 88 ve RR-180 boyar maddeleri kullanılmıştır. Şekil 4.7.'de görüldüğü gibi kullandığımız renk giderim yöntemi ile RR-180 boyar maddesinde 100 dk.'da %100'e yakın verim elde ederken, Acid Red 88 boyar maddesinde %80 verime ulaşmak çok daha uzun sürmektedir, Basic Yellow boyar maddesinde ise çok uzun sürelerde bile diğer iki boyar madde elde ettiğimiz verime ulaşamamıştır. Bu çalışma bize gösteriyorki, kullandığımız renk giderim metodunun etkinliği boyar maddenin türüne göre farklılık göstermektedir.



Şekil 4.7. Farklı boyar maddelerinin renk giderim verimlerinin karşılaştırılması (35-40 °C, 15 mmol H₂O₂, 50 mg/L RR-180, UVA)

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yaptığımız bu tez çalışması, zeolit kayaçların fotokatalizör olarak renk giderim işleminde tekrar tekrar kullanılabilir olduğunu ve renk giderimde kullanıldıktan sonra zeolit kayaçlara tekrar tekrar Fe^{+3} yüklenebildiğini bize göstermiştir.

Kayaç halinde zeolit plakalar, partikül formunda zeolit yapılara göre tekrar kullanıma hazırlanması bakımından kolaylık/hız olarak daha avantajlı olmaktadır. Böylece reaktör ortamında kullanılan zeolit mineralinin reaksiyon ortamından geri kazanılması ve yeni reaksiyonlar için hazırlanması/kullanılması pratik ve ekonomik hale gelmiştir.

Optimum koşullar olarak kullanılan; 35°C , 15 mmol H_2O_2 ve pH 5.5 (çözelti pH'sı) ve 50 mg/L RR-180 boya konsantrasyonunun kullanılması hem proses verimi açısından, hem de ilave kimyasal dozlamasının önüne geçilmesi ve ekonomik olması nedeniyle uygun olmuştur.

Yükleme oranlarına göre (1/10 ve 1/20 FeCl_3/Z) elde edilen sırasıyla 9.6 ve 18.9 mg/g Fe^{+3}/Z yüklü zeolit katalizörlerinin kullanımında renk giderim verim kıyaslaması yapıldığında renk giderim verimlerinin hemen hemen aynı olduğu bulunmuştur. Dolayısıyla 1/10 oranı Fe^{+3}/Z yüklü zeolit katalizörlerinin kullanımı reaksiyonun stokiometrik oranı açısından yeterli görülmüştür.

Giderim işlemi sonunda zeolit katalizörler üzerinde yüklü demir miktarından çözeltiye ne kadar geçtiği tespit edilmiş ve yaklaşık 0.6-3.0 mg/L olarak bulunmuştur. Bu sonuçtan zeolitten çözelti ortamına eser miktarda demir geçtiğini anlamaktayız, buda reaksiyonun büyük oranda katalizör yüzeyinde gerçekleştiğini göstermektedir.

Farklı UV türleri ile yapılan giderim denemelerinde, UVA- led ile daha kısa sürede

yüksek giderim verimine ulaşırken UVC’ de ise aynı giderim verimine ulaşılmasının daha uzun sürdüğü görülmüştür.

Farklı boyar maddeler üzerinde renk giderim denemelerinde, Basic Yellow ve Acid boyar maddelerindeki renk giderim verimlerinin RR-180 boyar maddesinde elde edilen kadar yüksek olmadığı görülmüştür.

Fe^{+3} , zeolit kayacın yüzeyinde ve yüzeye yakın tabakada yüklenmekte zeolite plakanın iç tabakalarına geçiş olmamaktadır. Bundan dolayı daha yüksek Fe^{+3} yükleme yüzey alanı elde edebilmek için diğer doğal zeolit/kil mineralleri (bentonit vb.) kullanılabilir veya sentetik zeolitler ile çalışma yapılabilir. Gözenek çapları doğal zeolitlere göre daha fazla olan sentetik zeolit ile çalışma yapılırsa Fe^{+3} iç bölgelere ilerleyerek buralarda tutunabilir. Tutunma yüzey alanı daha fazla olması daha fazla demir tutunmasını sağlar. Bu durumda eş zamanlı iyon değişim miktarını arttıracaktır. Böylece daha kısa sürede yüksek renk giderim verimine ulaşılabilir.

