

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

**SÜLFAT RADİKALİ OLUŞUMUNA DAYALI İLERİ OKSİDASYON  
PROSESLERİ İLE ORGANİK BİLEŞİKLERİN GİDERİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Feyza OMAÇ**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Özlem Esen KARTAL**

**HAZİRAN 2021**

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

**SÜLFAT RADİKALİ OLUŞUMUNA DAYALI İLERİ OKSİDASYON  
PROSESLERİ İLE ORGANİK BİLEŞİKLERİN GİDERİMİ**

**YÜKSEK LİSANS**

**Feyza OMAÇ  
(36173615052)**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Özlem Esen KARTAL**

**HAZİRAN 2021**

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının her aşamasında yardım, öneri, bilgi, tecrübe ve desteklerini esirgmeden sabırla beni her konuda yönlendiren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Özlem Esen KARTAL'a,

Bu çalışma İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından FYL-2019-1600 tez projesi kapsamında desteklenmiştir. Çalışmalarımıza proje desteği sunan İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne ve laboratuvar çalışmalarımın yürütülmesinde imkân sağlayan İnönü Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanlığına,

Tez çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Kimya Yük. Müh. Hüseyin KARAKURT'a, Kimya Yük. Müh. Abdulkadir BAKIRDÖVEN' e, Kimya Yük. Müh. Behlül ŞENGÜL'e ve Arş. Gör. Emre YİĞİT'e,

Tüm hayatım boyunca olduğu gibi tez çalışmalarım sürecinde maddi ve manevi her türlü desteği sunan varlıklarıyla bana güç veren sevgili aileme ve tez çalışmasına başlamama sebep olan bu süreçte aramızdan ayrılan pamuk anneannem Firdevs BAHÇECİ' ye canı gönülden,

Teşekkür ederim.

## ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “Sülfat Radikali Oluşumuna Dayalı İleri Oksidasyon Prosesleri ile Organik Bileşiklerin Giderimi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Feyza OMAÇ

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
ONUR SÖZÜ .....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
KISALTMALAR.....	viii
ÖZET .....	ix
ABSTRACT .....	x
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1 Çalışmanın Amacı .....	1
1.2 Çalışmanın Yöntemi .....	2
<b>2.KURAMSAL TEMELLER .....</b>	<b>3</b>
2.1 Endüstriyel Atıksu Arıtımı .....	3
2.1.1 Tekstil atıksularının arıtılması .....	6
2.1.2 İlaç atıksularının arıtılması .....	11
2.2 Sülfat Radikali Oluşumuna Dayalı İleri Oksidasyon Prosesleri.....	14
2.3 Oksidantlar .....	18
2.3.1 Peroksidisülfat .....	18
2.3.2 Peroksimonosülfat .....	18
2.4 Sülfat Radikalini Oluşturmak İçin Uygulanan Aktivasyon Yöntemleri.....	19
2.4.1 UV aktivasyonu .....	20
2.4.2 Isı aktivasyonu .....	22
2.4.3 Geçiş metalleri aktivasyonu.....	22
2.4.4 Heterojen aktivasyonu .....	23
<b>3. LİTERATÜR ÖZETİ.....</b>	<b>25</b>
<b>4. MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>	<b>29</b>
4.1 Materyal.....	29
4.2 Deney Düzenegi .....	30
4.3 Deney Yöntemi.....	31
<b>5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....</b>	<b>33</b>
5.1 UV/Oksidant Sistemi.....	33
5.1.1 Kontrol deneyleri.....	33
5.1.2 pH etkisi.....	35
5.1.3 Boyarmadde başlangıç derişiminin etkisi.....	41
5.1.4 Oksidant miktarının etkisi .....	45
5.1.5 Farklı dalga boylarında yapılan deneysel çalışmalar.....	48
5.2 Isı/ Oksidant Sistemi.....	50
5.2.1 Isı/peroksidisülfat sistemi .....	51
5.2.2 Isı/peroksimonosülfat sistemi .....	52
5.2.3 Aktivasyon enerjilerinin belirlenmesi .....	54
5.2.4 UV ve ısı aktivasyonun karşılaştırılması .....	57

5.3 Etkin Radikali Belirleme Çalışmaları.....	59
<b>6. SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>62</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>64</b>
<b>EKLER .....</b>	<b>73</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>75</b>



## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 2.1</b> : Tekstil atıksularında kullanılan çeşitli yöntemlerin üstünlükleri ve sakıncaları .....	7
<b>Çizelge 2.2</b> : Tekstil atıksuların özellikleri .....	9
<b>Çizelge 2.3</b> : Boyarmaddelerin sınıflandırılması .....	10
<b>Çizelge 2.4</b> : Farmasötik atıksuların özellikleri .....	12
<b>Çizelge 2.5</b> : İleri oksidasyon proseslerinde oluşturulan radikallerin karşılaştırılması .....	14
<b>Çizelge 2.6</b> : Yaygın olarak kullanılan oksidantların oksidasyon potansiyelleri .....	17
<b>Çizelge 2.7</b> : Işın türleri ve enerjileri .....	21
<b>Çizelge 4.1</b> : C.I. Reactive Black 5 boyarmaddesinin özellikleri .....	29
<b>Çizelge 4.2</b> : Tetrasiklin hidroklorür (TC) özellikleri .....	30
<b>Çizelge 5.1</b> : UV/peroksidisülfat sisteminde farklı RB5 derişimleri için $k_{g\ddot{o}r}$ hız sabiti değerleri.....	43
<b>Çizelge 5.2</b> : UV-C/peroksimonosülfat sisteminde farklı boyarmadde derişimleri için $k_{g\ddot{o}r}$ hız sabiti değerleri.....	45
<b>Çizelge 5.3</b> : Farklı sıcaklıklarda RB5 ve TC bileşiklerinin aktivasyon enerjileri .....	57

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 : Endüstriyel atıksuların arıtılmasında uygulanan yöntemler .....	5
Şekil 2.2 : Endüstriyel atıksu arıtımı için ileri oksidasyon prosesleri ile biyolojik giderimin birlikte kullanım seçenekleri .....	8
Şekil 2.3 : Tekstil atıksularının çevreye etkileri.....	9
Şekil 2.4 : Farmasötik atıkların çevredeki su kaynaklarına girişi .....	13
Şekil 2.5 : İleri oksidasyon proseslerinin sınıflandırılması .....	16
Şekil 2.6 : Persülfat iyonunun yapısı .....	18
Şekil 2.8 : HSO <sub>5</sub> <sup>-</sup> iyonunun yapısı .....	19
Şekil 2.9 : Aktivasyon yöntemleri ve işleyiş süreci .....	20
Şekil 2.10 : Peroksimonosülfatın geçiş metalleriyle aktivasyonu.....	23
Şekil 2.11 : Peroksimonosülfatın heterojen aktivasyonu .....	24
Şekil 4.1 : Deney düzeneği (a) Ceketli reaktör (b) Manyetik karıştırıcı (c) 8W UV-C lamba (d) pH metre (e) Sıcaklık probu (f) Su banyosu .....	30
Şekil 4.2 : RB5 boyarmadde çözeltisinin 190-800 nm arasında alınan spektrumu .....	32
Şekil 4.3 : Tetrasiklin çözeltisinin 190-500 nm arasında alınan spektrumu .....	32
Şekil 5.1 : Peroksidisülfat (PS) oksidantı kullanılarak yapılan kontrol deneyleri (pH =5, [RB5 ]=30 ppm, T=25 °C ).....	34
Şekil 5.2 : Peroksimonosülfat (PMS) oksidantı kullanılarak yapılan kontrol deneyleri (pH=3, [RB5]=30 ppm, T=25 °C) .....	35
Şekil 5.3 : UV-C/peroksidisülfat sisteminde RB5 boyarmaddesinin giderimine pH'ın etkisi ( T=25 °C, [PS] =1 mM, [RB5] =30 ppm, Lamba gücü= 2x8 W).....	36
Şekil 5.4 : Peroksimonosülfatın farklı pH değerlerinde ayrışması ve molar absorpsiyon katsayıları [59] .....	37
Şekil 5.5 : UV-C/peroksimonosülfat sisteminde RB5 boyarmaddesinin giderimine pH'ın etkisi ( T= 25 °C, [PMS]= 1 mM, [RB5] =30 ppm, Lamba gücü= 2x8 W) .....	38
Şekil 5.6 : Tetrasiklinin molekül yapısı (a) çözelti içinde iyonlaşma dengesi (b) .....	39
Şekil 5.7 : UV-C/peroksidisülfat sisteminde TC bileşiğinin giderimine pH'ın etkisi (T= 25 °C, [TC]=30 ppm, [PS]= 1 mM, Lamba gücü= 2x8 W).....	40
Şekil 5.8 : UV-C/peroksimonosülfat sisteminde TC bileşiğinin giderimine pH'ın etkisi.....	41
Şekil 5.9 : UV-C/peroksidisülfat sisteminde RB5 giderimine boyarmadde başlangıç derişiminin etkisi (pH=5, [PS]=1 mM, Lamba gücü= 2x8 W).....	42
Şekil 5.10 : UV-C/peroksidisülfat sisteminde RB5 için ln[RB5] <sub>o</sub> /[RB5] – t grafiği (pH=5, [PS]=1 mM, Lamba gücü= 2x8 W).....	43
Şekil 5.11 : UV-C/peroksimonosülfat sisteminde RB5 giderimine boyarmadde başlangıç derişiminin etkisi (pH=3, [PMS]=1 mM, Lamba gücü= 2x8 W) .....	44
Şekil 5.12 : UV-C/peroksimonosülfat sisteminde RB5 için ln[RB5] <sub>o</sub> /[RB5] – t grafiği (pH=3 , [PMS]= 1mM, Lamba gücü= 2x8 W) .....	45
Şekil 5.13 : UV-C/peroksidisülfat sisteminde RB5 boyarmaddesinin giderimine peroksidisülfat miktarının etkisi (pH=5, [RB5]=30 ppm, Lamba gücü UV-C= 2x8 W) .....	47



<b>Şekil 5.14</b> : UV-C/peroksimonosülfat sisteminde RB5 boyarmaddesinin giderimine peroksimonosülfat miktarının etkisi (pH=3, [RB5]= 30 ppm, Lamba gücü= 2x8 W) .....	48
<b>Şekil 5.15</b> : Farklı dalga boylarında yapılan deneysel çalışmalar (pH=3 , [PS]=[PMS]= 1 mM, [RB5]=30 ppm, Lamba gücü UV-A= UV-C= 2x8 W) .....	49
<b>Şekil 5.16</b> : 254 ve 352 nm dalga boylarında RB5 boyarmaddesinin ölçülen absorban değerleri .....	50
<b>Şekil 5.17</b> : Isı/peroksidisülfat sisteminde RB5 boyarmaddesinin giderimine sıcaklığın etkisi ( pH=5, [PS] =1 mM, [RB5] =30 ppm) .....	52
<b>Şekil 5.18</b> : Isı/peroksidisülfat sisteminde TC bileşiğinin giderimine sıcaklığın etkisi (pH=7, [PS] =1 mM, [TC]= 30 ppm) .....	52
<b>Şekil 5.19</b> : Isı/peroksimonosülfat sisteminde RB5 boyarmaddesinin giderimine sıcaklığın etkisi ( pH=3, [PMS]=1 mM, [RB5] =30 ppm) .....	53
<b>Şekil 5.20</b> : Isı/peroksimonosülfat sisteminde TC bileşiğinin giderimine sıcaklığın etkisi (pH=4, [PMS] =1 mM, [TC]=30 ppm) .....	54
<b>Şekil 5.21</b> : Isı/peroksidisülfat sisteminde RB5 için lnkgör-1/T grafiği .....	55
<b>Şekil 5.22</b> : Isı/peroksimonosülfat sisteminde RB5 için lnkgör-1/T grafiği aktivasyon grafiği.....	55
<b>Şekil 5.23</b> : Isı/peroksidisülfat sisteminde TC için lnkgör-1/T grafiği .....	56
<b>Şekil 5.24</b> : Isı/peroksimonosülfat sisteminde TC için lnkgör-1/T grafiği .....	56
<b>Şekil 5.25</b> : Peroksidisülfat oksidantının kullanılması durumunda farklı aktivasyon yöntemlerinin karşılaştırılması (1.UV-C/peroksidisülfat sisteminde RB5 giderimi, 2.UV-C/peroksidisülfat sisteminde tetrasiklin giderimi, 3.Isı/peroksidisülfat sisteminde T=50 °C’ de RB5 giderimi, 4.Isı/peroksidisülfat sisteminde T=50 °C’ de tetrasiklin giderimi ).....	58
<b>Şekil 5.26</b> : Peroksimonosülfat oksidantının kullanılması durumunda farklı aktivasyon yöntemlerinin karşılaştırılması (1.UV-C/PMS sisteminde RB5 giderimi 2.UV-C/PMS sisteminde TC giderimi 3.Isı/PMS sisteminde T=50 °C’ de RB5 giderimi 4.Isı/PMS sisteminde T=50 °C’ de TC giderimi ) .....	59
<b>Şekil 5.27</b> : UV-C/PS sisteminde RB5 boyarmaddesinin giderimine etil alkol (EtOH) ve tersiyer-bütül alkol (TBA) eklenmesinin etkisi (pH=5, [RB5]= 30 ppm,[PS]=1 mM, [EtOH]=[TBA]=0.05 mol L <sup>-1</sup> ,Lamba gücü= 2x8 W ).....	60
<b>Şekil 5.28</b> : UV-C/PMS sisteminde RB5 boyarmaddesinin giderimine etil alkol (EtOH) ve tersiyer-bütül alkol (TBA) eklenmesinin etkisi (pH=5, [RB5]= 30 ppm,[PMS]=1 mM, [EA]= [TBA]=0.05 mol L <sup>-1</sup> , Lamba gücü= 2x8 W) .....	61

## KISALTMALAR

<b>SR-İOP</b>	: Sülfat Radikali Oluşumuna Dayalı İleri Oksidasyon Prosesleri
<b>HR-İOP</b>	: Hidroksil Radikali Oluşumuna Dayalı İleri Oksidasyon Prosesleri
<b>İOP</b>	: İleri Oksidasyon Prosesleri
<b>PS</b>	: Peroksidisülfat
<b>PMS</b>	: Peroksimonosülfat
<b>RB5</b>	: Reactive Black 5
<b>TC</b>	: Tetrasiklin Hidroklorür
<b>BOİ</b>	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
<b>KOİ</b>	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
<b>TOK</b>	: Toplam Organik Karbon
<b>TAKM</b>	: Toplam Askıda Katı Madde
<b>TÇKM</b>	: Toplam Çözünmüş Katı Madde
<b>TKN</b>	: Toplam Kjeldahl Azotu
<b>AKM</b>	: Askıda Katı Madde
<b>SO<sub>4</sub><sup>•-</sup></b>	: Sülfat Radikali
<b>OH•</b>	: Hidroksil Radikali
<b>OH<sup>-</sup></b>	: Hidroksil İyonu
<b>V</b>	: Volt
<b>k<sub>gör</sub></b>	: Görünür Hız Sabiti

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### SÜLFAT RADİKALİ OLUŞUMUNA DAYALI İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE ORGANİK BİLEŞİKLERİN GİDERİMİ

FEYZA OMAÇ

İnönü Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

75 + x sayfa

2021

Doç. Dr. Özlem Esen KARTAL

Bu çalışmada, Reaktive Black 5 ve tetrasiklin organik bileşiklerinin sülfat radikali oluşumuna dayalı ileri oksidasyon prosesleri ile giderimi araştırılmıştır. Organik bileşiklerin gideriminde sülfat radikali oluşumuna dayalı ileri oksidasyon proseslerinden UV/peroksidisülfat, UV/peroksimonosülfat, ısı/peroksidisülfat ve ısı/peroksimonosülfat prosesleri uygulanmıştır.

UV/oksidant sisteminde Reaktive Black 5 boyarmaddesinin giderimine pH, boyarmadde başlangıç derişimi ve oksidant miktarının etkileri incelenmiştir. UV/peroksidisülfat sisteminde giderim için uygun pH değerinin 5, UV/peroksimonosülfat için ise 3 olduğu belirlenmiştir. Reaktive Black 5'in derişimi arttıkça giderim azalırken oksidant miktarı arttıkça giderim artmıştır. UV/oksidant sisteminde tetrasiklin giderimine pH etkisi incelenmiş ve pK<sub>a</sub> değerlerine bağlı olarak tetrasiklinin negatif iyon halinde bulunması giderimi artırıcı yönde etki etmiştir. UV/oksidant sisteminde tersiyer-bütül alkol ve etil alkol kullanılarak yapılan deneysel çalışmalarda sülfat radikalinin etkin olduğu belirlenmiştir. Isı/oksidant sisteminde her iki bileşik için sıcaklık arttıkça giderimin arttığı gözlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Sülfat radikali, Peroksimonosülfat, Peroksidisülfat, Aktivasyon, Oksidasyon

## ABSTRACT

Master Thesis  
DEGRADATION OF ORGANIC COMPOUNDS VIA SULFATE RADICAL BASED  
ADVANCED OXIDATION PROCESSES

Feyza OMAÇ

Inonu University  
Graduate School of Nature and Applied Sciences  
Department of Chemical Engineering

75 + x pages

2021

Supervisor: Assoc. Prof. Özlem Esen KARTAL

In this study, degradation of Reactive Black 5 and tetracycline organic compounds via sulfate radical based advanced oxidation processes was investigated. UV/peroxydisulfate, UV/peroxymonosulfate, heat/peroxydisulfate, and heat/peroxymonosulfate processes were applied as sulfate radical based advanced oxidation processes in the degradation of organic compounds.

The effects of pH, initial dye concentration and amount of oxidants on the degradation of Reactive Black 5 in UV/oxidants system were investigated. The optimum pH values for degradation of Reactive Black 5 were found to be 5 and 3 in UV/peroxydisulfate UV/peroxymonosulfate systems respectively. As initial dye concentration increased the degradation of Reactive Black 5 decreased, while as the amounts of oxidants raised degradation increased. The effect of pH on the degradation of tetracycline in UV/ oksidants system was investigated and the presence of tetracycline as a negative ion which depends on  $pK_a$  values of tetracycline enhanced the degradation of tetracycline in the UV/oxidants system. The experimental studies conducted with tertiary-butyl alcohol and ethyl alcohol show that sulfate radical was the dominant radical in the UV/oxidants system.

It was observed that the degradation of both compounds increased as the temperature increased in the heat/oxidants system.

**Keywords:** Sulfate radical, Peroxymonosulfate, Peroxydisulfate, Activation, Oxidation

# 1. GİRİŞ

## 1.1 Çalışmanın Amacı

Su, yeryüzündeki yaşam için en önemli ihtiyaçlardan biridir. Dünyada bulunan toplam su kaynaklarının %1'inden azı insanların kullanımı için uygun olup geri kalanı denizlerde tuzlu su olarak ve buzul kütleleri içerisinde bulunur. Ayrıca kentleşme, sanayileşme, tarımsal faaliyetler ve hızlı nüfus artışı dünyada mevcut olan temiz su kaynaklarının hızla tükenmesine ve kirlenmesine yol açmaktadır. Günümüzde küresel ölçekte yaşanan iklim değişikliği ve Covid-19 pandemi süreci göz önünde bulundurulduğunda su kaynaklarının önemi daha da ortaya çıkmaktadır. Yarı kurak iklim bölgesinde bulunan ülkemizde suya olan gereksinim giderek artmaktadır. Kişi başına düşen yıllık kullanılabilir su miktarı 5000 m<sup>3</sup> ten fazla olan ülkeler su zengini olarak kabul edilebilir iken kişi başına yıllık su tüketimi 1000 m<sup>3</sup> den az olan ülkeler ise su fakiri olarak kabul edilmektedir [1-2]. Türkiye'de kişi başına düşen kullanılabilir yıllık su miktarı 2017 yılı için 1400 m<sup>3</sup> iken 2030 yılında bu değer 1120 m<sup>3</sup> olması beklenmektedir [1]. Buna göre Türkiye kişi başına kullanılabilir su miktarı bakımından su fakiri ülkeler arasında görülebilir. Ülkemizde son 20 yılda, tüketilen toplam su miktarında % 40 oranında bir artış görülmektedir. Nüfus artış hızı, içme-kullanma, tarım, sanayi, enerji sektörlerindeki büyüme dikkate alındığında, önümüzdeki 25 yıl içinde ihtiyaç duyulacak su miktarının bugünkü su tüketiminin üç katına ulaşacağını öngörülmektedir [1]. Çevrenin korunmasına yönelik yasal düzenlemeler ve işletmelerde su ihtiyacının giderek artmasından dolayı, atıksu oluşumunun en aza indirilmesi ve suların tekrar kullanımını giderek önem kazanmaktadır.