Zeolit kayaca demir yükleme işlemi esnasında, çok azda olsa zeolitin aşınmasından kaynaklı askıda katı madde oluşmaktadır. Buda çözeltide kalan demir miktarının tespitinde kullandığımız spektrofotometredeki okumaları olumsuz etkilediğini düşünmekteyiz. Zeolite yüklenen demir miktarının daha sağlıklı tespit edilebilmesi için titrimetrik veya başka analiz yöntemleri kullanılabilir.

Fe^{+3} yükleme işleminde zeoliti aşındırmayan ve demirin zeolite daha iyi tutunmasını sağlayabilecek aseton yerine farklı bir çözücü denenebilir.

Fe^{+3} dışında diğer Fenton benzeri katalizörlerin oluşturulması için Cu, Mn, Ce vs. iyonlar içeren çözeltiler kullanılabilir. Doğal veya yapay katalizörler birlikte kullanılarak, beraber çalışma verimleri incelenerek yeni çalışmalar yapılabilir. Çalışmada kullanılan yapay UVA ışığı yerine güneş ışığı kullanılabilir. Yapay UVA ışığı olarak daha ekonomik ve etkin olan Led UVA kullanılabilir. Sentetik boya çözeltileri yerine gerçek tekstil endüstrisi atıksuyu kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] GRAU P., Textile industry wastewater treatment, Wat. Sci. Tech., 24, 97-103, 1992.
- [2] Vendevivere P.C., Bianchi R., Verstraete W., Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 72, 289-302, 1998.
- [3] Yoo S., Libra J., Wiesman U., Reduction of Azo Dyes by *Desulfovibrio Desulfiricans*, Water Science and Technology 14, 2, 15-22, 2000.
- [4] Kuo WG., Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent, Water Res;26:881 6, 1992.
- [5] Ramchandani S., Das M., Khanna S. K., Effect of metanil yellow, orange II and their blend on hepatic xenobiotic metabolizing enzymes in rats, Food and Chemical Toxicology, 32 (6), 559-563, 1994.
- [6] Correia, V.M., Stephenson, T. and Judd, S.J., Characterisation of Textile Wastewaters-A Review, Environmental Technology, 15, 917-929, 1994.
- [7] Slokar R. M. And Marachal A.M.L., Methods of Dicholoration of Textile Wastewaters Dies and Pigments, 37 (4),335-356, 1998.
- [8] Sentürk, E., Dispers Tekstil Boyalarının Elektrokoagülasyon ile Giderimi Yük. Lis.Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze, 2004.
- [9] Buckley C.A., Membrane Technology for the Treatment of Dyehouse Effluents, Water Science and Technology, V.25, n.10, 1992.
- [10] Başer, İ., ve İnanıcı, Y., Boyar Madde Kimyası, Marmara Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Tekstil Bölümü, İstanbul, 1990.
- [11] Tanaka K., Padermpole K., Hisanaga T., Photocatalytic degradation of commercial Azo dye, 327-333, 2000.
- [12] Meshko V., Markorska L., Mincheva M., Rodrigues A. E., Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite, Water Res., 35 (14), 3357-3366, 2001.

- [13] Reife A., Fremann H. S., Environmental Chemistry of Dyes and Pigments, 978-0-471-58927-3, 1996.
- [14] Stolz A., Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes Applied Microbiology and Biotechnology, 56 (1), 69-80, 2001.
- [15] Rajaguru P., Kalaiselvi K., Palanivel M., Subburam V., Biodegradation of azo dyes in a sequential anaerobic-aerobic system, Applied Microbiology and Biotechnology, 54 (2), 268-273, 2000.
- [16] Neamtu M., Zaharia C., Catrinescu C., Yediler A., Macoveanu M. and Kettrup A., Fe-exchanged Y zeolite as catalyst for wet peroxide oxidation of reactive azo dye Procion Marine H-EXL, Applied Catalysis B: Environmental, 48 (4), 287-294, 2004.
- [17] Chu W. and Ma Chi-W., Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics, Water Research, 34 (12), 3153-3160, 2000.
- [18] Munter R., Advanced Oxidation Processes - Current Status and Prospects, Proc. Estonian Academy Science Chem., 32 (41), 59-80, 2001.
- [19] Legrini O., Oliveros, E., Braun A. M., Photochemical Processes For Water Treatment, Chemosphere, 93, 671, 1993.
- [20] Herrmann J. M., Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, Catalysis Today, 53, 115-129, 1999.
- [21] Irmak, S., Fenolik Bileşiklerin Sulu Ortamda Foto Fenton Yöntemiyle Parçalanmalarının incelenmesi, Y. Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, 2000.
- [22] Lin S. H., Lai C. L., Kinetic characteristics of Textile Wastewater Ozonation Infludized and Fixed Activated Carbon Beds, Water Research, 34 (3), 763-772, 2000.
- [23] Chen G. H., Lei L. C., Hu X. J., Yue P. L., Kinetic study into the wet air oxidation of printing and dyeing wastewater, Sep. Purif. Technol., 31 (1), 71-76, 2003.
- [24] Parsons S., Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, 1843390175-9781843390176, IWA Publishing, 2004.
- [25] Ana M. Amat *a*, Antonio Arquesa, Miguel A., Miranda, and Sergio Seguía, Photo-Fenton reaction for the abatement of commercial surfactants in a solar pilot plant, 2004.

- [26] Antonio Eduardo da Hora Machado, Thiago Padovani Xavier, Danilo Rodrigues de Souza, Jacques Antonio de Miranda, Edward Thomas Fleury Mendonça Duarte, Reinaldo Ruggiero, Lamark de Oliveira and Christian Sattler, Solar photo-Fenton treatment of chip board production waste water, 2004.
- [27] Lu Ming Chun., Chen Jong Nan., Liou MingJer., Oxidation of TNT by photo-Fenton process, 1107–1114, 2004.
- [28] Poyatos J., Muño M., Almecija M., Torres J., Hontoria E., Osorio F., Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art, Water, Air, & Soil Pollution, 205 (1), 187-204, 2010.
- [29] Kuşvuran E., Gülnaz O., Irmak S., Atanur O. M., Yavuz H. İ., Erbatur O., Comparison of several advanced oxidation processes for the decolorization of Reactive Red 120 azo dye in aqueous solution, Journal of Hazardous Materials, 109 (1-3), 85-93, 2004.
- [30] Wu C-H., Chang C-L., Decolorization of Reactive Red 2 by advanced oxidation processes: Comparative studies of homogeneous and heterogeneous systems Journal of Hazardous Materials, 128 (2-3), 265-272, 2006.
- [31] Kuhn HJ, Braslavsky SE, Schmidt R Chemical Actinometry Pure Appl.Chem., 1989.
- [32] Chang PBL, Young TM, Kinetics of Methyl Tert-Butyl Ether Degradation and By-Product Formation During UV/ Hydrogen Peroxide Water treatment 2233-2240, 2000.
- [33] Kall MMH., Abdel Shaft AA., Abdel Mottaleb MSA., Photo-katalytic degradation of some toxic analytical reagent with TiO₂, 85- 86, 2001.
- [34] Deng N, Luo F, Wu F, Xiao M, Wu X, Discoloration of aqueous reactive dye solution in the UV/Fe system, 2408-2411, 2000.
- [35] Bossman SH, Dahlen EP, Oliveros E, Göb S, Siegwart S, Payawan LJr., New evidence against Hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reaction, 5542-5550, 1998.
- [36] Irmak, S., Fenolik Bileşiklerin Sulu Ortamda Foto Fenton Yöntemiyle Parçalanmalarının incelenmesi, Adana, 2000.
- [37] Sekerci S, Çerezci O., Çevremizdeki Radyasyon ve Korunma Yöntemleri, *B.Ü. Yayınları*, 42-45, 1997.
- [38] The International Commission on Illumination – CIE- <http://www.cie.co.at>, Methods of Characterization and Calibration of Broad-Band UV Radiometers, CIE TC2-47.