Alıcı su ortamlarına kirleticilerin karışması ile suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri değişmekte ve su kirliliği ortaya çıkmaktadır. Su kirliliğinin temel kaynakları endüstriyel, evsel ve tarımsal faaliyetler sonucu ortaya çıkan atıksular gösterilebilir. Kullanılabilir su kaynaklarının yetersiz olması ve bu kaynakların kirlenmesi hem insan sağlığı ve hem de suda yaşayan canlılar için büyük tehlike oluşturmaktadır. Bu nedenle evsel, endüstriyel ve tarımsal atıksuların yeniden kullanımına yönelik fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin birçoğu endüstriyel atıksuların içerdiği toksik maddeler ve dirençli organik bileşikler nedeniyle yetersiz kalmakta ve

atıksuyun içeriğini daha da tehlikeli hale getirebilmektedir [3]. Bu sebeplerden dolayı son yıllarda su kirliliğini önlemek amacıyla endüstriyel atıksuların arıtımında ileri oksidasyon proseslerinin (İOP) kullanım olanakları araştırılmaya başlanmıştır. Sülfat radikali ( $SO_4^{\bullet-}$ ) oluşumuna dayalı ileri oksidasyon proseslerinin (SR-İOP) atıksularda bulunan toksik ve dirençli organik bileşiklerin giderimine uygulanmasına yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Bu proseslerde sülfat radikali, peroksidisülfat (PS) ve peroksimonosülfat (PMS) gibi oksidantların ısı, UV ışını veya geçiş metalleri ile aktivasyonu sonucu oluşmaktadır.

Bu çalışmada Reactive Black 5 (RB5) ve tetrasiklin hidroklorür (TC) organik bileşiklerin sülfat radikali oluşumuna dayalı ileri oksidasyon prosesleri ile giderilmesinin araştırılması amaçlanmıştır. Sülfat radikalleri, peroksidisülfat ve peroksimonosülfat oksidantlarının UV ve ısı aktivasyonu sonucu elde edilmiştir. Seçilen organik bileşiklerin gideriminde UV/peroksidisülfat, UV/peroksimonosülfat, ısı/peroksidisülfat ve ısı/peroksimonosülfat prosesleri uygulanmıştır. Bu çalışmanın sonuçlarının endüstriyel atıksularda bulunan organik kirleticilerin giderilerek atıksu arıtımına ve su kirliliğinin önlenmesine katkı yapacağı beklenmektedir.

## 1.2 Çalışmanın Yöntemi

Bu çalışmada, model organik bileşik olarak seçilen Reactive Black 5 ve tetrasiklinin sülfat radikali oluşumuna dayalı ileri oksidasyon prosesleri ile giderimi incelenmiştir. Oksidant olarak peroksidisülfat ve peroksimonosülfat kullanılmıştır. Sülfat radikaline dayalı ileri oksidasyon proseslerinden UV/peroksidisülfat, UV/peroksimonosülfat, ısı/peroksidisülfat ve ısı/peroksimonosülfat prosesleri uygulanmıştır. Reaktif Black 5 boyarmaddesi için UV/oksidant proseslerinde pH, boyarmadde başlangıç derişimi ve oksidant miktarlarının etkileri ve tetrasiklin bileşigi için ise aynı proseslerde pH etkisi incelenmiştir. Isı/oksidant proseslerinde her iki bileşik için sıcaklık etkisi araştırılmıştır. UV/peroksimonosülfat prosesleri için pH, RB5 başlangıç derişimi ve oksidant miktarının etkileri incelenmiştir. UV/oksidant sisteminde sülfat ve hidroksil radikallerinden hangisinin etkin olduğu tersiyer-bütül alkol ve etil alkol kullanılarak belirlenmiştir.

## 2.KURAMSAL TEMELLER

### 2.1 Endüstriyel Atıksu Arıtımı

Potansiyel kirleticilerin su kalitesinde istenmeyen değişime sebep olacak miktarda su ortamlarında bulunmasıyla su kirliliği oluşmaktadır. Su kirliliğinin temel kaynakları evsel, endüstriyel ve tarımsal atıksulardır. Endüstriyel atıksular, hammaddelerin işlenmesi ve ürünlerin üretilmesi işlemlerinden kaynaklanan atıksulardır. Bu atıksular endüstrideki yıkama, ısıtma, ekstraksiyon, reaksiyon ürünlerini ayırma, taşıma ve kalite kontrol işlemlerinden kaynaklanabilir. Endüstriyel atıksular endüstri türüne ve işlenen malzemelere bağlı olarak çok çeşitli bileşimlere sahiptir. Bu atıksular yüksek organik ve inorganik madde içeriğine sahip olabilir. Bu durum toplam askıda katı madde (TAKM), biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) değerlerinin yüksek olması anlamına gelir. Evsel atıksularda pH değeri 6-9 aralığında iken, endüstriyel atıksularda pH değeri bu aralığın çok üstün de veya altında görülebilir [4].

Endüstriyel atıksular, çoğunlukla organize sanayi bölgelerinden kaynaklanırken, evsel atıksu kanalizasyon, konut, ofis, fabrika, çeşitli kamusal yapılar ve sıhhi tesislerden boşaltılan atıksulardır. Evsel atıksuların içeriğinin yaklaşık %99'u su olup, geri kalan içerik organik ve inorganik bileşenlerden oluşmaktadır. Evsel atıksuların çeşitliliğinin daha az olmasının aksine, endüstriyel atık sular tek bir endüstri türünden gelen atıksular için bile çok farklı içerikler barındırmaktadır. Bu farklılıkların nedeni, her bir sahadaki işletim prosesleri ve kullanılan ham maddelerden kaynaklanmaktadır. Bir fabrikadan çıkan atıksuyun özellikleri zamanla da değişebilmektedir. Bazı durumlarda da evsel atıksular ile endüstriyel atıksular aynı yere boşaltılmaktadır. Bu tür boşaltımlara izin verilmeden önce fabrikalarda ön arıtma yapılması gerekmektedir. Ön işlem olarak, pH'ın 6-9 arasına getirilmesi ve BOİ değerinin ayarlanmasını tavsiye edilmektedir. Bunların yapılmasının amacı alıcı kanalizasyon şebekelerini korozyondan korumak ve arıtma tesisinin performansını etkileyecek aşırı organik substrat yüklemesinin önüne geçmektir. Sonuç olarak endüstriyel atıksuların arıtımı için ön arıtma ve diğer arıtma gereksinimlerini dikkatli bir şekilde değerlendirip diğer sistemlerle birlikte kullanmak akıllıca bir yaklaşım olmaktadır [4-5].

Endüstriyel atıksuların arıtımında Şekil 2.1' de görüldüğü gibi biyolojik, fiziksel ve kimyasal yöntemler uygulanmaktadır. Arıtılacak atıksuyun özelliklerine göre bu yöntemlerden biri veya birkaçı seçilip uygulanabilir.

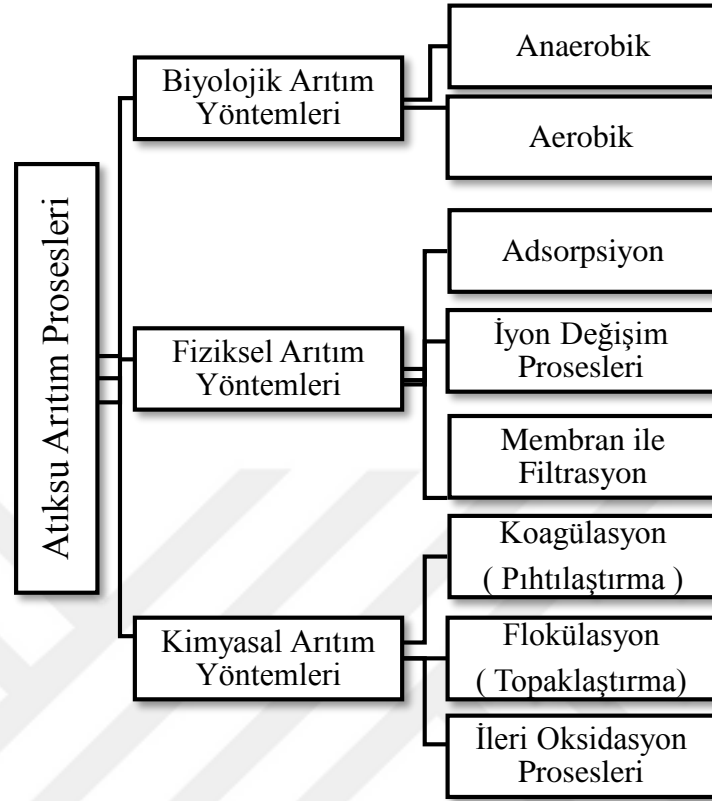
Biyolojik arıtma yöntemleri aerobik ve anaerobik olarak uygulanabilir. Uzun yıllardan beri uygulanan bu arıtma yöntemlerinde mikroorganizmalar kullanılarak atıksulardaki organik kirleticiler giderilmektedir. Biyolojik arıtma her zaman en ekonomik yöntem olmuştur. Bu yöntem ile çeşitli bakteri, yosun, maya ve mantarlar, organik kirleticileri besin olarak kullanarak kirleticileri ortadan gidermeyi amaçlamaktadır. Aerobik arıtım yönteminde atıksu içerisinde moleküler oksijene gereksinim duyulurken, anaerobik arıtımda biyolojik parçalanma oksijensiz ortamda gerçekleşmektedir. Bu proseslerde mikroorganizmalar, kirleticileri daha küçük yapılara parçalayarak BOİ ve KOİ değerlerini azaltmaktadır.

Fiziksel arıtım yöntemleri adsorpsiyon, membran filtrasyon ve iyon değişim proseslerinden oluşur. Adsorpsiyon sıvı veya gaz fazında çözülmüş halde bulunan maddelerin katı bir yüzey üzerinde kimyasal veya fiziksel kuvvetlerle tutulmaları işlemidir. Adsorpsiyon su arıtımında çoğunlukla renk ve koku giderimi için kullanılırken, endüstriyel atıksu arıtımında çözülmüş organik madde giderimi için kullanılmaktadır. İyon değişim proseslerinde atıksuda bulunması istenmeyen, anyon ve katyonlar uzaklaştırılmaktadır. Bu proses sırasında katyonlar hidrojen veya sodyum iyonu ile, anyonlar da hidroksil iyonu ile yer değiştirirler [6]. Membran filtrasyon gözenekli ve seçici malzemeler kullanılarak iki veya daha fazla bileşeni ayırma işlemidir. Tek başına yeterli bir işlem olmayıp, ikincil arıtma çıkışının ön arıtımından sonra üçüncül arıtma olarak kullanılmaktadır. Membran filtrasyonu fiziksel engelleyici görevi gördüğünden, geleneksel kirleticilerin bu membranlar ile giderim verimleri askıdaki bağlı olan bu kirleticilerin fraksiyonlarına bağlıdır [7].

Kimyasal arıtım yöntemleri koagülasyon, flokülasyon ve ileri oksidasyon prosesleridir. Koagülasyon, atıksuda bulunan, koloidal maddelerin uzaklaştırılması amacıyla uygulanmaktadır. Koagülasyonun amacı, parçacıklar arasındaki itme kuvvetini yok ederek, parçacıkları bir araya getirebilmektir. Flokülasyon işleminde hızlı karıştırma sonrası yüzey yükleri en aza indirgenir ve aralarında itici güç bulunmayan parçacıklar bir araya gelerek daha büyük tanecikler oluşur [5]. Bu yöntemlerde yüksek verimlere ulaşılmasına karşın aşırı çamur oluşumu yöntemlerin tercih edilmeme sebeplerindedir. Çizelge 2.1'de görüldüğü gibi atıksu arıtım prosesleri seçilirken birçok parametre ortaya



çıkmaktadır [6]. Üstünlük ve sakıncaları göz önünde bulundurularak ana kriterler belirlenip en uygun yönteme karar verilmelidir.



**Şekil 2.1 :** Endüstriyel atıksuların arıtılmasında uygulanan yöntemler

Bu yöntemlerin endüstriyel atıksu arıtımlarında yetersiz kalmalarından ötürü son yıllarda alternatif arıtım yöntemleri arayışlarına gidilmiştir. Bu çalışmalar sonucu sülfat ve hidroksil radikalleri oluşumuna dayanan ileri oksidasyon prosesleri (İOP) geliştirilmiştir. İleri oksidasyon proseslerinin yüksek etkinliğine rağmen maliyetli bir yöntem olması tek başına kullanımını kısıtlamaktadır. Bu yüzden geleneksel arıtım yöntemleriyle birlikte kullanımı daha yaygındır. Şekil 2.2’ de ileri oksidasyon prosesleri ve biyolojik arıtım yöntemlerinin birlikte kullanıldığı koşullar görülmektedir. Endüstriyel atıksuların analizleri sonucunda toksisite yüzdelere göre bu yöntemlerin kullanım öncelikleri belirlenir. Yüksek toksisiteye (yüksek toksik >%50) sahip atıksulara doğrudan ileri oksidasyon prosesleri uygulanırken, kısmen toksik (%10-50) veya düşük toksisiteye (<%10) sahip atıksular ile toksik olmayan atıksuların biyolojik olarak giderebilirlik analizlerine göre uygulanacak yöntemler belirlenir. İleri oksidasyon prosesleri boyunca biyolojik olarak giderilebilirlik analizi sonrasında seyreltilmiş ve seyreltilmemiş olarak ayrılmaktadır. Bu ayırım sonucu biyolojik olarak giderilemeyen atıksulara ileri oksidasyon prosesleri uygulanmaktadır.

Uygulanan bu yöntemlerin ardından, KOİ değerine göre atıksuyun deşarjına karar verilmektedir. İleri oksidasyon prosesleri boyunca biyolojik giderebilirlik analizleri sonucu oluşturulan bu döngü tekrar edilmektedir [8]. Bu çalışmada tekstil endüstrisinde boyama işleminde yaygın olarak kullanılan Reactive Black 5 azo boyarmaddesinin ve ilaç endüstrisinde hayvan sağlığında tedavi edici antibiyotik olarak kullanılan tetrasiklinin sülfat radikali oluşumuna dayalı ileri oksidasyon yöntemleri ile giderimi incelendiğinden tekstil ve ilaç endüstrisi atıksularının arıtılması ayrı başlıklar altında verilmiştir.

### **2.1.1 Tekstil atıksularının arıtılması**

Tekstil endüstrisi, en yoğun su ve kimyasal madde tüketen endüstri kollarından birisidir. Bundan dolayı tekstil endüstrisinde farklı üretim işlemleri sonunda yüksek BOİ ve KOİ içeriğine sahip fazla miktarda renkli atıksular ortaya çıkmaktadır. Tekstil endüstrisinde 1 kg ürün üretmek için yaklaşık olarak 125-150 litre atıksu ortaya çıkmaktadır[9]. Kullanılan boyarmaddeler ve yardımcı kimyasal maddelerden dolayı bu atıksular toksik ve organik içeriği yüksek olmaktadır. Ayrıca azo boyarmaddelerin fiksasyon etkinliği %60-90 arasında değıştığından atıksu içerisinde tekstil ürününe bağlanmayan boyarmadde bulunmaktadır. Bu boyarmaddenin derişiminin 1 mg L<sup>-1</sup> altında olması bile ekosistemi olumsuz etkilemektedir [10]. Tekstil atıksuyunun özelliklerini belirlemede BOİ, KOİ, toplam çözünmüş katı madde (TÇKM), toplam askıda katı madde (AKM), toplam kjeldahl azotu (TKN), renk, bulanıklık, ağır metal içeriği gibi parametreler kullanılır [6]. Atıksuların giderilebilirliği doğrudan bu parametrelere bağlıdır. BOİ/KOİ oranı atıksuların arıtımında biyolojik olarak giderebilirliğin ölçüsüdür. Bu değerin 0.4'ün altında olması atıksuyun biyolojik olarak giderilemeyeceğini göstermektedir. Tekstil atıksularında bu değeri 0.06-0.35 arasında değışmektedir. Bu durum tekstil atıksularının biyolojik olarak giderilebilmesinin zor olduğunu göstermektedir [11]. Tekstil atıksuları aerobik olarak biyolojik arıtma ile giderilememektedir. Anaerobik olarak biyolojik arıtma ile azo boyarmaddelerin giderimi sağlanmakla birlikte ara ürün olarak toksik aromatik aminler oluşmaktadır [12-13]. Çizelge 2.2' de tekstil atıksuların özellikleri verilmiştir [14].

**Çizelge 2.1 :** Tekstil atıksularında kullanılan çeşitli yöntemlerin üstünlükleri ve sakıncaları

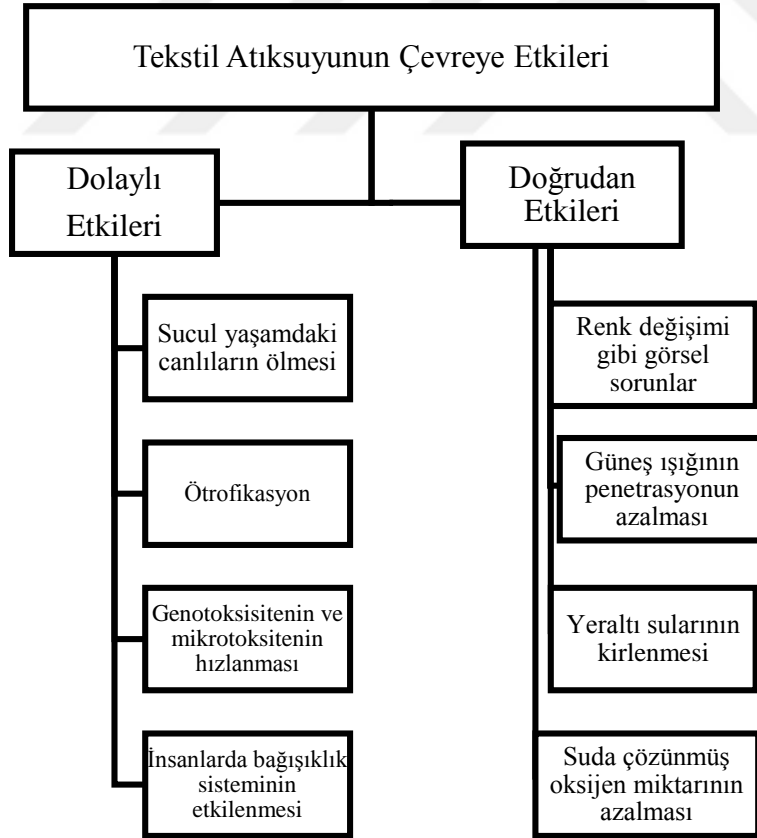
[6]

<b>Arıtım Yöntemleri</b>	<b>Üstünlükler</b>	<b>Sakıncalar</b>
Kimyasal koagülasyon ve flokülasyon işlemi	-Ekonomik olarak uygulanabilir olması -Renk gideriminde yeterli olması	-Çamur üretiminin olması
Biyolojik prosesler	-Çevre dostu olması	-Sürecin yavaş olması -Kısıtlı bir sıcaklık aralığında çalışılabilir olması
İyon değişimi	-Kolay rejenerasyon yapılabilmesi	-Tüm boyarmaddelere uygulanamıyor olması
Membran filtrasyonu	-Her türlü boyanın giderilebilmesi	-Yüksek maliyetli olması -Konsantre çamur üretiminin olması
İleri oksidasyon prosesleri	-Biyolojik olarak giderilemeyen bileşikleri gidermesi -Laboratuvar ölçekli çalışmalarda etkili oksidasyonun sağlanabilmesi	-Yüksek maliyetinden dolayı endüstriyel uygulamalar da zorluk yaşanması
Adsorpsiyon	-Çok çeşitli bileşiklerin giderimine uygulanabilmesi	-Kirleticilerin tamamen giderilemeyip bir fazdan diğerine aktarılması



**Çizelge 2.2 : Tekstil atıksuların özellikleri [14]**

Parametreler	Standart Atıksu Değerleri
BOİ (mg L <sup>-1</sup> )	80-6000
KOİ (mg L <sup>-1</sup> )	150-12000
pH	7.0- 9.0
Renk (Pt-Co)	50-2500
TÇKM (mg L <sup>-1</sup> )	2900-3100
TAKM (mg L <sup>-1</sup> )	15-8000
Klor (mg L <sup>-1</sup> )	1000-1600
TKN (mg L <sup>-1</sup> )	70-80



**Şekil 2.3 : Tekstil atıksularının çevreye etkileri [6]**

Şekil 2.3’de tekstil atıksularının arıtılmadan deşarj edilmesi durumunda ortaya çıkan etkiler verilmiştir [6]. Bu etkiler dolaylı veya dolaysız olarak sınıflandırılabilir. Sucul yaşamdaki canlıların ölmesi, ötrofikasyon, genotoksisitesinin hızlanması, insanlarda bağışıklık sisteminin etkilenmesi dolaylı etkiler arasındadır. Renk değişimi gibi görsel sorunların ortaya çıkması, güneş ışığının penetrasyonunun azalması, kirleticilerin yeraltına sızarak yeraltı sularının kirletmesi ve suda çözünmüş oksijen miktarının azalması da doğrudan etki olarak belirtilebilir. Tekstil atıksularının arıtılması belirtilen bu dolaylı ve doğrudan etkilerden dolayı çok önemlidir.

**Çizelge 2.3 : Boyarmaddelerin sınıflandırılması [17]**

<b>Kimyasal yapılarına göre</b>	<b>Boyama özelliklerine göre</b>	<b>Çözünürlüklerine göre</b>
-Azo boyarmaddeleri	-Bazik (katyonik)	-Suda çözünen
-Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri	boyarmaddeler	boyarmaddeler
-Polimetin boyarmaddeleri	-Asit boyarmaddeler	-Suda çözünmeyen
-Arilmetin boyarmaddeleri	-Direkt boyarmaddeler	boyarmaddeler
-Aza annanulen boyarmaddeleri	(substantif)	
-Aza annanulen boyarmaddeleri	-Mordan boyarmaddeler	
-Karbonil boyarmaddeleri	-Reaktif boyarmaddeler	
-Kükürt boyarmaddeleri	-Küpe boyarmaddeleri	
	-İnkişaf boyarmaddeleri	
	-Metal kompleks boyarmaddeleri	
	-Dispersiyon boyarmaddeleri	
	-Pigment boyarmaddeleri	

Tekstil endüstrisinde ürüne renk vermek için boyama işlemi yapılmaktadır. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddeler çeşitli şekilde sınıflandırılabilir. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına, boyama özelliklerine ve çözünürlüklerine göre sınıflandırılması Çizelge 2.3’de verilmektedir [17]. Boyarmaddenin rengini veren kromofor grubu olarak (-

N=N-) bulunan azo boyarmaddeler tekstil boyarmaddelerinin %60-70'ini oluşturmaktadır [15-16]. Azo boyarmaddeler ürüne boyanın tutunmasını tam sağladığı için genellikle tekstil endüstrisinde tercih edilmektedir. Karmaşık molekül yapılarından dolayı azo boyarmaddelerin biyolojik olarak giderimi zor olmaktadır. Bu sebeplerden dolayı geleneksel atıksu arıtımı yöntemleri yetersiz kalmakta ve boyarmadde içeren atıksu arıtımı için alternatif yöntemlere gereksinim duyulmaktadır.

### **2.1.2 İlaç atıksularının arıtılması**

Farmasötiklerin yüzey ve yeraltı sularında ortaya çıkardığı kirlilik, birçok ülke tarafından önemli bir çevre sorunu olarak kabul edilmeye başlanmıştır. Suda en yaygın olarak tespit edilen farmasötik gruplar; antienflamatuarlar ve analjezikler, antidepresanlar, antiepileptikler, lipit düşürücü ilaçlar, ülser önleyici ilaçlar ve antihistaminler, antibiyotikler ve diğer maddelerdir.

Farmasötik atıklar hormonlar gibi aktif bileşikler, antibiyotikler, toksik maddeler, yüzey aktif maddeler ve uçucu organik bileşikler içeren ilaç kalıntılarıdır. Farmasötik atıklar çevredeki potansiyel biyoaktif kimyasallar olarak kabul edilmektedir. Dünyada ilaç endüstrisinde fazla miktarlarda farmasötik atık üretilmektedir. Düşük derişimlerde bulunan farmasötik atıkların ekosistemde birikmesi antibiyotiklere dirençli bakteri oluşumuna yol açmaktadır [18]. Farmasötik atıkların içme suyu kaynaklarına ulaşip su kalitesini bozması ve insan sağlığı üzerindeki toksikolojik tehlikeleri nedeni ile çözülmesi gereken bir sorundur. Farmasötik atıksu terimi esas olarak farmasötiklerin üretimi sırasında ortaya çıkan atıksuları ve atıkları ifade eder. Bununla birlikte hastanelerde ve evlerde kullanılmayan ilaçların uygun bir şekilde imha edilmemesi farmasötik atık kaynağı haline gelir. Farmasötik atıksuların geleneksel arıtım yöntemleriyle giderilmesinde karşılaşılan zorluklar bilim dünyasını yeni alternatif yöntemler arayışına yöneltmiştir. Farmasötik atıksuların BOİ/KOİ oranı 0.1-0.6 arasındadır [19]. Bu oran farklı işlem basamaklarındaki fermantasyon atıksuyu ve kimyasal üretim atıksuyuna dayalıdır ve farmasötik atıksuyun biyolojik olarak giderilebilir olmadığını göstermektedir [20]. Çizelge 2.4' de farmasötik atıksuların özellikleri verilmiştir [21].

**Çizelge 2.4 : Farmasötik atıksuların özellikleri [21]**

<b>Parametreler</b>	<b>Standart atıksu değerleri</b>
BOİ (mg L <sup>-1</sup> )	900-4000
KOİ (mg L <sup>-1</sup> )	2000-6000
pH	1.5-6.0
Yağ ve Gres (mg L <sup>-1</sup> )	35-2000
TÇKM (mg L <sup>-1</sup> )	1350-7250
TAKM (mg L <sup>-1</sup> )	500-2000
TKN (mg L <sup>-1</sup> )	800-1000

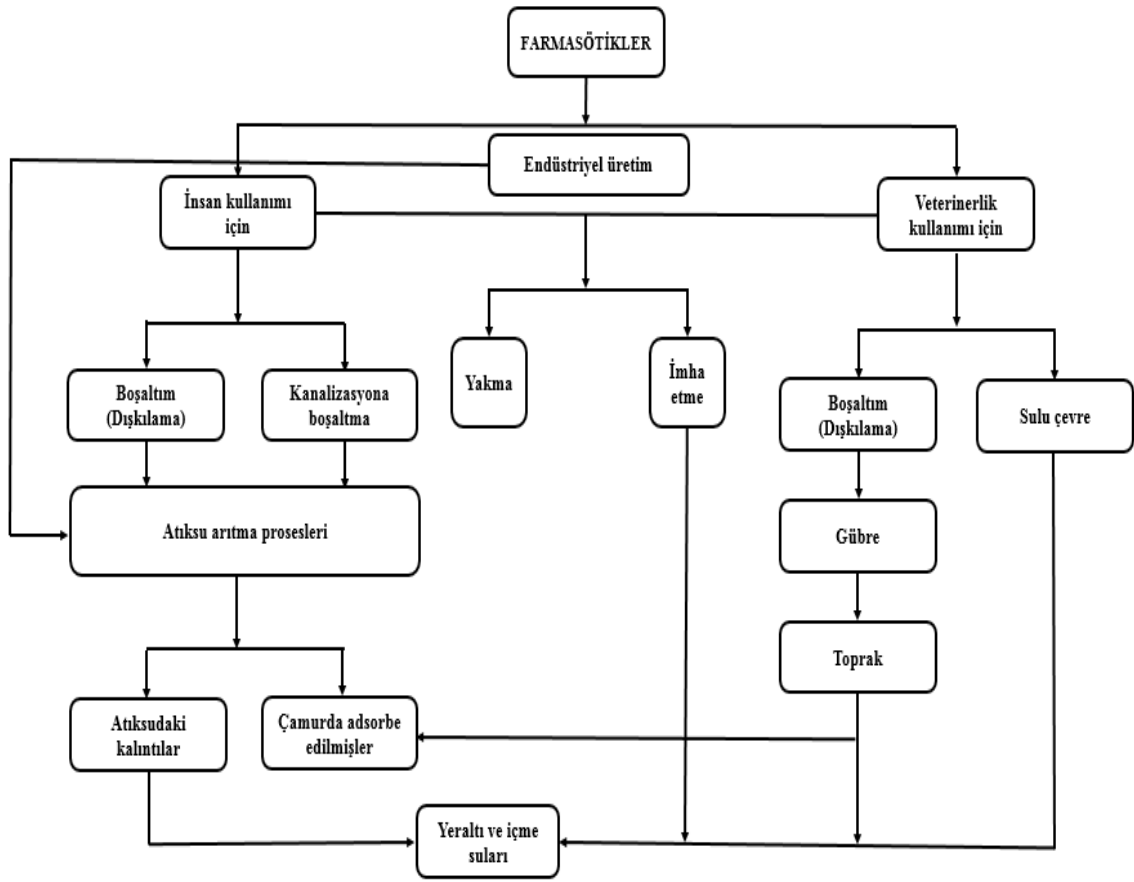
İlaç endüstrisi atıksuların kaynakları genel olarak evsel atıksular, fermantasyon sürecinde kullanılmış sıvılar, kimyasal atıklar, buharlaşmadan kaynaklanan yoğunlaştırıcı atıkları, zemin ve laboratuvar yıkama atıkları şeklinde sınıflandırılabilir. Bu nedenle farmasötik atıksu, çevreyi kirleten ev ve hastanelerin yanı sıra ilaç endüstrisinden de gelen atıkları içermelidir. İlaçların biyoteknolojik üretiminde tamponlar, şelatörler ve antibiyotikler gibi yardımcı maddeler olarak kullanılan kimyasallar su ortamına verilir. Son çalışmalarda hastanelerde kullanılan ilaçların %15-20'sinin biyo-birikimli olduğu görülmektedir. Bu durum eko-toksikolojik etkiler yaratmaktadır. İlaçlar su ortamlarına sadece ilaç üretimiyle değil insan ve hayvan sağlığını tedavi amacıyla da girmektedir. İlaçlar biyolojik bozulmaya karşı özel olarak üretilmektedirler. Bu durum, ilaçların kimyasal yapılarını insan vücudunda varlıklarını tedavi edecek kadar uzun süre koruyabilecekleri ve çoğunlukla orijinal formda çevreye geri verebilecekleri anlamına gelmektedir [22]. Farmasötikler sadece insanların ve evcil hayvanların özel metabolik proseslerini hedefleyebildiği gibi çok düşük derişimlerde bile hedef olmayan organizmalar üzerinde etkili olmaktadır. Bu da karasal ve sucul ortamda yaşayan organizmalar için büyük bir risk oluşturmaktadır. Farmasötiklerin su ortamında bulunuşunu ve etkisini tahmin etmek kolay olmasa da, ön görülen maruz kalma yolları Şekil 2.4' de gösterilmiştir [23].

Farmasötiklerin su kaynaklarına girişi insan ve hayvan sağlığında kullanımı ve endüstriyel üretim yolu ile olmaktadır. İnsan sağlığında kullanılması durumunda var olan atıksu arıtım proseslerine kanalizasyon yolu ile ulaşmaktadır. Bu arıtım proseslerinde arıtılmayan farmasötikler yeraltı ve içme sularına karışmaktadır. Hayvan sağlığı için



kullanım sonucunda boşaltım yolu ile toprağa ve sulu ortama karışmaktadır. Farmasötiklerin üretimi sırasında proseslerden gelen atıksuyun yeterince arıtılmaması durumunda yeraltı ve içme sularına karışma olmaktadır.

Atıksu arıtma tesislerine gelen sularda ve yüzey sularında bulunan farmasötik atıklar, uygun bir giderim yöntemi kullanılmadan çevreye verildiğinde ekosistem üzerinde olumsuz etkilere neden olmaktadır. Geleneksel atıksu arıtma tesisleri sulu fazda kalan farmasötiklerin tamamen veya büyük oranda giderilmesi için yetersiz kalmaktadır. Bu durum, giderimi arttırmak için daha ileri arıtma teknolojilerinin gereksinimini ortaya çıkarmakta ve ileri oksidasyon prosesleri üzerine olan araştırmaları önemli hale getirmektedir [23].



**Şekil 2.4 :** Farmasötik atıkların çevredeki su kaynaklarına girişi [23]

Bu çalışmada tekstil endüstrisinde boyama işleminde kullanılan Reaktif Black 5 boyarmaddesi ve ilaç endüstrisinde hayvan sağlığı için kullanılan tetrasiklinin giderimi sülfat radikali oluşumuna dayalı ileri oksidasyon prosesleri ile incelendiğinden bundan sonraki bölümler de bu konu ayrıntılı olarak verilmiştir.

## 2.2 Sülfat Radikali Oluşumuna Dayalı İleri Oksidasyon Prosesleri

İleri oksidasyon prosesleri, oksidasyon potansiyeli yüksek olan serbest radikallerin reaksiyon ortamında üretilmelerine dayanan proseslerdir. İleri oksidasyon prosesleri, birçok farklı moleküler yapıda organik ve inorganik kirleticinin giderimi için etkin arıtma yöntemleridir. Bu prosesler farklı şekillerde sınıflandırılabilir. Bu çalışmada sınıflandırma Şekil 2.5’ de görüldüğü gibi oluşturulan radikallere göre yapılmıştır. Buna göre ileri oksidasyon prosesleri sülfat ve hidroksil radikali oluşumuna dayalı olmak üzere ikiye ayrılmıştır. Sülfat radikali oluşumuna dayalı ileri oksidasyon prosesleri uygulanan aktivasyon yöntemlerine göre UV, ısı, geçiş metalleri, heterojen ve diğer aktivasyon yöntemleri olarak sınıflandırılabilir. Hidroksil radikali oluşumuna dayalı ileri oksidasyon prosesleri de homojen (foto-fenton, UV/O<sub>3</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/ultrasonik ve UV/fotoliz) ve heterojen (UV/O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, UV/persülfat/TiO<sub>2</sub> ve UV/TiO<sub>2</sub>) olarak Çizelge 2.5’ de görüldüğü gibi ikiye ayrılmaktadır.

**Çizelge 2.5 :** İleri oksidasyon proseslerinde oluşturulan radikallerin karşılaştırılması

Özellik	Hidroksil radikali	Sülfat radikali
Oksidasyon potansiyeli (V)	1.8-2.7	2.5-3.1
Yarılanma ömrü (µs)	10 <sup>-3</sup>	30-40
Seçicilik	Daha az seçici bir radikaldir.	Seçici bir radikaldir.

Çizelge 2.5’ de görüldüğü gibi sülfat radikali 2.5-3.1 V oksidasyon potansiyeline sahip, seçici ve yarılanma ömrü 30-40 µs olan güçlü bir oksidanttır. Hidroksil radikali ise 1.8-2.7 V oksidasyon potansiyeline sahip, daha az seçici ve yarılanma ömrü 10<sup>-3</sup> µs olan oksidanttır [24-25]. Her iki radikalde elektronegatifdir.

Hidroksil radikali, organik bileşikleri üç farklı mekanizma ile parçalar [26-27]. Bunlar;

- Hidrojen ayrılması

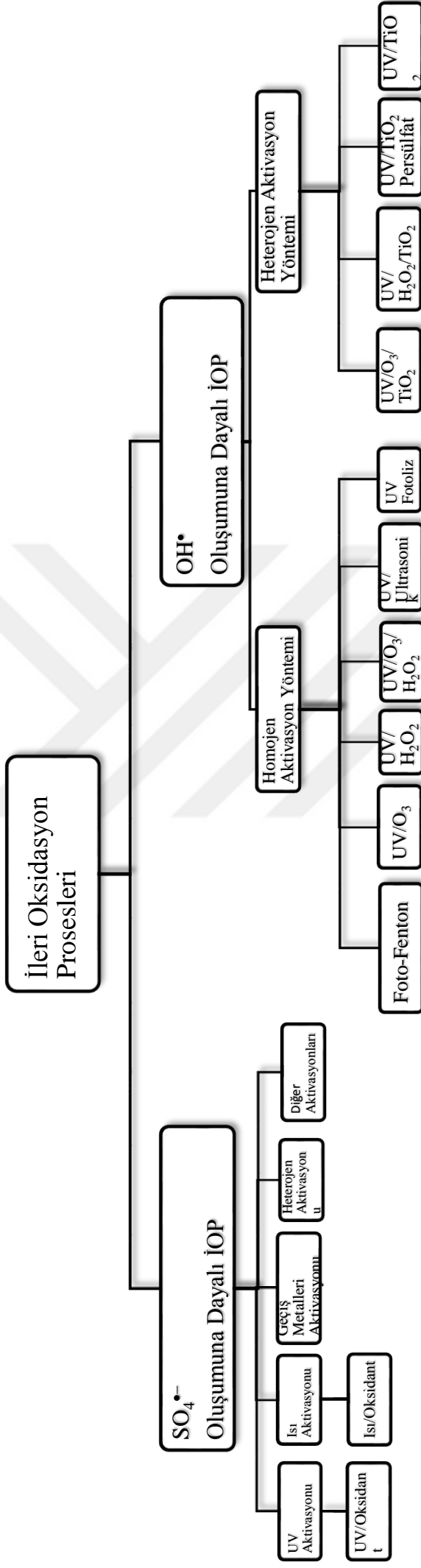


- Elektron transferi



- Hidrojen eklemesi

Sülfat radikali de hidroksil radikallerine benzer mekanizmalarla organik bileşikleri parçalar. Alkanlar, eterler ve alkoller gibi bileşiklerdeki C-H bağlarından hidrojen ayrılması, karboksilatlar, aminler ve aromatik bileşiklerden elektron transferi ve çift bağ veya aromatik halkalara hidrojen eklenmesi yoluyla organik bileşikler parçalanmaktadır [28-29]. Ayrıca birçok alifatik asitin dekarboksilasyonu yalnızca sülfat radikali ile gerçekleşmektedir. Bu durum hidroksil radikali ile görülmemektedir. Buna ek olarak sülfat radikali çözeltilerdeki klor iyonlarını nötr ortam koşullarında oksitleyebilmektedir. Bu durumun hidroksil radikali ile gerçekleşmesi zordur [29]. Sülfat radikali elektrofilik olduğundan amino (-NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub>), hidroksil (-OH) ve alkoksi (-OR) grupları gibi elektron bağlayan gruplar ile daha kolay birleşir. Buna karşılık sülfat radikali elektron çeken (-X, -NO<sub>2</sub>, -CN, -COOR, -SO<sub>3</sub>H, -CHO, -CHR) gruplarla daha yavaş reaksiyona girmektedir. Aromatik moleküllerde amino gibi elektron bağlayan grupların bulunması sülfat radikali ile reaksiyon hızını arttırırken, elektron çeken grupların bulunması ise reaksiyon hızını azaltacaktır [25]. Sülfat radikali oluşumuna dayalı ileri oksidasyon proseslerinde oksidant olarak peroksidisülfat ve peroksimonosülfat kullanılmaktadır. Bu oksidantlarla birlikte diğer oksidantların oksidasyon potansiyelleri Çizelge 2.6'da verilmiştir [30-31].