- [39] Parsons S., Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, *IWA Publishing, Cornwall, UK*, 86-96, 2004.
- [40] Burrows HD., Canle LM., Santaballa JA., Stenken S., Reaction pathways and mechanism of Photodegradation of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 67, 71-108, 2002.
- [41] Leach M.R., Lewis Acid/Base Reaction Chemistry, Meta-Synthesis, Brighton, 1999.
- [42] Sai Wei Lam., Ken Chiang., Tuti Mariana Lim., Rose Amal., Gary K.C., The Role of Ferric Ion in the Photochemical and Photocatalytic Oxidation of Resorcinol, *Journal of Catalysis*, Volume 234, Issue 2, Pages 292-299, 2005.
- [43] Serpone N., Othmer Encyclopedia of Chemical Tech., John Wiley & Sons, *Photocatalysis Web Edition*, 2005.
- [44] Chu W., Chan K.H., Kwan C.Y., Lee C.K., The System Design of UV-Assisted Catalytic Oxidation Process-degradation of 2,4-D, *Chemosphere*, 57, 171-178, 2004.
- [45] Raquel F., Nogueira P., Alam G., Trov O., Daniela F., Mod_Solar Photodegradation of Dichloroacetic Acid and 2,4-dichlorophenol Using an Enhanced Photo-Fenton Process, *Chemosphere*, 48, 385-391, 2002.
- [46] Hamlin J.D., Phillips D.A.S., Whiting A., UV/Visible Spectroscopic Studies of the Effects of Common Salt and Urea upon Reactive Dye Solutions, *Dyes and Pigments*, *Chemosphere*, 41, 137-142, 1999.
- [47] Prof. Dr. Ç. Algüneş, Radyasyon Biyofiziği, *Trakya Üniversitesi Rektörlüğü Yayınları No:51, Edirne*, 2002
- [48] VanLoon G.W. ,Duffy S.L. ,Enviromental Chemistry,A Global Perspective, *Oxford University Pres,Oxford*, 2000.
- [49] A.D. Ryer, Light Measurement Handbook Technical Publications Department, *International Light Inc.*, Newburyport, MA, USA, 1997.
- [50] Scandola F., Balzani V., Interaction between light and matter. *Photochemistry*, Ch 2, 9-44, 1988.
- [51] Kase W., Göpel W., Hesse J., Zemel J.N., Fundamental and Limitation of Optical Radiation Measurements in Sensors, Vol.6, VCH, *Weinheim*, 1992.
- [52] Anonymous, Guidelines for safe warehousing for pesticides, Gifap, 1988.
- [53] Herrmann J.M., Guillard C., Photocatalytic Degradation of Pesticides in Agricultural Used Waters, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Series IIC-Chemistry* 3 (6) 417-422, 2000.

- [54] Gouvêa C.A.K., Wypych F., Moraes S.G., Duran N., Nagata N., Peralta-Zamora P., Semiconductor Assisted Photocatalytic Degradation of Reactive Dyes in Aqueous Solution, *Chemosphere*, 40, 433-440, 2000.
- [55] Ollis D.F., Photocatalysis and Environment Trends and Applications, *In Schiavello M (Editor), Kluwer Academic, Dordrecht.*, 663, 1998.
- [56] Maness P.C., Smolinski S., Blake D.M., Huang Z., Wolfrum E.J., Jacopy W.A., Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO₂ Reaction. Toward an Understanding of Its Killing Mechanism, *Applied and Environmental Microbiology*, 65(9), 4094-4098, 1999.
- [57] Matthews R.V., Photocatalysis in Water Purification. Problem and Prospects in Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, *Elsevier Science Publishers*, 121-138, 1993.
- [58] Houas A., Lachheb H., Ksibi M., Elalou E., Guillard C., Herrmann JM., Photocatalytic Degradation Pathway of methylene blue in water 145-157, 2001.
- [59] Bauer R., Waldner G., Fallman H., Hager S., Klare M., Krutzler T., Malato S., Maletzky P., The Photo-Fenton Reaction and the TiO₂/UV Process for Wastewater Treatments- Novel Developments, *Catal. Today*, 53, 131, 1999.
- [60] Bandara J., Morrisson C., Kiwi J., Pulgarin C., Peringer P., Degradation of concentrated solutions of organic II kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via fenton 57-66, 1996.
- [61] Legrini O., Oliveros E., Braun AM., Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.* 93, 671, 1993.
- [62] Crittenden J. C., Hu S., Hand D.W. and Gren S. A.A., Kinetic Model for H₂O₂/UV Process in a Completely Mixed Batch Reactor, *Water Research*, 33, 2315-2328, 1999.
- [63] Benitez E. J., Beltran-Heredia J., Acero R. L. and Gonzalez T., Degradation of Protocatechuic Acid by Two Advanced Oxidation Processes: Ozone/UV Radiation and H₂O₂/UV Radiation, *Water Res.*, 30, 1597-1604, 1996.
- [64] Zhou H. and Smith D. W., Advanced Technologies in Water and Wastewater Treatment, *J. Environ.Eng. Sci.*, 1, 247-264, 2002.