Şekil 2.5 : İleri oksidasyon proseslerinin sınıflandırılması

**Çizelge 2.6 :** Yaygın olarak kullanılan oksidantların oksidasyon potansiyelleri [30-31]

Oksidant	Oksidasyon potansiyeli (V)
Flor (F)	3.0
Hidroksil radikali (OH•)	2.8
Sülfat radikali (SO <sub>4</sub> • <sup>-</sup> )	2.5-3.1
Peroksimonosülfat radikali (SO <sub>5</sub> • <sup>-</sup> )	1.1
Ozon (O <sub>3</sub> )	2.1
Peroksidisülfat (S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> )	2.01
Peroksimonosülfat (HSO <sub>5</sub> <sup>-</sup> )	1.82
Hidrojen peroksit (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1.8
Permanganat (MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	1.68
Klor dioksit (ClO <sub>2</sub> )	1.5
Klor (Cl <sub>2</sub> )	1.4

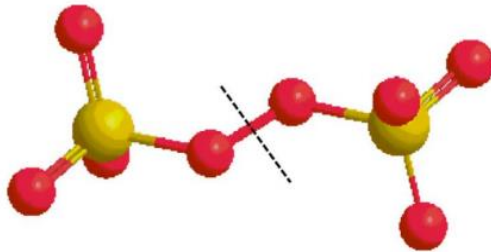
Sülfat radikali oluşumuna dayalı ileri oksidasyon prosesleri son yıllarda hem akademik hem de endüstriyel alanda büyük ilgi görmektedir. Sülfat radikali oluşumuna dayalı ileri oksidasyon proseslerinin, hidroksil radikali oluşumuna dayalı ileri oksidasyon proseslerinden farklı birçok üstünlüğü bulunmaktadır. Sülfat radikalinin oksidasyon potansiyeli, hidroksil radikalinin oksidasyon potansiyelinden daha yüksektir. Sülfat radikali geniş bir pH 2.0-8.0 aralığında organik kirleticilerle reaksiyona girmektedir. Sülfat radikali perflorokarboksilik asit gibi hidroksil radikalinin gideremediği refrakter bileşikleri giderebilmektedir. Sülfat radikali elektron transferi mekanizması yolu ile reaksiyona girdiğinden sularda bulunan doğal organik bileşikler tarafından daha az tüketilmektedir. Sülfat radikalinin hidroksil radikaline göre daha kararlı bir yapı sahip olması ve yarılanma ömrünün uzun olması sülfat radikali oluşumuna dayalı ileri oksidasyon proseslerini üstün kılmaktadır [32-33].

## 2.3 Oksidantlar

Sülfat radikaline dayalı ileri oksidasyon proseslerinde peroksidisülfat ve peroksimonosülfat olmak üzere iki oksidant kullanılmaktadır.

### 2.3.1 Peroksidisülfat

Peroksidisülfat, persülfirik asitten sülfat tuzlarının elektrolizi ile üretilir. Sodyum, potasyum veya amonyum şeklinde tuzları halinde bulunur. Bunlar içerisinde en yaygın kullanılanı sodyum peroksidisülfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) ve potasyum peroksidisülfattır ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ). Eşitlik 2.3 ve 2.4' de görüldüğü gibi  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  suda çözündüğünde persülfat iyonunu ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) oluşturmaktadır. Bu iyonun sudaki çözünürlüğü  $730 \text{ g L}^{-1}$ 'dir ve sudaki çözeltisi asidiktir [34].



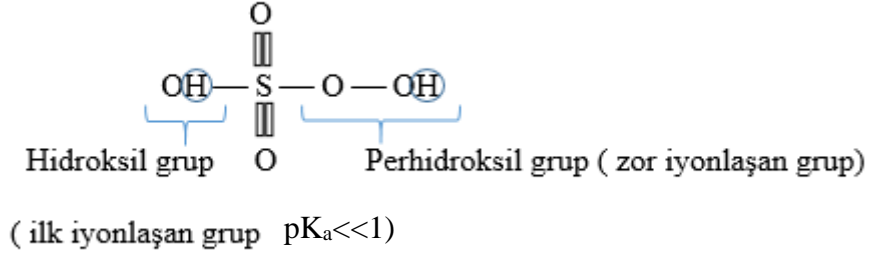
Şekil 2.6 : Persülfat iyonunun yapısı [32]

Şekil 2.6' da persülfat iyonunun yapısı verilmiştir [32]. Burada sarı renk kükürt atomlarını, kırmızı renk oksijen atomlarını ve kesik çizgi sülfat radikali oluşumu için peroksi bağının ( a - O - O - b ) konumunu göstermektedir. Persülfat iyonu, peroksi bağına göre simetrik yapıya sahiptir. O-O bağının uzunluğu  $1.497 \text{ Å}$  ve bağ enerjisi ise  $140 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'dir [34].

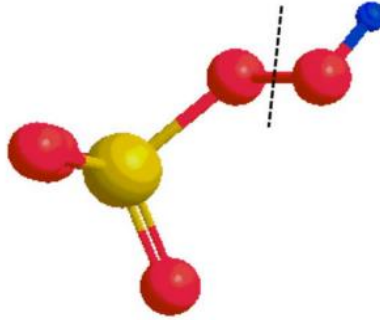
### 2.3.2 Peroksimonosülfat

Karo asit (peroksimonosülfirik asit,  $\text{H}_2\text{SO}_5$ ) güçlü bir oksidant olmakla birlikte kararsız bir yapıda bulunmaktadır. Üçlü tuz ( $\text{KHSO}_5 \text{ KHSO}_4 \text{ K}_2\text{SO}_4$ ) hali kararlı yapıda olduğundan ticari olarak bu yapıda kullanılmaktadır. Karo asit %86' lık hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ile derişik sülfirik asitin ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) reaksiyona girmesi ile oluşan ürünün potasyum

karbonat ( $K_2CO_3$ ) ile nötralize edilmesi ile hazırlanır [35]. Karo asidin molekül yapısı şekil 2.7’ de verilmiştir. Yapısında hidroksil ve perhidroksil grup bulunmaktadır. İlk olarak hidroksil grubunun iyonlaşması ile monoanyon (peroksimonosülfat iyonu,  $HSO_5^-$ ) formuna geçmektedir. Daha sonra perhidroksil grubunun iyonlaşması ile dianyon ( $SO_5^{2-}$ ) formunda bulunmaktadır. Peroksimonosülfatın ( $HSO_5^-$ ) sudaki çözünürlüğü  $250 \text{ g L}^{-1}$ ’den büyük olduğu için suda kolaylıkla çözülebilmektedir. Sulu çözeltisi asidiktir.



Şekil 2.7 : Karo asidin molekül yapısı



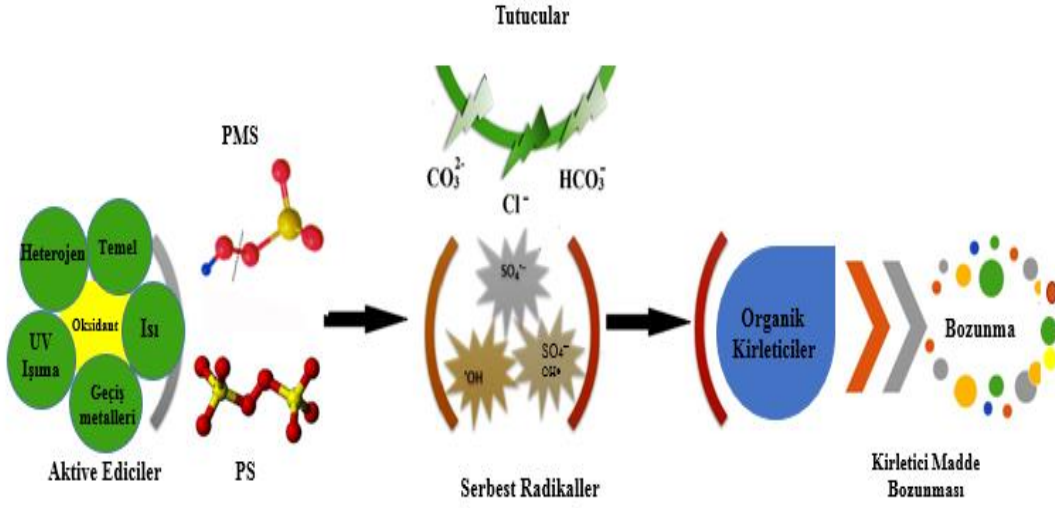
Şekil 2.8 :  $HSO_5^-$  iyonunun yapısı [34]

Şekil 2.8’ den görüldüğü üzere peroksimonosülfat iyonu asimetric bir yapıya sahiptir [34]. O–O bağının uzunluğu  $1.453 \text{ \AA}$  olup bağ enerjisinin  $140\text{-}213.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  aralığında olduğu tahmin edilmektedir [34-36].

#### 2.4 Sülfat Radikalini Oluşturmak İçin Uygulanan Aktivasyon Yöntemleri

Organik kirleticiler her zaman oksidantlar tarafından verimli bir şekilde parçalanamazlar. Bu sebeple oksidasyon reaksiyonlarını aktive etmek için birçok yöntem mevcuttur. Kullanılan başlıca yöntemlere bu bölümde değinilmiştir. Şekil 2.9’ da sülfat

radikali oluşumu için aktivasyon yöntemleri ve işleyiş sürecinin ana hatları belirtilmiştir [37]. Buna göre peroksidisülfat ve peroksimonosülfat oksidantlarına çeşitli aktivasyon yöntemleri uygulanarak sülfat ve hidroksil radikalleri oluşturulmaktadır. Oluşan bu radikaller organik bileşikleri parçalamaktadır. Reaksiyon ortamında bulunan karbonat, klor ve bikarbonat gibi iyonlar oluşan radikalleri tutarak giderimi azaltıcı yöntemler etki etmektedir.



Şekil 2.9 : Aktivasyon yöntemleri ve işleyiş süreci [37]

#### 2.4.1 UV aktivasyonu

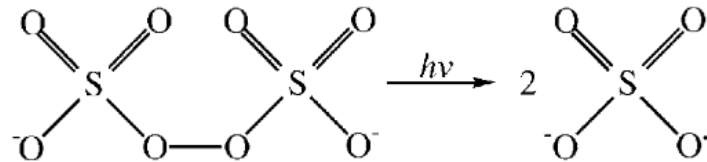
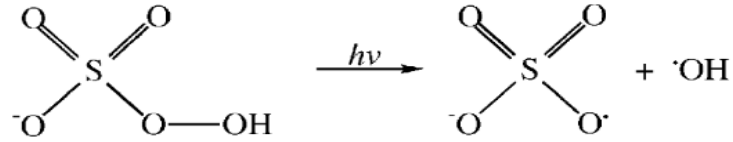
Çizelge 2.7 'de elektromanyetik spektrumda yer alan bazı ışın türleri ve enerjileri verilmiştir [30]. UV ışını birçok kimyasal oksidasyon proseslerinin temelini oluşturmaktadır. Su ve atıksulardaki organik kirlenimleri gidermek için peroksidisülfat ve peroksimonosülfat oksidantları UV-C ışınıyla aktive edilmektedir. Düşük basınçlı civa buhar lambaların geliştirilmesiyle 254 nm'deki ışınım yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.



Çizelge 2.7 : Işın türleri ve enerjileri [30]

Işıma	Dalga boyu (nm)	Enerji aralığı (kJ Einstein <sup>-1</sup> )
Kızıl ötesi	>780	<155
Görünür	400-780	155-300
Ultraviyole A	315-400	300-377
Ultraviyole B	280-315	377-425
Ultraviyole C	100-280	425-1198

Peroksidisülfat ve peroksimonosülfat oksidantlarının UV-C aktivasyonu sonucu peroksi bağlarının koparılmasıyla oluşan radikaller sırasıyla Eşitlik 2.5 ve Eşitlik 2.6' da verilmiştir.



Bu eşitliklerden anlaşıldığı gibi peroksidisülfat aktivasyonu ile sadece sülfat radikali oluşurken peroksimonosülfatın aktivasyonun hem sülfat hem hidroksil radikali oluşmaktadır [38-39].

#### 2.4.2 Isı aktivasyonu

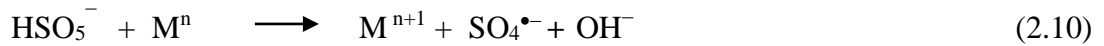
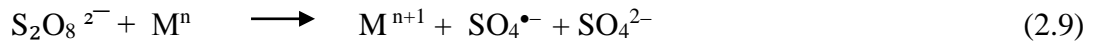
Peroksidisülfat ve peroksimonosülfat oksidantlarını ısı ile aktive edilmesi sonucu sülfat radikali oluşturulur (Eşitlik 2.7 ve 2.8). Sıcaklık gerekli aktivasyon enerjisini sağlayacak kadar yükseltilmelidir. Peroksidisülfat oksidantının peroksi bağının ısı aktivasyonu ile bağlarının koparılması sülfat radikalini oluştururken, peroksimonosülfat oksidantının ısı ile aktivasyonu sonucu sülfat ve hidroksil radikali oluşumu görülmektedir [38-39].



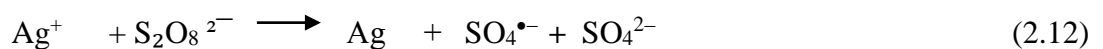
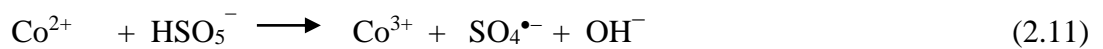
Sıcaklık yalnızca uygun radikal oluşumunu sağlamakla kalmayıp ayrıca organik kirleticilerin bozunma mekanizmasını etkilemektedir. Sıcaklık ile aromatik bağlar açılabilir veya dekarboksilasyonu, oksidasyon ve polimerizasyon yolu ile ara ürünlerin oluşumu gözlenebilir [39-40].

#### 2.4.3 Geçiş metalleri aktivasyonu

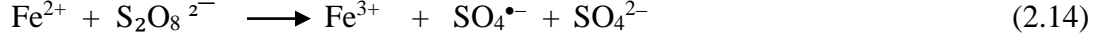
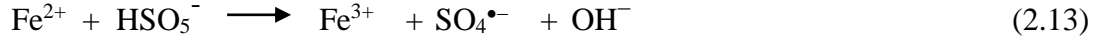
Yüksek oksidasyona sahip geçiş metalleri organik bileşiklerin bozunması için peroksidisülfat ve peroksimonosülfatı aktive ederek sülfat radikalini oluşturmaktadır (Şekil 2.10). Bu aktivasyon yöntemine ait eşitlikler genel olarak Eşitlik 2.9 ve 2.10' da verilmiştir [40].



Yapılan çalışmalar sonucu  $Ag^+$  iyonunun peroksidisülfat aktivasyonunda,  $Co^{2+}$  iyonunun ise peroksimonosülfat aktivasyonunda etkin olduğu belirlenmiştir (Eşitlik 2.11 ve 2.12) [40].

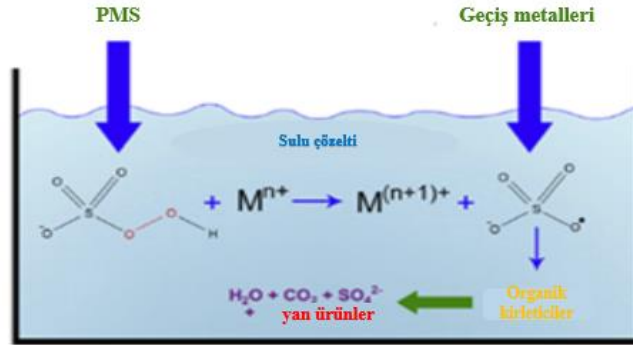


Maliyetinin ve toksisitesinin düşük olması nedeni ile  $Fe^{+2}$  iyonları da aktivasyonda yaygın olarak kullanılmaktadır (Eşitlik 2.13 ve 2.14).



$Fe^{2+}$  iyonları  $Fe^{3+}$  iyonlarına göre peroksidisülfat ve peroksimonosülfat oksidantlarını aktive etmede daha etkindir.

Peroksidisülfat ve peroksimonosülfat oksidantları geçiş metalleri ile etkin bir şekilde aktive edilebilmesine karşın bu aktivasyon yönteminde karşılaşılan sınırlamalar şöyle sıralanabilir: (1) Reaksiyon ortamından çözülmüş metal iyonlarının uzaklaştırılmasının zorluğu, (2) Organik kirletici miktarının fazla olması durumunda fazla miktarda metal iyonlarının kullanılmasının gerekliliği, (3) Bu aktivasyon yönteminin etkinliğinin pH'a bağlı olması ve metal iyonlarının asidik veya bazik koşullara göre farklı bileşikler oluşturması, (4) Organik bileşiklerin metal iyonlarına bağlanarak radikal oluşumunu azaltması [34, 40-41].

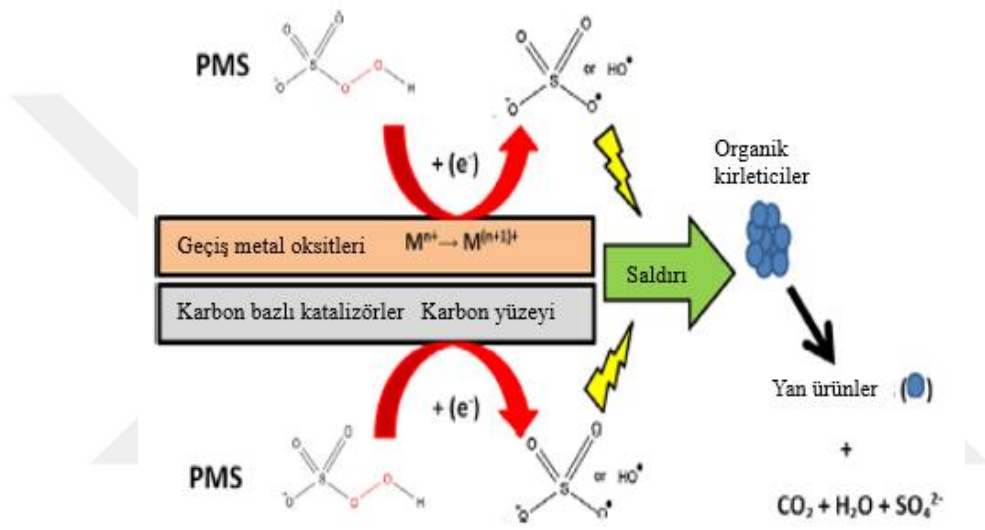


**Şekil 2.10** : Peroksimonosülfatın geçiş metalleriyle aktivasyonu [35]

#### 2.4.4 Heterojen aktivasyonu

Heterojen aktivasyon sisteminde peroksidisülfat ve peroksimonosülfat oksidantları aktive edilirken, katalitik reaksiyonlar yüzeyde gerçekleştiğinden katalizörün yüzeyi önemlidir. Geniş yüzey alanına, yüksek yüzey enerjisine ve reaktiviteye sahip olmalarından dolayı katalizör olarak nanomalzemeler tercih edilmektedir. Genellikle peroksidisülfat ve peroksimonosülfat aktivasyonunda kullanılan nanomalzemeler üç gruba ayrılır. Geçiş metali içerikli nano-katalizörler, karbon içerikli nanomalzemeler ve nanokompozitlerdir. Kobalt metali içerikli nano-katalizörlerinin ( $Co_3O_4$ ) peroksimonosülfat aktivasyonunda sülfat radikali oluşturmak için en etkili yöntemlerden biri olduğu görülmektedir. Ayrıca demir

metali içerikli nano-katalizörler de ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) maliyetlerinin düşük olması ve çevre dostu olmaları nedeni ile kullanılmaktadır. Karbon içerikli nanomalzemeler tek veya çok duvarlı karbonnanotüpler, fulleren ve indirgenmiş grafenden oluşmaktadır. Çeşitli karbon içerikli nanomalzemelerin katalitik aktiviteleri oldukça farklıdır. Katalizör yüzey alanı, fonksiyonel oksijen grupları ve atom dizilişleri peroksidisülfat ve peroksimonosülfat aktivasyonunda önemli unsurlardır [42].  $\text{MnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ , çok duvarlı karbonnanotüp destekli  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  ve indirgenmiş grafen destekli magnetit nanoparçacıklar nanokompozit olarak peroksidisülfat ve peroksimonosülfat aktivasyonunda kullanılmaktadır.



**Şekil 2.11** : Peroksimonosülfatın heterojen aktivasyonu [35]

Şekil 2.11’de görüldüğü üzere karbon bazlı bir destek üzerine geçiş metali oksitleri kullanılarak peroksimonosülfatın heterojen aktivasyonu gerçekleştirilmektedir. Geçiş metali olarak kobalt iyonu kullanıldığında kobalt iyonunun sıvı fazda bulunması insan sağlığına ve çevreye zararlı olduğundan destek malzemeleri kullanılarak katı fazda tutunması sağlanmaktadır [35].

### 3. LİTERATÜR ÖZETİ

Khataee (2010) [43] UV ışını ile aktive edilmiş peroksidisülfat kullanarak C.I. Basic Blue 3 boyarmaddesinin giderimini cevap yüzey yöntemi ile incelemiştir. Reaksiyon süresi, başlangıç boyarmadde derişimi,  $S_2O_8^{2-}$  derişimi ve çözeltinin UV lambadan uzaklığı işletme parametreleri olarak alınmış ve cevap yüzey yönteminin merkezi karma tasarımına göre optimum koşullar sırasıyla 11 dakika, 10 mg/L, 1.5 mmol/L ve 6 cm olarak belirlenmiştir.

Yeber ve Fernandez (2010) [44] UV/peroksidisülfat sisteminde 3,4-diklorofenol ve Cibakron Brilliant Yellow 3 organik kirleticilerinin giderimini deneysel tasarım yöntemi ile incelemiştir. Reaksiyon süresi ve peroksidisülfat miktarı değişken olarak alınmış ve faktöriyel  $2^n$  deneysel tasarım yöntemi organik kirleticilerin gideriminde optimum koşulları belirlemek için kullanılmıştır. Her iki bileşik için optimum süre 60 dakika olarak bulunmuştur. Yapılan TOK analizi sonucu her iki bileşik için % 90 mineralizasyon elde edilmiştir. Deneysel tasarımların kullanılması istatistiksel sonuçların daha güvenilir analiz yapmak için iyi bir yöntem olduğu gözlenmiştir.

Kordkandi ve Forouzes (2014) [45] ısı ile aktive edilmiş peroksidisülfat kullanarak metilen mavisi (MB) boyarmaddesinin giderimini faktöriyel deneysel tasarım yöntemi ile incelemiştir. Deneysel tasarımda sıcaklık, reaksiyon süresi, peroksidisülfat derişimi ve MB başlangıç derişimi deneysel parametre olarak alınmış ve MB giderimi için model eşitliği önerilmiştir. Sıcaklığın ve peroksidisülfat derişiminin artması giderimi artırmıştır. MB oksidasyonu için aktivasyon enerjisi  $112.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  olarak belirlenmiştir.

Mahdi Ahmed ve Chiron (2014) [46] siproflaksasin (CIP) giderimini UV/peroksidisülfat, UV/peroksimonosülfat, UV/ $H_2O_2$  sistemlerinde karşılaştırılmalı incelemiştir. Siproflaksasinin sulu çözeltisi ile yapılan deneysel çalışmalarda giderim UV/peroksidisülfat>UV/peroksimonosülfat>UV/ $H_2O_2$  şeklinde sıralanmıştır. Siproflaksasin içeren atıksuda pH=7' de ve  $[PMS]/[CIP]=20$  koşullarında siproflaksasin 60 dakika sonunda tümüyle giderilmiştir. HPLC- MS kullanılarak dokuz tane ara ürün belirlenerek siproflaksasinin bozunma mekanizması önerilmiştir.

Fan ve diğ. (2015) [47] ısı ile aktive edilmiş peroksidisülfat varlığında sülfamethazin (SMZ) giderimini incelemişlerdir. Sıcaklığın ve peroksidisülfat derişiminin artması ile SMZ gideriminin arttığı belirlenmiştir. SMZ gideriminin reaksiyon kinetiği yalancı birinci mertebe olarak belirlenmiştir. pH'ın 7-9 olduğu aralıkta SMZ gideriminde artış gözlenmiştir. Isı ile aktive edilen peroksidisülfatın su ortamında bulunan SMZ'i gidermek için etkili bir yöntem olduğu sonucuna varılmıştır.

Shu ve diğ. (2015) [48] UV ışını ile aktive edilmiş peroksimonosülfat sisteminde Acid Blue 113 boyarmaddesinin giderimini incelemişlerdir. Reaksiyon süresi, başlangıç boyarmadde derişimi, pH ve peroksimonosülfat derişimi gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Peroksimonosülfat derişiminin artması ile boyarmadde ve TOK giderim hızları artarken başlangıç boyarmadde derişiminin artması ile boyarmadde giderim hızında azalma görülmüştür. pH'ın giderim hızına önemli bir etkisi gözlenmemiştir.

Jiang ve diğ. (2016) [49] florokinolon antibiyotiklerin (siprofloksasin, enrofloksasin, norfloksasin ve ofloksasin) ısı ile aktive edilmiş peroksidisülfat kullanarak giderimini incelemişlerdir. 60 °C'de ve pH'ın 7 olduğu koşulda 180 dakika sonunda %92 siprofloksasin giderimi elde edilmiştir. Sıcaklığın artırılması ve pH'ın düşürülmesiyle siprofloksasin gideriminde önemli ölçüde artma gözlenmiştir. Sikloprapan halkası içeren florokinolon antibiyotikler (siprofloksasin ve enrofloksasin) kullanıldığında bu halkayı içermeyen antibiyotiklere göre daha yüksek giderim elde edildiği belirlenmiştir. Ayrıca farklı su ortamlarında siprofloksasin ile yapılan çalışmada giderimin saf su>yeraltı suyu>benzetim deniz suyu>benzetim yüzey suyu>göl suyu sırasını takip ettiği gözlenmiştir.

Verma ve diğ. (2016) [50] UV-C LED ışını ile aktive edilmiş peroksimonosülfat kullanarak anatoksin-a giderimini incelemişlerdir. Anatoksin-a giderimi için reaksiyon kinetiğinin yalancı birinci mertebeden olduğu görülmüştür. pH=6.4, başlangıç anatoksin-a derişimi 1.5 µM,  $\lambda=260$  nm ve  $[PMS]/[anatoksin-a]=100:1$  olduğu koşulda % 98.6 giderim elde edilmiştir. 260- 290 nm arasında farklı dalga boylarında yapılan çalışmalarda en yüksek giderimin 260 nm'de elde edildiği gözlenmiştir.  $SO_4^{\bullet-}$  radikalinin anatoksin-a gideriminde etkin olduğu belirlenmiş olup reaksiyon ortamında  $HCO_3^-$  ve  $CO_3^{2-}$  iyonlarının varlığı giderime azaltıcı yönde etki etmiştir.

Wang ve diğ. (2017) [51] su ortamındaki bakteriyel hastalıkları önlemek için kullanılan Thiamphenicol'ün (TAP) giderimini, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve UV/peroksidisülfat prosesleri ile incelemiştir. Başlangıç TAP derişiminin artması ile giderim hızı azalmıştır. 10 µM TAP

başlangıç derişiminde yapılan deneysel çalışmada UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sisteminde hız sabiti 0.072 dk<sup>-1</sup> iken UV/peroksidisülfat sisteminde 0.105 dk<sup>-1</sup> olduğu görülmüştür. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile UV/peroksidisülfat sistemi karşılaştırıldığında UV/peroksidisülfat sisteminin TAP gideriminde daha etkili bir yöntem olduğu belirlenmiştir.

Khan ve diğ. (2017) [52] dirençli bir pestisit olan lindanın giderimini UV/peroksimonosülfat sisteminde incelemiştir. 4, 5.8 ve 8 olmak üzere üç farklı pH değerlerinde yapılan deneysel çalışmalarda, 180 dakika sonunda sırasıyla %86, %92 ve %55 linden giderimi elde edilmiştir. pH'nın 5.8 olduğu koşulda hümik asit ve CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> ve SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> gibi inorganik iyonların linden giderimine etkisi incelenmiş ve giderimi azaltıcı etkileri olduğu gözlenmiştir.

Yan ve diğ. (2017) [53] ısı, UV ve anyonlar ile aktive edilmiş peroksidisülfat, peroksimonosülfat, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanarak azo boyarmadde olan Acid Orange 7 giderimini incelenmiştir. Isı aktivasyonunda giderim oksidantlara göre peroksidisülfat >> peroksimonosülfat > H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> şeklinde sıralanmıştır. UV aktivasyonunda ise giderim peroksidisülfat > H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > peroksimonosülfat şeklinde sıralanmıştır. Isı ve UV aktivasyonunun yanında anyonlarla da aktivasyon çalışması yapılmıştır. Peroksimonosülfatın anyonlar tarafından aktive edildiği, peroksidisülfat ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ise aktive edilemediği bulunmuştur.

Ao ve diğ. (2018) [54] orta basınçta UV ışını ile aktive edilmiş peroksimonosülfat kullanılarak siprofloksasin giderimini incelemiştir. UV/peroksimonosülfat sisteminin siprofloksasin giderilmesinde etkili bir yöntem olduğu gözlenmiştir. Yüksek peroksimonosülfat derişimi, yüksek pH, düşük siprofloksasin derişiminde ve Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> iyonlarının varlığında yüksek giderim elde edilmiştir. UPLC-MS/MS kullanılarak ara ürünler belirlenmiş ve siprofloksasinin bozunma mekanizması önerilmiştir.

Lin ve Sun (2020) [55] UV ışını ile aktive edilmiş peroksidisülfat sisteminde yüksek derişimde Reaktif Red (RR2) boyarmaddesinin giderimini üç litre hacmindeki reaktör kullanılarak incelemiştir. 254 nm ve 365 nm olmak üzere farklı dalga boylarında UV lamba kullanılarak yapılan çalışmalarda 254 nm'de RR2 boyarmaddesi için %98 giderim elde edilirken 365 nm'de ancak %9 giderim elde edilebilmiştir. 254 nm dalga boyunda UV ışını ve peroksidisülfat oksidantının kullanıldığı durumda, oksidant miktarının artması ile RR2 gideriminin arttığı ve yüksek oksidant derişiminin giderimi azaltıcı etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

Ding ve diğ. (2020) [56] UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve UV/peroksidisülfat sistemlerinde Rodamin B (RhB) boyarmaddesinin giderimine pH, RhB başlangıç derişimi, oksidant miktarı ve Fe<sup>2+</sup> iyonlarının derişimi gibi parametrelerin etkisini araştırmışlardır. RhB giderimi her iki sistemde yalancı birinci merteye kinetik hızına uymaktadır. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde daha yüksek giderim elde edilmiştir. Her iki sistemde asidik koşullarda yüksek RhB giderimi gözlenirken oksidant miktarının artması veya RhB derişiminin azalması durumunda giderimin arttığı belirlenmiştir. UV/peroksidisülfat sisteminde etkin radikal sülfat radikali olup H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> ve C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonlarının varlığı her iki sistemde giderimi azaltıcı yönde etki yapmıştır. Düşük moleköl ağırlıklı organik asitlerin ve NH<sub>4</sub><sup>+</sup> iyonlarının oluşumu her iki sistem için incelenmiştir.

Millh ve diğ. (2021) [57] ısı ile aktive edilmiş peroksimonosülfat sisteminde antibiyotik grubundan olan sülfametoksazol (SMX) bileşiğinin giderimini incelemişlerdir. Oksidant derişiminin ve aktivasyon sıcaklığının artması ile SMX bileşiğinin gideriminin arttığı gözlemlenmiştir. SMX gideriminin reaksiyon kinetiği yalancı birinci merteye olarak belirlenmiştir. Ortam pH'ın 3'den 9.4'e yükseltilmesi hem hidroksil hem de sülfat radikallerinin SMX gideriminde etkin olduğu belirlenmiştir. Belirlenen ara ürünlere göre SMX bileşiğinin giderim mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Shuchi ve diğ. (2021) [58] ısı/peroksidisülfat aktivasyon sisteminde Sudan Black B (SBB) boyarmaddesinin giderimini 40-60 °C aktivasyon sıcaklığında, 250-750 ppm peroksidisülfat derişiminde ve 20-50 ppm SBB derişim aralığında incelemişlerdir. SBB boyarmadde giderimi sıcaklığın, reaksiyon süresinin ve peroksidisülfat derişiminin artması ile artarken, başlangıç SBB derişiminin artması ile azalmıştır. Standart reaksiyon entalpisi ( $\Delta H^\circ$ ), standart serbest Gibbs enerjisi ( $\Delta G^\circ$ ), aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) ve standart entropi ( $\Delta S^\circ$ ) değerleri sırasıyla farklı deneysel koşullar için 190-505 kJ mol<sup>-1</sup>, -33-0.6 kJ, 73- 222 kJ mol<sup>-1</sup> ve 0.6- 1.6 kJ K<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. SBB giderim kinetiği birinci merteye olarak belirlenmiştir.

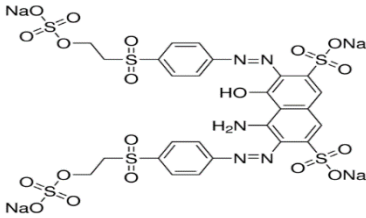


## 4. MATERYAL VE YÖNTEM

### 4.1 Materyal

Deneysel çalışmalarda peroksimonosülfat ( $\text{KHSO}_5 \cdot 0.5\text{KHSO}_4 \cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4$ , Sigma-Aldrich), sodyum peroksidisülfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , Sigma-Aldrich), sodyum hidroksit ( $\text{NaOH}$ , Sigma-Aldrich), hidroklorik asit ( $\text{HCl}$ , Merck, %37), metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , Merck), tersiyer bütül alkol ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ , Merck) ve etil alkol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , Isolab, %99.9) kullanılmıştır. Organik kirletici olarak Çizelge 4.1.'de özellikleri verilen C.I. Reactive Black 5 (RB5, DyStar) diazo boyarmaddesi ve Çizelge 4.2.'de özellikleri verilen tetrasiklin hidroklorür (TC, Sigma-Aldrich,  $\geq 95\%$ ) kullanılmıştır [59-60].

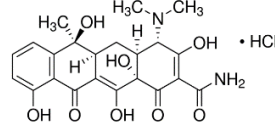
Çizelge 4.1 : C.I. Reactive Black 5 boyarmaddesinin özellikleri

<b>Boyarmadde Sınıfı</b>	Diazo boyarmadde
<b>Kimyasal Formül</b>	$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{Na}_4\text{O}_{19}\text{S}_6$
<b>Renk İndeks Adı</b>	C.I. Reactive Black 5
<b>Molekül Yapısı</b>	
<b>Molekül Ağırlığı (<math>\text{g mol}^{-1}</math>)</b>	991.82
<b><math>\lambda_{\text{max}}</math> ( nm)</b>	597.00
<b>C.I.</b>	20505

#### Çizelge 4.2 : Tetrasiklin hidroklorür (TC) özellikleri

**Kimyasal Formül**  $C_{22}H_{24}N_2O_8 \cdot HCl$

**Molekül Yapısı**

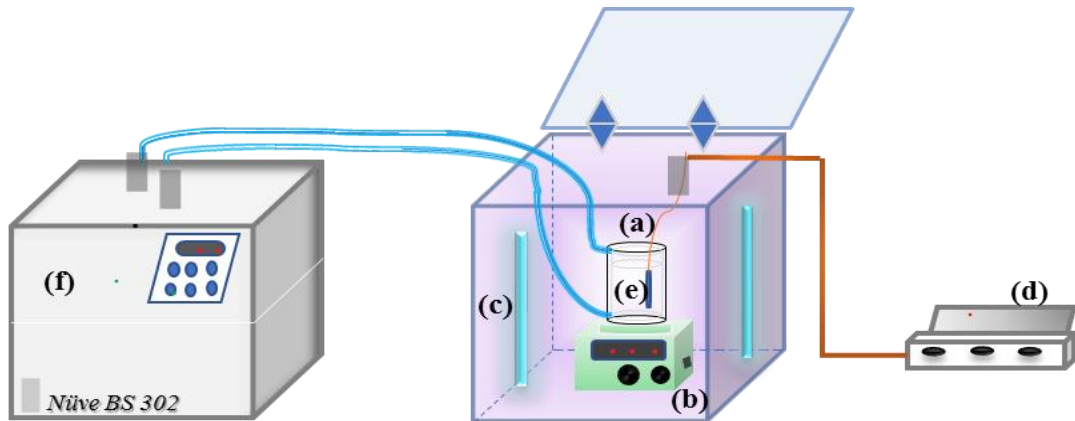


**Molekül Ağırlığı (g mol<sup>-1</sup>)** 480.90

**CAS Numarası** 64-75-5

#### 4.2 Deney Düzenegi

Deneyel çalışmalar Şekil 4.1’de gösterilen deney düzeneginde gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneginde kuvarz camdan yapılmış 0.7 dm<sup>3</sup> hacminde ceketli bir reaktör (r= 7.5 cm ve l= 16 cm) ve manyetik karıştırıcı (Isolab) yer almaktadır. Işın kaynağı olarak 2 adet 254 nm dalga boyunda UV-C lamba (Osram, 8 W, G8T5) veya 352 nm dalga boyunda UV-A lamba (Eiko,8 W, F8T5/BL) kullanılmıştır. Bu lambalar reaktörün dışına 10 cm uzaklığında karşılıklı olarak yerleştirilmiştir. Reaksiyon ortamının sıcaklığı su banyosu (Nüve BS 302) kullanılarak istenilen sıcaklıkta sabit tutulmuştur. Reaksiyon ortamının pH’ı pH metre ile (Mettler Toledo pH/ İon) ölçülmüştür.



**Şekil 4.1 :** Deney düzenegi (a) Ceketli reaktör (b) Manyetik karıştırıcı (c) 8W UV-C lamba (d) pH metre (e) Sıcaklık probu (f) Su banyosu

### 4.3 Deney Yöntemi

UV/oksidant sistemi için RB5 çözeltisi ile yapılan deneysel çalışmalarda belirlenen derişimde hazırlanan boyarmadde çözeltisi reaktöre boşaltılıp 10 dakika karıştırıldıktan sonra başlangıç numunesi alınmıştır. Ardından peroksidisülfat veya peroksimonosülfat oksidantı eklenip 5 dakika boyunca karıştırılmıştır. Çözeltinin pH'ı istenilen değere seyreltik NaOH veya HCl çözeltileri ile ayarlanmıştır. İstenilen pH değerine ulaşıldıktan sonra UV-C lambalar açılarak deney başlatılmıştır. Deneysel çalışmalar boyunca sıcaklık 25°C'de tutulmuştur. UV/oksidant sisteminde yapılan deneysel çalışmalarda pH, RB5 başlangıç derişimi ve oksidant miktarı gibi parametrelerin RB5'in giderimine etkileri incelenmiştir. UV/oksidant sisteminde tetrasiklin bileşigi ile yapılan deneysel çalışmalarda tetrasiklin başlangıç derişimi 30 ppm alınarak sadece pH etkisi incelenmiştir.

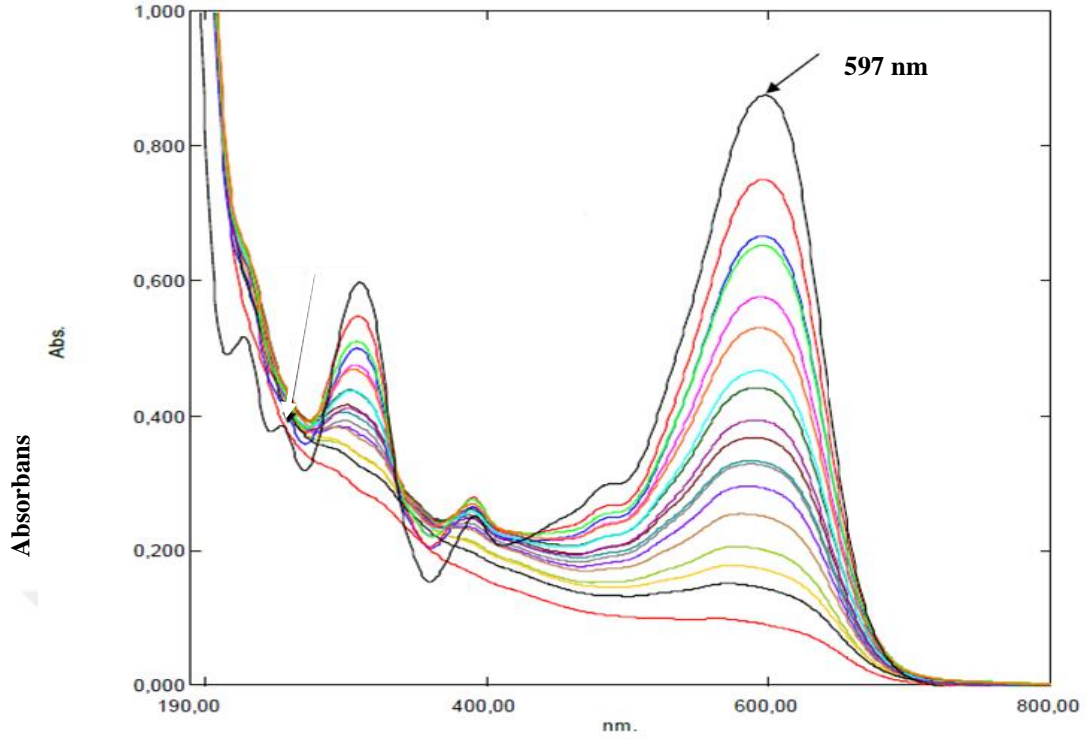
Isı/oksidant sistemi için yapılan deneysel çalışmalarda su banyosu aktivasyon için çalışılacak sıcaklığa ayarlanıp, reaktörün istenilen sıcaklıkta olması sağlanmıştır. 30 ppm derişimde hazırlanan RB5 veya tetrasiklin çözeltisi reaktöre boşaltılıp 5 dakika boyunca karıştırılırken pH'ı belirlenen değere ayarlanıp başlangıç numunesi alınmıştır. Ardından peroksidisülfat veya peroksimonosülfat oksidantı eklenip deney başlatılmıştır. Isı/oksidant sisteminde her iki bileşik için 25 °C, 40 °C ve 50 °C olmak üzere üç farklı sıcaklık çalışılmıştır.