- [65] Kaneko M., Okura I., Photocatalysis: Science and Technology, 3540434739, Springer-Verlag, 2002.
- [66] Gogate P. R., Pandit A. B., A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions, Advances in Environmental Research, 8 (1), 501-55, 2004.
- [67] Wang Y., Solar photokatalytic degradation of eight commercial dyes in TiO₂ suspension 990-994, 2000.
- [68] Kim SM., Vogelpohl A., Degradation of organics pollutant by the photo-fenton process 187-189, 1998.
- [69] Yamazaki S., Matsunaga S., Hori K., Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO₂ pellets 1022-1028, 2001.
- [70] Bahnemann D., Bockelman D., Goslich R., Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions, Solar Energy Materials, 24, 564-583, 1991.
- [71] Malati M. A., The photocatalysed removal of pollutants from water", Environ. Tech., 15, 1093-1099, 1995.
- [72] Ha H. Y. and Anderson M. A., Photocatalytic degradation of formic acid via metal-supported titania", Journal of Environmental Engineering, 122 (3), 217-221, 1996.
- [73] Mehos M. S., Turchi C. S., Field testing solar photocatalytic detoxification on TCE-contaminated groundwater", Environmental Progress, 12 (3), 194-199, 1993.
- [74] Grim R. E., Applied Clay Mineralogy, B004UWWRVY, McGraw Hill Book Company Inc., 1962.
- [75] Malayoğlu U., Killerin Sınıflandırmasında ve Kullanım Alanlarının Saptanmasında Aranan Kriterlerin İrdelenmesi, 125-132, İzmir, Türkiye, 1992.
- [76] Gottardi G., and Galli E., Natural Zeolites., Mineral and Rock, Springer Verlag, 18, 409 p., 1985.
- [77] Bhatia S., Zeolite Catalysis: Principles and Applications, Chapter 2, CRC Pres, Inc. Boca Raton, Florida, 1989.
- [78] Dyer A., An Introduction to Zeolite Molecular Sieves, Wiley, 149 p., 1988.

- [79] Kaya A., Durukan S., Ören A. H., Yükselen Y., Bentonit-Zeolit Karışımlarının Mühendislik Özelliklerinin Belirlenmesi İMO Teknik Dergi, 3879-3892, Yazı 256, 2006.
- [80] DTP Sekiz Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara, 2001.
- [81] Doğan H., Doğal ve Sentetik Zeolitler ve Uygulama Alanları, Bor Teknolojileri ve Mineraller Grubu, *TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi*, 2003.
- [82] Ayaz Z., 21. Yüzyılın Hammaddesi: Zeolit 1.Sayı, Ocak - Mart 2004.
- [83] Esenli F. ve Özpeker I., Gördes Çevresindeki Neojen Havzanın Zeolitik Diyajenezi ve Hoylandit-Klinoptilolitlerin Minerolojisi, *Türkiye Jeoloji Kurultayı Bülteni*, 8, 1-18, 1993.
- [84] DPT Sekiz Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara, 2001.
- [85] www.mta.gov.tr/madenler/turmaden/zeolit.htm Erişim Tarihi: 14.09.2018
- [86] U. Köktürk, Zeolit Madenciligi ve Çevre Sağlığına Etkileri, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Bornova, İzmir* 1995.
- [87] Altan A., Altan Ö., Alçiçek A., Nalbant M. ve Akbaş Y., Tavukçulukta Doğal Zeolit Kullanımı I., *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, Cilt. 35, No.1-2-3, , s. 9-16, İSN 1018-6651, İzmir, 1998.
- [88] E.G. Garrido-Ramírez, B.K.G Theng, M.L. Mora, Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions -A review, 2009.
- [89] Haithem Bel Hadjltaief , Patrick Da Costa, Patricia Beaunier, María Elena Gálvez, Mourad Ben Zina, Fe-clay-plate as a heterogeneous catalyst in photo-Fenton oxidation of phenol as probe molecule for water treatment, 2014.
- [90] Sergio Navalon, Mercedes Alvaro, Hermenegildo Garcia, Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites, 2010.
- [91] Huiyuan Li, Yanli Li , Luoqing Xiang, Qianqian Huang, Juanjuan Qiu, Hui Zhang, Matte Venkata Sivaiahb, Fabien Baronb, Joel Barraultb, Sabine Petit, Sabine Valange, Heterogeneous photo-Fenton decolorization of Orange II over Al-pillared Fe-smectite: Response surface approach, degradation pathway, and toxicity evaluation, 2015.
- [92] J. Herney-Ramireza, Miguel A. Vicente, Luis M. Madeirac, Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment-A review, 2010.