Reaksiyon süresince belirli zaman aralıklarında sistemden örnek alınarak RB5 ve tetrasiklin için absorbans değerleri UV-1800 Shimadzu UV Spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Şekil 4.2 ve Şekil 4.3' de sırası ile RB5 ve tetrasiklin bileşikleri için UV Spektrofotometresi kullanılarak alınan spektrumlar verilmiştir. Şekil 4.2' den görüldüğü gibi RB5 için 597 nm' de ve Şekil 4.3'den görüldüğü gibi tetrasiklin için 356 nm' de absorbans değerleri ölçülmüştür. Ölçülen absorbans değerlerinden Ek-1 verilen çalışma doğruları kullanılarak RB5 ve tetrasiklin derişimleri hesaplanmış ve aşağıdaki Eşitlik 4.1'e göre yüzde giderim belirlenmiştir.

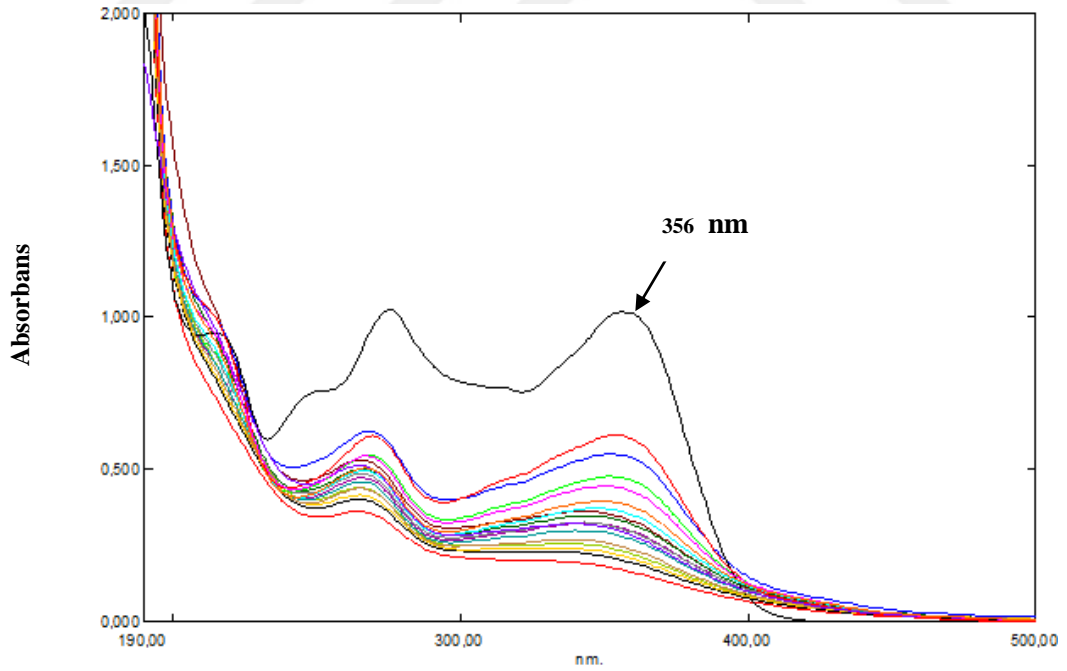
$$\% \text{ Giderim} = \frac{C_o - C}{C_o} \times 100 \quad (4.1)$$

$C_o$ : t = 0 anındaki organik bileşik derişimi

C: t = t anındaki organik bileşik derişimi



Şekil 4.2 : RB5 boyarmadde çözeltisinin 190-800 nm arasında alınan spektrumu



Şekil 4.3 : Tetrasiklin çözeltisinin 190-500 nm arasında alınan spektrumu

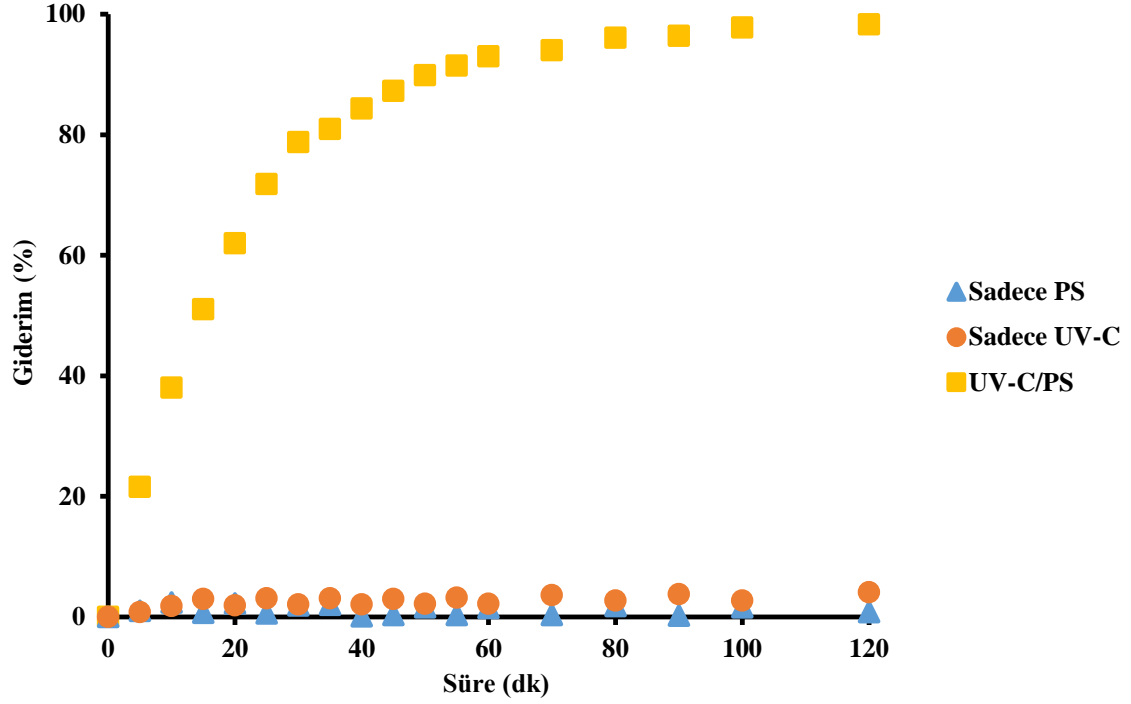
## 5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 5.1 UV/Oksidant Sistemi

UV/oksidant sisteminde RB5 boyarmaddesi ve tetrasiklin hidroklorür bileŐiŐinin giderimi çalışılmıştır.

#### 5.1.1 Kontrol deneyleri

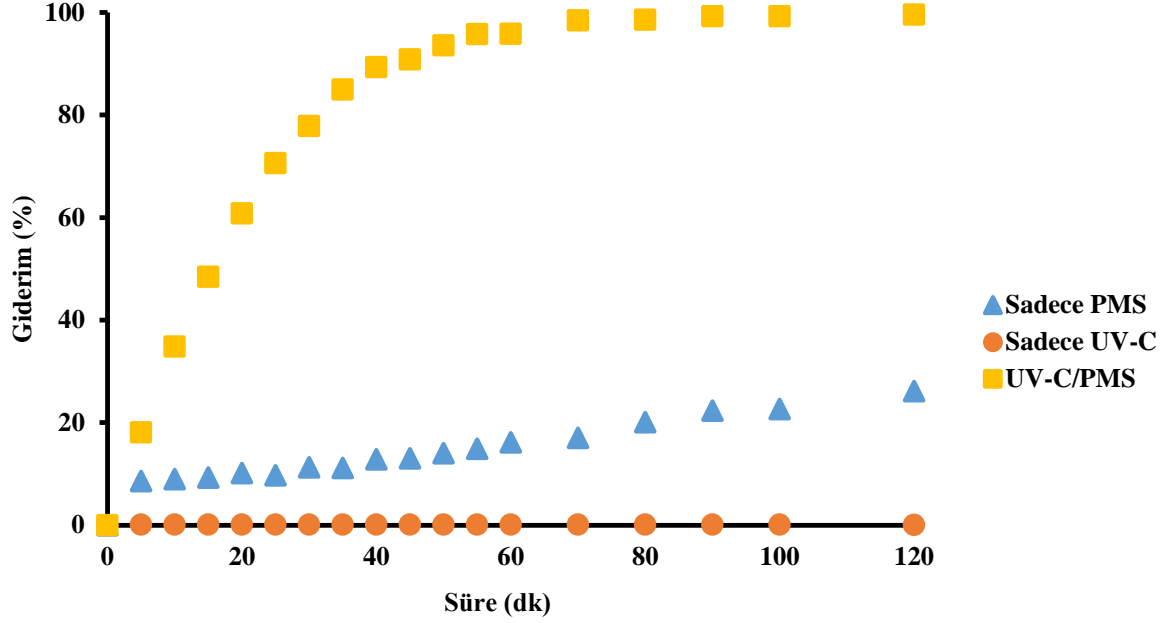
RB5 boyarmaddesi için peroksidisulfat oksidantı kullanılarak yapılan kontrol deneylerinde Şekil 5.1 'den grldŐ gibi sadece peroksidisulfatın kullanılması durumunda 120 dakika sonunda % 0.7 giderim elde edilmiştir. Bunun nedeni izelge 2.6 'de grldŐ gibi peroksidisulfat oksidantının oksidasyon potansiyelinin sulfat radikaline göre daha düşük olmasıdır. Sadece UV-C iŐını kullanıldıŐında 120 dakika sonunda %4 giderim elde edilmiştir. Sadece UV-C iŐınının kullanıldıŐı doğrudan fotoliz ile giderimde iki önemli faktör etkindir. Bunlar RB5 'in molar absorpsiyon katsayısı ve sistemin kuantum verimidir [61]. 254 nm dalga boyunda RB5'in molar absorpsiyon katsayısı tezin 5.1.5 bölümünde verilen hesaplamalara göre  $12516 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  olarak belirlenmiştir.



**Şekil 5.1 :** Peroksidisülfat (PS) oksidantı kullanılarak yapılan kontrol deneyleri (pH =5,[ RB5 ]=30 ppm, T=25 °C )

RB5'in 254 nm'de molar absorpsiyon katsayısının yüksek olmasına karşın sistemin kuantum verimi düşük olduğundan doğrudan fotoliz sisteminde ihmal edilecek boyutta RB5 giderimi elde edilmiştir. Peroksidisülfatın UV-C ışını ile birlikte kullanıldığı UV-C/PS sisteminde ise 120 dakika sonunda % 98.3 giderim elde edilmiştir. Eşitlik 2.5' de verildiği gibi UV-C ışını peroksidisülfat oksidantını aktive ederek sülfat radikalini oluşturmaktadır. Çizelge 2.6'da verilen oksidasyon potansiyelleri karşılaştırıldığında sülfat radikali peroksidisülfat oksidantına göre daha yüksek oksidasyon potansiyeline sahiptir ve bundan dolayı giderim UV-C/PS sisteminde yüksek bulunmuştur. Bu durum peroksidisülfatın aktive edilerek kullanılmasının gerekliliğini ortaya koymuştur [62].

RB5 boyarmaddesi için peroksimonosülfat oksidantı kullanılarak yapılan kontrol deneylerinde peroksidisülfat oksidantı ile elde edilen bulgulara benzer bulgular elde edilmiştir. Şekil 5.2'de elde edilen sonuçlara göre sadece UV-C ışının kullanıldığı durumda ihmal edilebilecek düzeyde RB5 giderimi elde edilirken, sadece peroksimonosülfat kullanıldığında %26.1 giderim elde edilmiştir. Her ikisinin bir arada kullanıldığı UV-C/peroksimonosülfat sisteminde ise % 99.6 giderim değerine ulaşılmıştır.

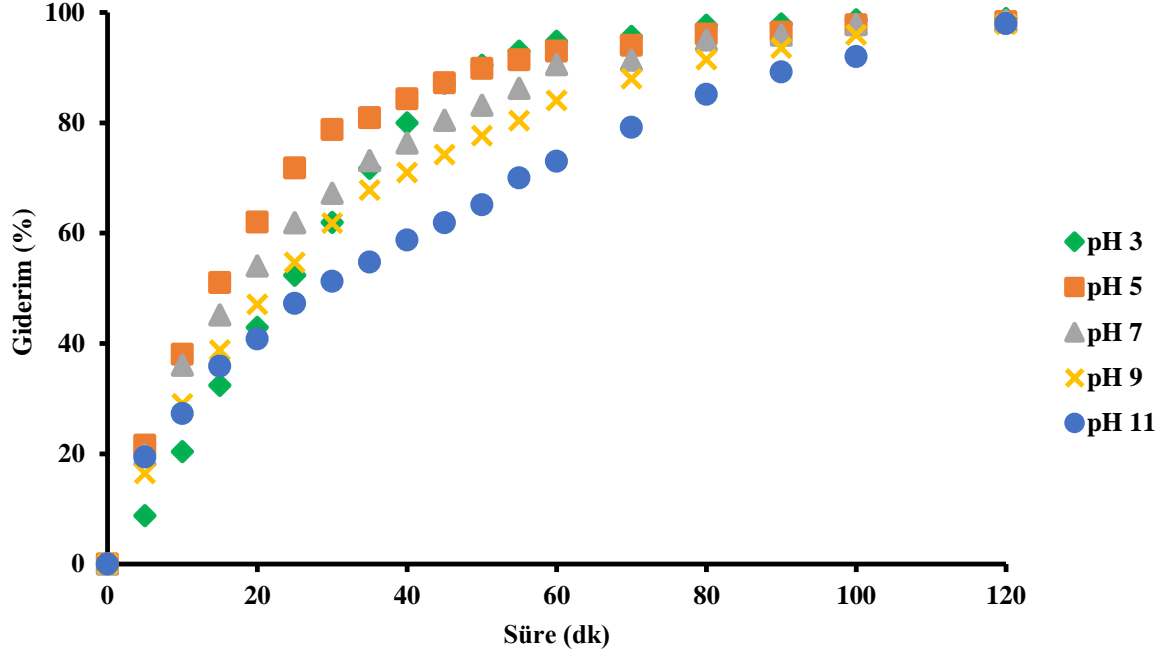


**Şekil 5.2 :** Peroksimonosülfat (PMS) oksidantı kullanılarak yapılan kontrol deneyleri (pH=3, [RB5]=30 ppm, T=25 °C)

Her iki oksidant ile yapılan çalışmalara göre tek başına UV-C ışınının veya oksidantların kullanılmasının yeterli olmadığı, oksidantların UV-C ışını varlığında aktive edilerek kullanılması gerektiği belirlenmiştir.

### 5.1.2 pH etkisi

pH etkisi asidik ve bazik koşullar altında oksidant ve organik bileşiğin yapısına bağlı olarak geniş bir pH aralığında yorumlanabilir. UV-C/peroksidisülfat sisteminde RB5 boyarmaddesinin giderimine pH'ın etkisini araştırmak amacıyla farklı pH değerlerinde deneyler yapılmıştır. 60 dakika sonunda pH=3' de %94.7, pH=5' de %93, pH=7' de %90.5, pH=9' da %84 ve pH=11' de %73 giderim değerlerine ulaşılırken, 120 dakika sonunda pH=3' de %98.8, pH=5' de %98.3, pH=7' de %98.5, pH 'da %97.8 ve pH=11' de %97.9 giderim elde edilmiştir (Şekil 5.3). Elde edilen sonuçlardan görüldüğü gibi, giderim hızları farklı olmasına karşın 120 dakika sonunda çalışılan tüm pH değerlerinde yaklaşık aynı giderim değerleri elde edilmiştir.



**Şekil 5.3 :** UV-C/peroksidisülfat sisteminde RB5 boyarmaddesinin giderimine pH'nin etkisi  
( T=25 °C, [PS] =1 mM, [RB5] =30 ppm, Lamba gücü= 2x8 W)

Çizelge 4.1'de bu çalışmada model organik bileşik olarak seçilen RB5'in kimyasal yapısı görülmektedir. RB5 dört adet sülfonik grup (-SO<sub>3</sub>Na) içermektedir ve bu grupların pK<sub>a</sub> değerlerinin çok düşük olduğu (pK<sub>a</sub> << 1) bilinmektedir. Bu nedenle RB5 boyarmaddesi 1'den büyük pH değerlerinde anyonik yapıda bulunmaktadır [59].

Asidik koşullarda Eşitlik 5.1 ve 5.2'ye göre daha fazla sülfat radikali oluşmaktadır.



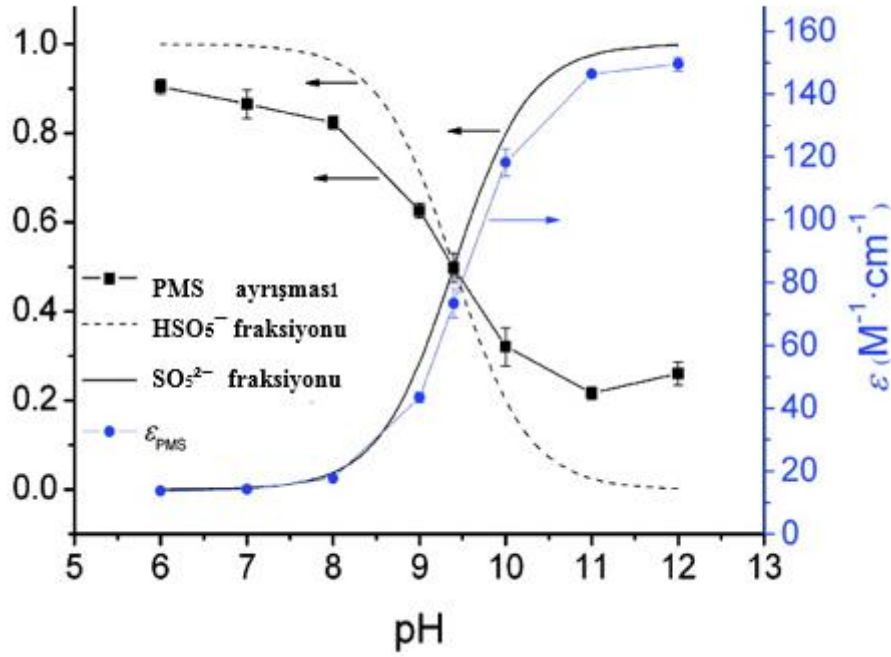
Ortam pH'ı bazikleşmeye başladıkça reaksiyon ortamında bulunan hidroksil iyonları, sülfat radikali ile reaksiyona girerek hidroksil radikalini (Eşitlik 5.3) oluşturur. Bundan dolayı bazik ortamda RB5'in giderim hızında azalma olmaktadır.



UV-C/ peroksimonosülfat sisteminde RB5 boyarmaddesinin giderimine pH etkisini incelemeden önce peroksimonosülfatın farklı pH değerlerinde hangi yapıda olduğunun bilinmesi gerekir. Şekil 5.4'de farklı pH değerlerinde peroksimonosülfatın hangi yapıda olduğu görülmektedir. Peroksimonosülfat pH'nin 6-8 olduğu aralıkta monoanyon (peroksimonosülfat iyonu, HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>) halinde iken pH'nin 9.4-11 aralığında,



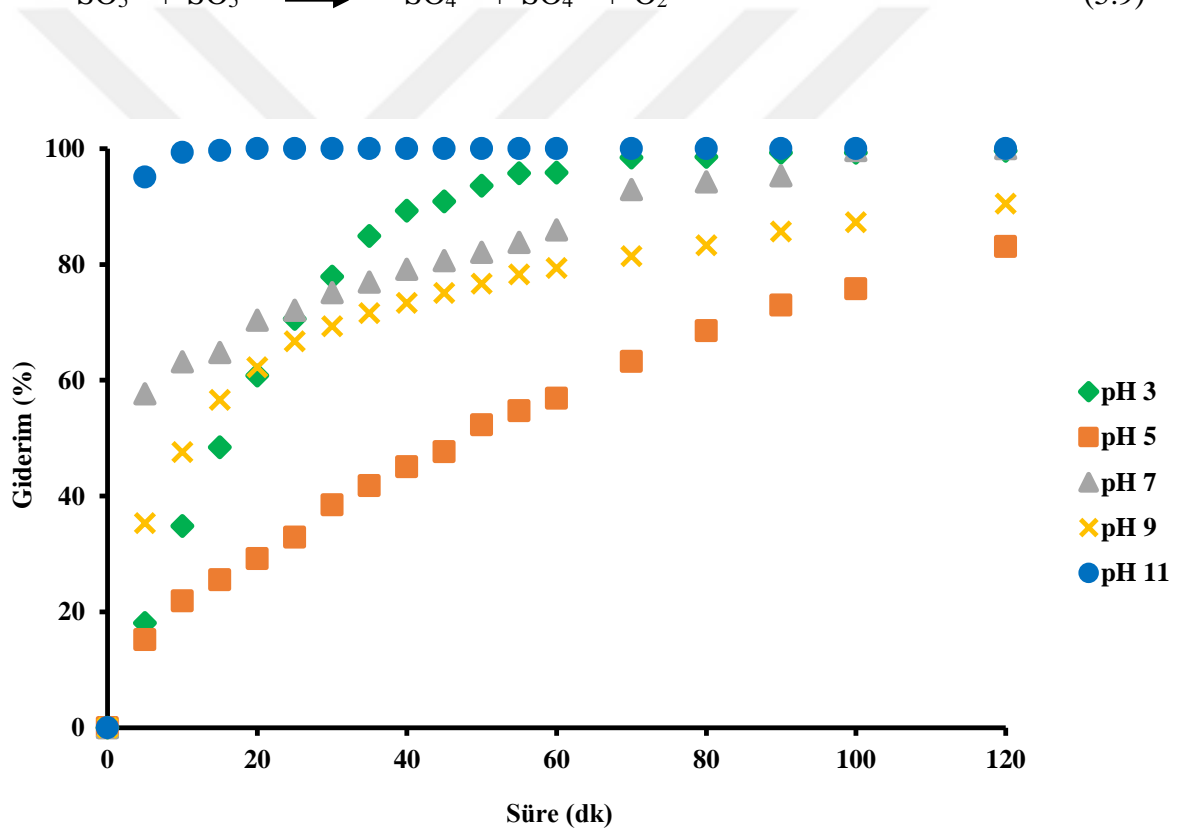
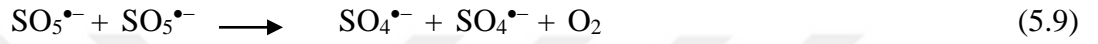
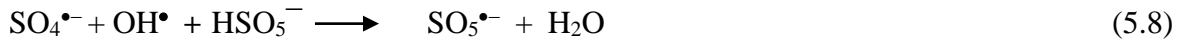
monoanyon+dianyon ( $\text{HSO}_5^- + \text{SO}_5^{2-}$ ) formunda ve  $\text{pH} \geq 11$  ' de de dianyon ( $\text{SO}_5^{2-}$ ) formunda bulunur [59]. Şekil 5.4'den görüldüğü gibi pH arttıkça peroksimonosülfatın molar absorpsiyon katsayısı da artmaktadır. Bu sebeple pH 11' de yaklaşık olarak  $150 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  olmak üzere en yüksek molar absorpsiyon katsayısı değerine ulaşılmaktadır. UV-C/peroksimonosülfat sisteminde pH etkisi üç açıdan incelenebilir: (1) peroksimonosülfatın fotolizi, (2) peroksimonosülfat radikalinin ( $\text{SO}_5^{\cdot-}$ ) sülfat radikaline dönüşmesi, (3) sülfat radikalinin hidroksil radikaline dönüşmesidir [63-64]. Peroksimonosülfat  $\text{pH}=8$  değerine kadar ortamda monoanyon ( $\text{HSO}_5^-$ ) formunda bulunduğundan peroksimonosülfatın fotolizi sonucunda Eşitlik 2.6'da verildiği gibi sülfat ve hidroksil radikali olmak üzere iki farklı radikal oluşmaktadır. Oluşan bu radikallerden dolayı  $\text{pH}=3$ ' de boyarmadde giderimi yüksektir.



**Şekil 5.4 :** Peroksimonosülfatın farklı pH değerlerinde ayrışması ve molar absorpsiyon katsayıları [59]

Bazık ortamda sülfat radikali ortamdaki hidroksil iyonları ile birleşerek Eşitlik 5.6 verildiği gibi  $\text{HSO}_5^-$  oluşturmaktadır. İkinci olarak ortamda bulunan hidroksil iyonları, sülfat radikalini hidroksil radikaline dönüştürmektedir (Eşitlik 5.7). Ayrıca hidroksil radikalleri, monoanyonunu oksidasyon potansiyeli sülfat radikalinden daha düşük olan peroksimonosülfat radikaline dönüştürmektedir (Eşitlik 5.8). Oluşan bu radikaller de Eşitlik 5.9'a göre sülfat radikaline dönüşebilir.  $\text{pH} 11$ ' de yüksek giderim elde edilmesinin nedeni

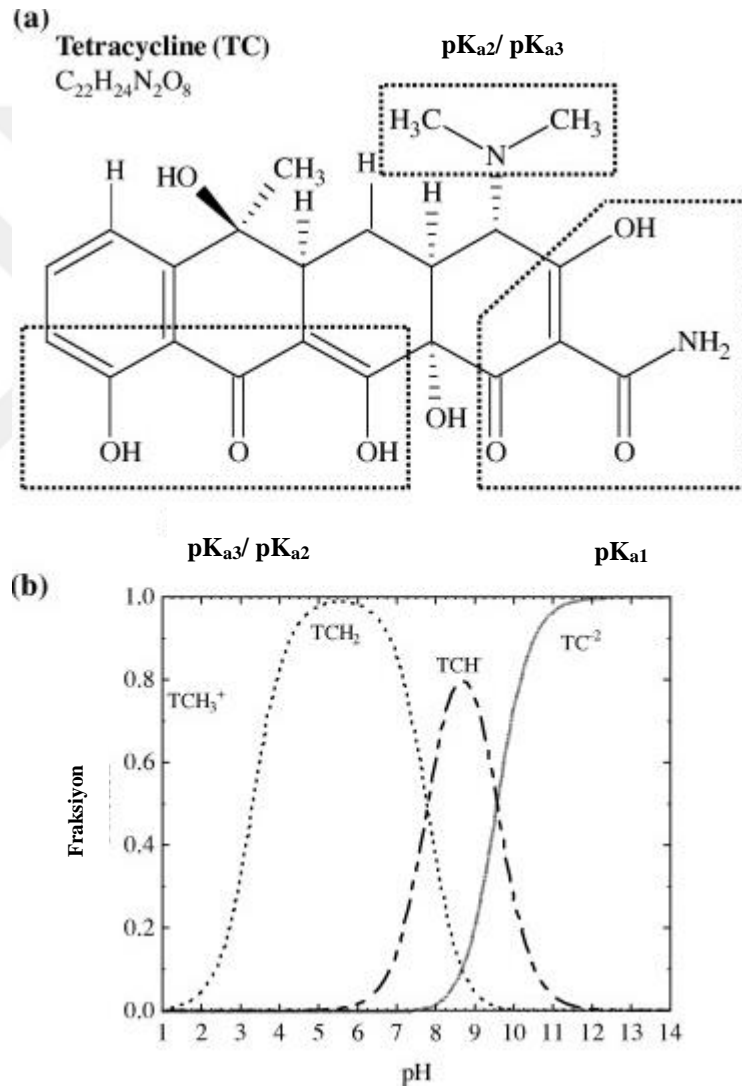
bu pH değerinde peroksimonosülfatın molar absorpsiyon katsayısının yüksek olmasıdır. Bu pH değerinde 5 dakika sonunda %95 ve 15 dakika sonunda %99.7 giderime ulaşılmıştır. pH 11’de en yüksek giderim elde edilmesine rağmen çalışmanın diğer aşamalarında pH 3 değeri alınmıştır. Bunun nedeni pH 11’den sonra en yüksek giderimin sonra en yüksek giderim değerine pH 3’de erişilmiş ve RB5 boyarmadde çözeltisine peroksimonosülfat eklendiğinde pH’ın  $\cong 3.30-3.68$  olmasıdır (Şekil 5.5).



**Şekil 5.5 :** UV-C/peroksimonosülfat sisteminde RB5 boyarmadde giderimine pH'ın etkisi ( T= 25 °C, [PMS]= 1 mM, [RB5]=30 ppm, Lamba gücü= 2x8 W)

Deneysel çalışmalarda kullanılan diğer organik bileşik tetrasiklin üç farklı  $pK_a$  ( $pK_{a1}=3.3$ ,  $pK_{a2}=7.78$   $pK_{a3}=9.6$ ) değerine sahiptir. Tetrasiklin amfoterik bir yapıdadır ve birden fazla iyonlaşabilen fonksiyonel gruba mevcuttur. Farklı pH değerlerinde (Şekil 5.6) katyon ( $\text{TCH}_3^+$ ), zwitteriyon ( $\text{TCH}_2$ ) ve negatif yüklü iyonlar ( $\text{TCH}^-$ ,  $\text{TC}^{2-}$ ) halinde bulunabilmektedir [65].

UV-C/peroksidisülfat sisteminde tetrasiklinin giderimine pH'nin etkisini araştırmak için üç farklı pH değerinde deneysel çalışmalar yapılmış ve sonuçlar Şekil 5.7'de verilmiştir. Tetrasiklin bileşiği için pH= 4, pH= 7 ve pH= 10 değerleri için 60. dakikada sırasıyla %62.2, %63.8, %74.9 giderim değerleri elde edilmiştir. 120 dakika sonunda ise pH= 4' de %72.8, pH= 7'de %74.1 ve pH= 10'da %75.8 giderim değerlerine ulaşılmıştır. Şekil 5.6'dan görüldüğü gibi tetrasiklin 3 < pH < 5.3 aralığında TCH<sub>3</sub><sup>+</sup> ve TCH<sub>2</sub> halinde, 5.3 < pH < 6.3 aralığında TCH<sup>-</sup> negatif iyonu halinde ve pH > 6.3 değerlerinde ise TC<sup>-2</sup> negatif iyonu halinde bulunur. Buna göre tetrasiklinin negatif iyon halinde bulunması giderime artırıcı yönde etki etmektedir [65].

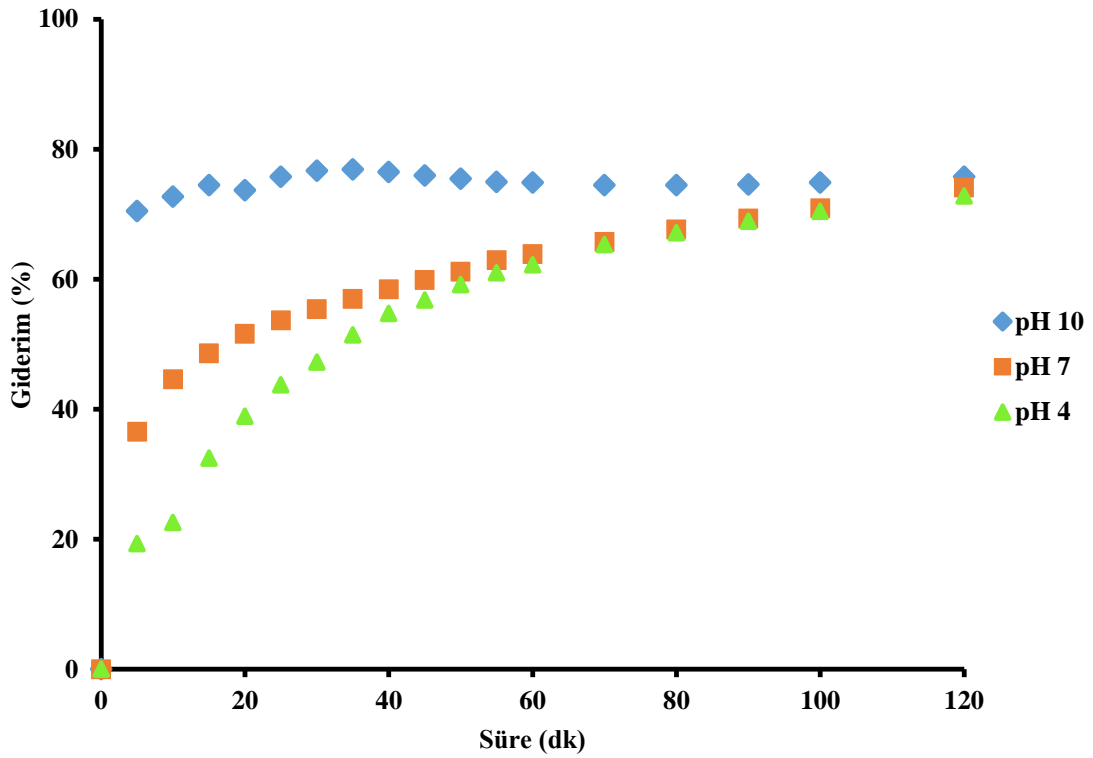


**Şekil 5.6 :** Tetrasiklinin molekül yapısı (a) çözelti içinde iyonlaşma dengesi (b)

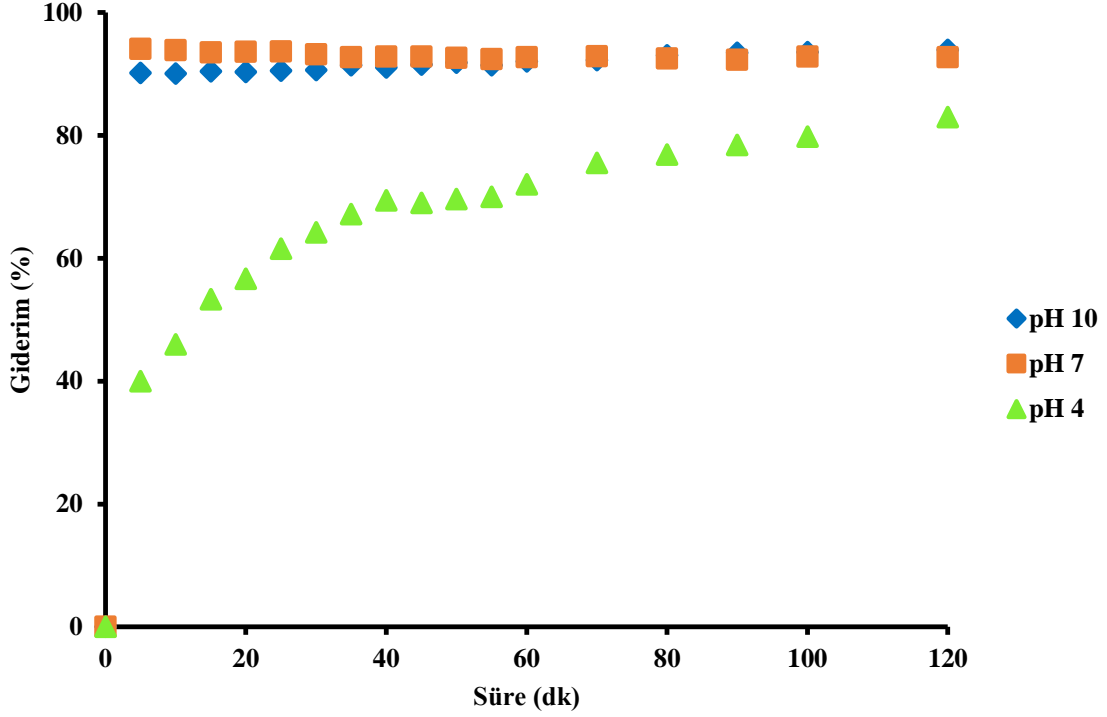
UV-C/peroksimonosülfat sisteminde tetrasiklin bileşiğinin giderimine pH'nin etkisi Şekil 5.8' de verilmiştir. 5. dakikadan itibaren pH= 7 ve pH= 10 değerlerinde yaklaşık olarak tetrasiklinin tamamı giderilebilirken, pH= 4' de 120 dakika sonunda %82.9 giderim elde

edilmiştir. UV-C/peroksidisülfat sistemine benzer şekilde tetrasiklinin negatif iyon halinde bulunmasının giderime artırıcı etki ettiği gözlenmiştir.

UV/oksidant sistemlerinde reaksiyon boyunca başlangıç pH değerlerinde değişim gözlenmiştir. UV/peroksimonosülfat sisteminde RB5 boyarmaddesinin başlangıç pH değeri 3 iken 120 dakika sonunda 2.9'a, 5 iken 4.65'e, 7 iken 4.8'e, 9 iken 4.9'a ve 11 iken 5.3' e düştüğü görülmüştür. Bunun nedeni asidik ürünlerin oluşması ve proton salımının açığa çıkmasıdır [53]. Benzer şekilde ısı/oksidant sistemlerinde de başlangıç pH değerinin düştüğü gözlenmiştir.



Şekil 5.7 : UV-C/peroksidisülfat sisteminde TC bileşiğinin giderimine pH'ın etkisi (T= 25 °C, [TC]=30 ppm, [PS]= 1 mM, Lamba gücü= 2x8 W)

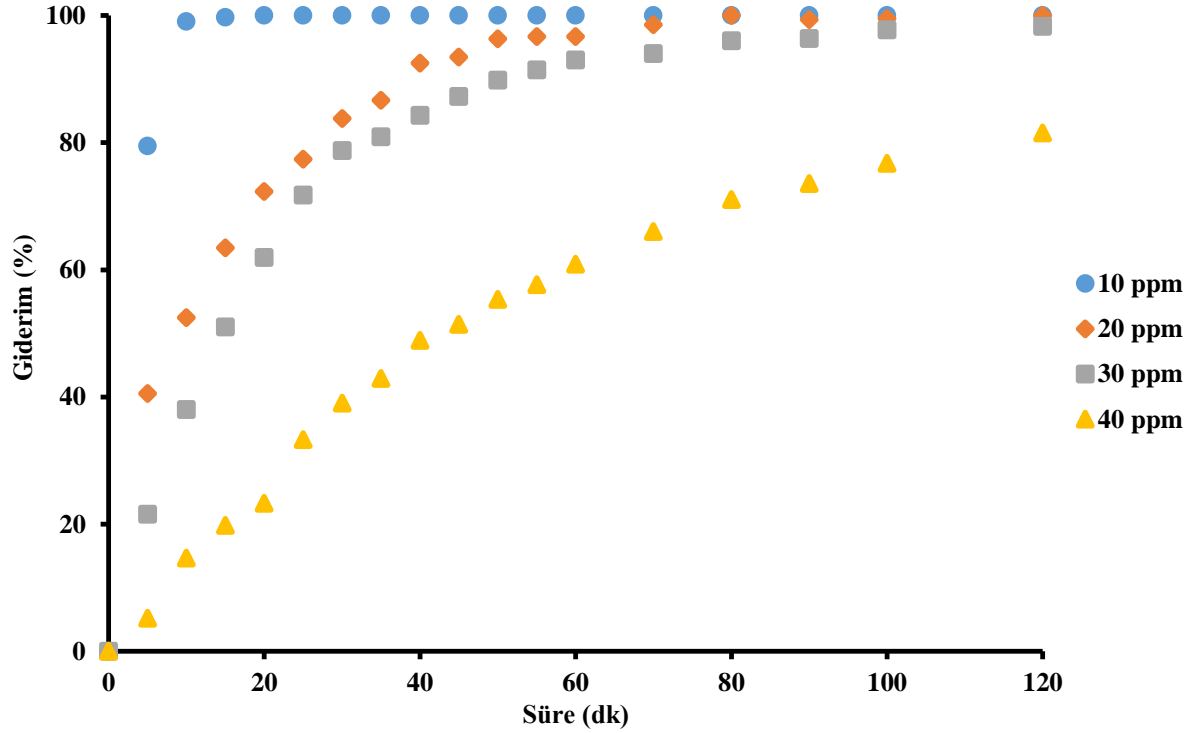


Şekil 5.8 : UV-C/peroksimonosülfat sisteminde TC bileşiğinin giderimine pH'ın etkisi

(T= 25 °C, [TC]=30 ppm, [PMS]= 1 mM, Lamba gücü= 2x8 W)

### 5.1.3 Boyarmadde başlangıç derişiminin etkisi

UV-C/peroksidisülfat sisteminde boyarmadde başlangıç derişiminin RB5 giderimine etkisi incelendiğinde Şekil 5.9'da görüldüğü gibi boyarmadde derişiminin artması ile giderim hızı azalmıştır. 10 ppm başlangıç derişiminde 15 dakika sonunda %100 giderim gözlenirken, 20 ppm' de bu değere 80 dakika sonunda ulaşılmıştır. 30 ve 40 ppm başlangıç derişimlerinde ise 120 dakika sonunda sırası ile %98 ve %82 giderim elde edilmiştir. Sabit oksidant derişiminde ve UV-C ışın şiddetinde oluşturulan sülfat radikalleri, yüksek derişimlerdeki RB5 boyarmaddesini parçalamaya yeterli olmamaktadır. Bunun iki nedeni vardır: (1) Birçok organik bileşik UV ışınını absorpladığı için başlangıç kirletici derişimi arttıkça, çözeltiliye ulaşan olan foton miktarı azalmaktadır. Başlangıç kirletici derişiminin artması ile UV ışının çözeltiliye penetrasyonu azaldığından iç filitreleme etkisi artmaktadır. (2) Yüksek derişimlerdeki organik kirleticiler daha fazla ara ürün oluşturmaktadır. Oluşan bu ara ürünler de oluşan radikallerin azalmasına neden olmaktadır [66].