- [93] Haithem Bel Hadjltaiefa, Mourad Ben Zinaa, Patrick Da Costab, Mari'a Elena Ga'lvezb, Heterogeneous TiO₂-Fe-plate catalyst for the discoloration and mineralization of aqueous solutions of cationic and anionic dyes, 2015.
- [94] Andrea Komlo' S₁, Erno' Kuzmann, Noe' M₁ M.N Agy, Zolta' N Homonnay, Shiro Kubuki And Jo' Zsef Ko' Nya, Incorporation Of Fe In The Interlayer Of Na-Bentonite VIA Treatment With FeCl₃ In Acetone, 2007.
- [95] Haithem Bel Hadjltaiefa, Mourad Ben Zinaa, Maria Elena Galvezb, Patrick Da Costab, Photocatalytic degradation of methyl green dye in aqueous solution over natural clay-supported ZnO-TiO₂ catalysts, 2015.
- [96] Shima Rahim Pouran 1, Abdul Aziz Abdul Raman, Wan Mohd Ashri Wan Daud, Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions, 2013.
- [97] Xu T., Liu Y., Ge F., Ouyang Y., Simulated solar light photooxidation of azocarmine B over hydroxyl iron-aluminum pillared bentonite using hydrogen peroxide, *Applied Clay Science*, 100, 35-42, 2014.
- [98] Kun-hong H., Di-fang Z., Jun-sheng L., Synthesis of nano-MoS₂/bentonite composite and its application for removal of organic dye", *Transactions Nonferrous Metals Society of China*, 22 (10), 2484-2490, 2012.
- [99] Barreca S., Colmenares J. J. V., Pace A., Orecchio S., Pulgarin C., Escherichia coli inactivation by neutral solar heterogeneous photo-Fenton (HPF) over hybrid iron/montmorillonite/alginate beads, *Elsevier, Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3 (1), 317-324, 2014.
- [100] Tekbaş M., Yatmaz H.C., Bektaş N., Heterogeneous photo-Fenton oxidation of reactive azo dye solutions using iron exchanged zeolite as a catalyst, *Microporous and Mesoporous Materials* 115, 594-602, 2008.
- [101] Boyar Madde İçeren Suların Heterojen Fotokatalitik Arıtımında Zeolit Yapılı Plakaların Katalizör Olarak Kullanılması, Ferit Emre Adaklı Yüksek Lisans Tezi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Gebze 2015.
- [102] Komlosi A., Kuzman E., N.Nagy N., Homonnay Z., Kubuki S., Konya J., Incorporation Of Fe In The Interlayer Of Na-Bentonite Via Treatment With FeCl₃ In Acetone", *Clays and Clay Minerals*, 5 (1), 91-97, 2007.
- [103] Tong-Shuang Li., Zhan-Hui Zhang & Yong-Jian Gao., A Rapid Preparation of Acylals of Aldehydes Catalysed by Fe³⁺-Montmorillonite, *Synthetic Communications: An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry*, 28:24, 4665-4671, 2006.

- [104] Andrea Komlósi, Ernő Kuzmann, Noémi M. Nagy, Zoltán Homonnay, Shiro Kubuki, József Kónya, Journal: Clays and Clay Minerals, 55(1):89-95. DOI:10.1346/CCMN.2007.0550107 , Incorporation of Fe in the interlayer of Na-bentonite via treatment with FeCl₃ in acetone, 2007.
- [105] Maden Tetkik ve Arama (MTA) Genel Müdürlüğü (Mustafa ALBAYRAK) tarafından X-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) tekniklerinin yanı sıra diferansiyel termal analiz ve termal gravimetri (DTA-TG) teknikleri ile elde edilmiştir.



ÖZGEÇMİŞ

Gökhan Belen, 14.09.1980’da Sakarya ilinde doğdu. İlkokul, ortaokul ve lise eğitimini Sakarya ilinde tamamladı. 1999 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü’nü 2003 yılında bitirdi. Sakarya Üniversitesi İşletme-MBA Bölümü Yüksek Lisans ve İstanbul Yeni Yüzyıl Üniversitesi İş Sağlığı ve Güvenliği Bölümü Yüksek Lisans programlarını tamamlamıştır. Farklı Özel eğitim kurumlarında Kimya öğretmeni, Neutec İlaç Üretim Fabrikasında Proses Kontrol Mühendisi ve Enerji OSGB’de İş Güvenliği Uzmanı olarak çalışmıştır.