**Şekil 5.9 :** UV-C/peroksidisülfat sisteminde RB5 giderimine boyarmadde başlangıç derişiminin etkisi (pH=5, [PS]=1 mM, Lamba gücü= 2x8 W)

Rehman ve diğ. (2018) [67] Brilliant Green (BG) boyarmaddesinin UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, UV/HSO<sub>5</sub><sup>-</sup> ve UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proseslerinde giderimini incelemiştir. UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> sisteminde BG derişiminin 0.01 mM' dan 0.1 mM' a artmasıyla k<sub>gör</sub> hız sabitinin 0.0886' dan 0.0261 dk<sup>-1</sup>' e düştüğü gözlemlenmiştir.

Genel olarak organik kirleticilerin sülfat radikali oluşumuna dayalı ileri oksidasyon prosesleri ile giderimi yalancı birinci mertebe kinetik eşitliğine uymaktadır [68]. Buna göre RB5 boyarmaddesinin giderimi için yalancı birinci mertebe kinetik eşitliği Eşitlik 5.10 aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$r = -\frac{d[\text{RB5}]}{dt} = k_{\text{gör}} [\text{RB5}] \quad (5.10)$$

Burada

k<sub>gör</sub>: Görünür hız sabiti (dk<sup>-1</sup>)

t = Süre (dk)

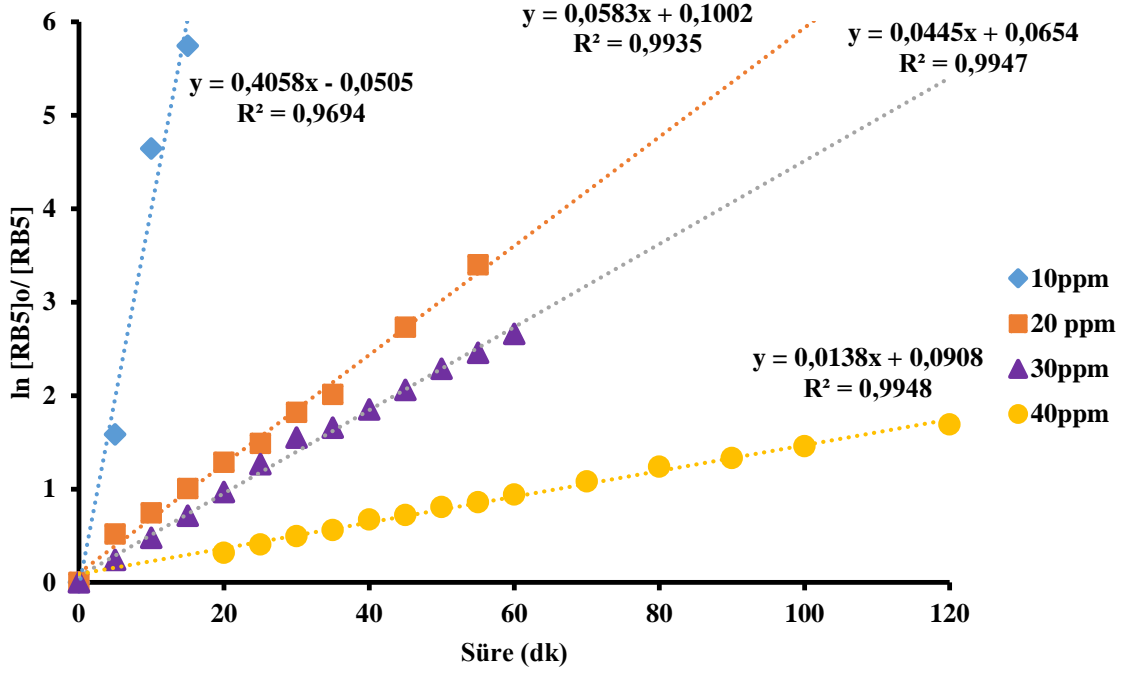
Bu eşitliğin integrali alındığında Eşitlik 5.11 elde edilir.

$$\ln \frac{[\text{RB5}]_0}{[\text{RB5}]} = k_{\text{gör}} t \quad (5.11)$$

[RB5]<sub>0</sub>: t=0 anında RB5 derişimi (mg L<sup>-1</sup>)

[RB5]: t=t anında RB5 derişimi (mg L<sup>-1</sup>)

ln [RB5]<sub>0</sub>/ [RB5]' e karşı t grafiği çizildiğinde yüksek R<sup>2</sup> değerlerinde doğrusal ilişki gözlenmiştir (Şekil 5.10). Elde edilen doğruların eğiminden belirlenen görünür hız sabiti değerleri Çizelge 5.1' de verilmiştir. Buna göre boyarmadde derişimi arttıkça görünür hız sabiti değerlerinin azaltığı görülmüştür.



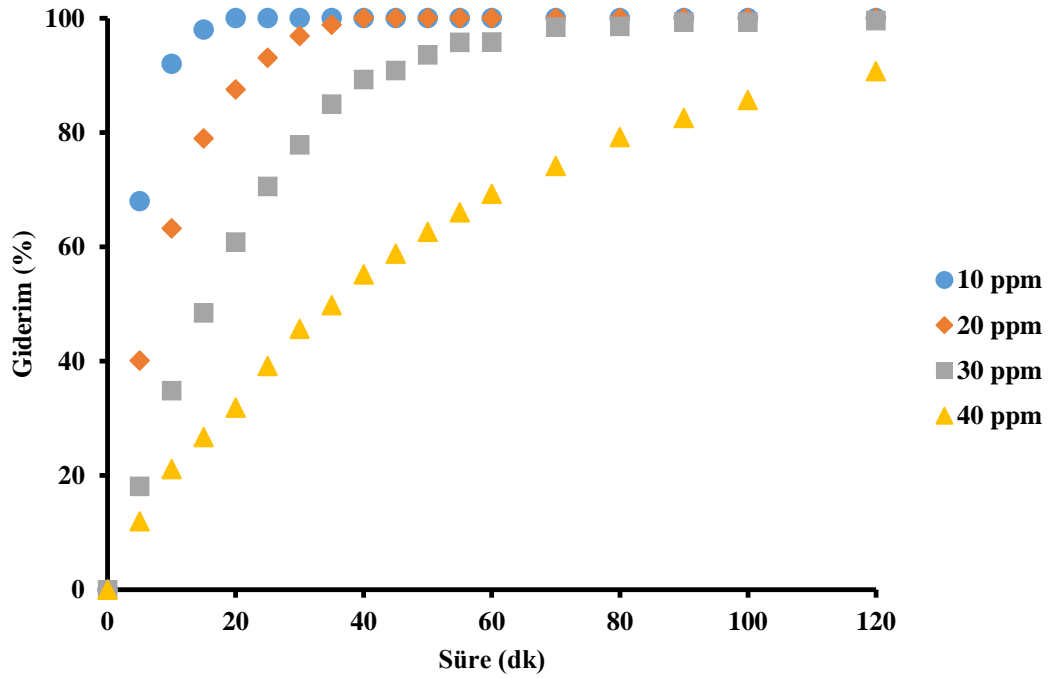
Şekil 5.10 : UV-C/peroksidisülfat sisteminde RB5 için ln[RB5]<sub>0</sub>/ [RB5] – t grafiği (pH=5, [PS]=1 mM, Lamba gücü= 2x8 W)

Çizelge 5.1 : UV/peroksidisülfat sisteminde farklı RB5 derişimleri için k<sub>gör</sub> hız sabiti değerleri

C <sub>0</sub> (ppm)	k <sub>gör</sub> (dk <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
10	0.4058	0.9694
20	0.0583	0.9935
30	0.0445	0.9947
40	0.0138	0.9948

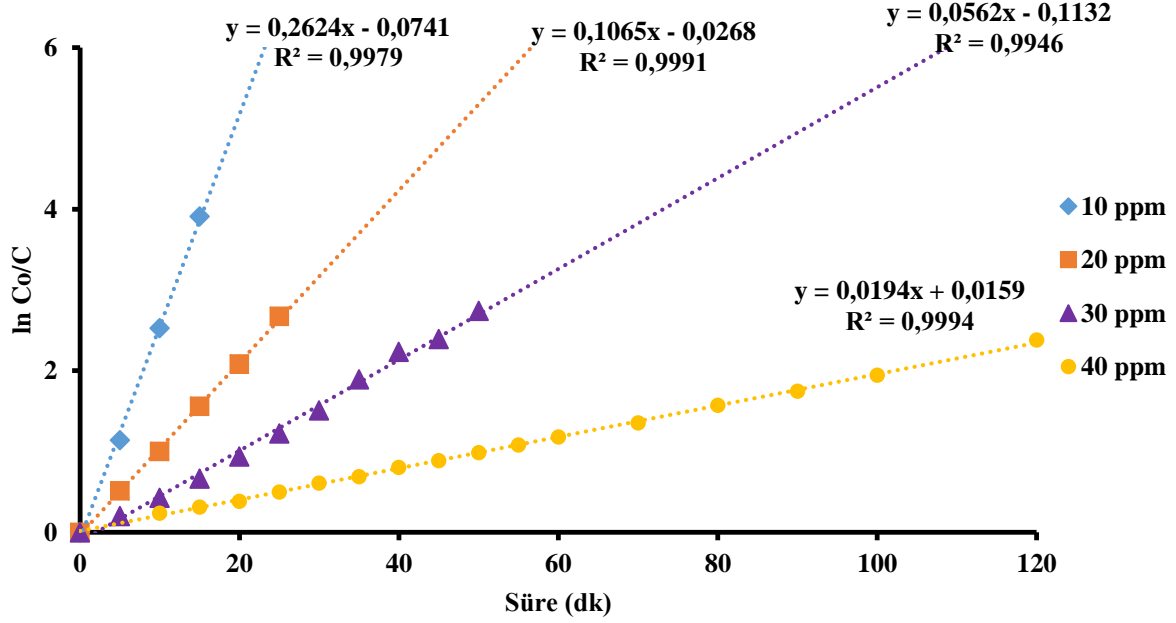
UV-C/peroksimonosulfat sisteminde (Şekil 5.11) başlangıç boyarmadde derişiminin artması ile giderim hızının azaldığı görülmektedir. 120 dakika sonunda tüm derişimler için giderim neredeyse %100 olarak bulunmuştur.

Bu sistem için de  $\ln[\text{RB5}]_0 / [\text{RB5}]$  karşı t grafiğı çizilerek yüksek  $R^2$  değerlerinde doğrusal ilişki gözlenmiştir (Şekil 5.12). Çizelge 5.2' de peroksimonosulfatın oksidant olarak kullanıldığı sistem için görünür hız sabiti değerleri verilmiştir. Benzer olarak boyarmadde derişimi arttıkça görünür hız sabiti değerlerinin azaltığı gözlenmiştir.



Şekil 5.11 : UV-C/peroksimonosulfat sisteminde RB5 giderimine boyarmadde başlangıç derişiminin etkisi (pH=3, [PMS]=1 mM, Lamba gücü= 2x8 W)





Şekil 5.12 : UV-C/peroksimonosülfat sisteminde RB5 için  $\ln[RB5]_0/[RB5] - t$  grafiği (pH=3 , [PMS]= 1mM, Lamba gücü= 2x8 W)

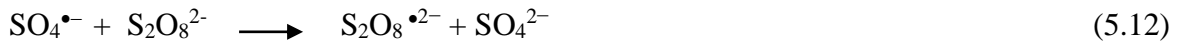
Çizelge 5.2 : UV-C/peroksimonosülfat sisteminde farklı boyarmadde derişimleri için  $k_{gör}$  hız sabiti değerleri

$C_0$ (ppm)	$k_{gör}$ ( $dk^{-1}$ )	$R^2$
10	0.2624	0.9694
20	0.1065	0.9935
30	0.0562	0.9947
40	0.0194	0.9994

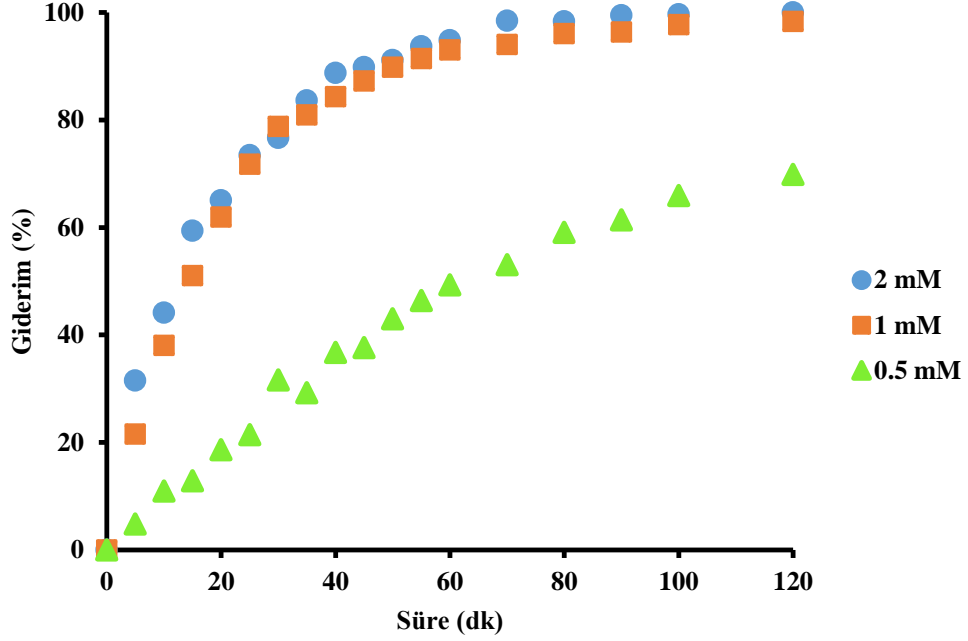
#### 5.1.4 Oksidant miktarının etkisi

Şekil 5.13’de RB5 boyarmaddesinin giderimine UV-C/peroksidisülfat sisteminde peroksidisülfat miktarının etkisi görülmektedir. 0.5 ve 1 mM derişimleri arasında peroksidisülfat içeren boyarmadde çözeltileri ile yapılan deneylerde peroksidisülfat derişiminin artması ile giderim hızının arttığı gözlenmiştir. 0.5 ve 1 mM peroksidisülfat derişimlerinde sırasıyla %70 ve %98 giderim elde edilmiştir. Buna karşın peroksidisülfat derişimi 2 mM’ a çıkarıldığında giderimin değişmediği gözlenmiştir. Reaksiyon ortamına

eklenen peroksidisülfat UV ışını ile aktive olarak sülfat radikallerini oluşturmaktadır. Eşitlik 2.5. Peroksidisülfat miktarının artışı ile çözelti içinde artan sülfat radikallerinden dolayı giderim artmaktadır. Ancak 1 mM ve üzerindeki peroksidisülfat derişimlerinde meydana gelen artışın boyarmadde giderim hızına çok fazla etki etmemesi çözeltinin peroksidisülfat oksidantı doygunluğuna ulaşmasından kaynaklanır. Ortamda fazla miktarda oksidantın bulunması durumunda oluşan radikaller oksidant tarafından tutulabilmektedir (Eşitlik 5.12 ve 5.13). Ayrıca çözeltide fazla miktarda sülfat radikali olduğunda radikallerin birleşmesi ile radikal miktarı azalmaktadır (Eşitlik 5.14 ve 5.15) [ 66,19].



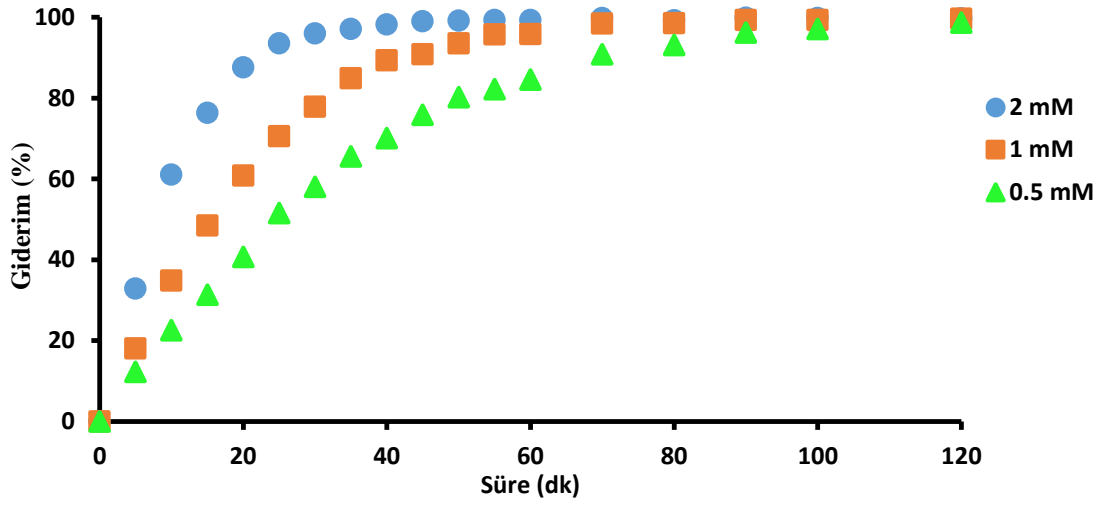
Litaretürde yapılan çalışmalar incelendiğinde benzer sonuçlar elde edildiği görölmüştür. Khataee (2010) C.I. Basic Blue 3 (BB3) boyarmaddesinin UV-C/peroksidisülfat prosesinde giderimini incelemiş. UV/peroksidisülfat sisteminde oksidant miktarının 0.1 mM' dan 1.8 mM' a artması ile  $k_{\text{gör}}$  hız sabitinin 0.0036' dan 0.1933 dk<sup>-1</sup>' e arttığı görölmüştür. Ayrıca oksidant miktarının artması ile giderim hızının yükseldiği ancak 1.8 mM' den daha büyük derişimlerde giderim hızında azalma gözlemlenmiştir [69].



**Şekil 5.13 :** UV-C/peroksidisülfat sisteminde RB5 boyarmaddesinin giderimine peroksidisülfat miktarının etkisi (pH=5, [RB5]=30 ppm, Lamba gücü UV-C= 2x8 W)

RB5 boyarmaddesinin giderimine peroksimonosülfat oksidantının miktarının etkisi görülmektedir (Şekil 5.14). 60 dakika sonunda 0.5, 1 ve 2 mM peroksimonosülfat derişimlerinde sırasıyla %84.6 , %85.8 ve %99.3 giderim elde edilirken, 120 dakika sonunda RB5 boyarmaddesinin gideriminin %100 e yaklaştığı görülmüştür. Peroksimonosülfat derişiminin artması ile giderim hızının arttığı gözlenmiştir. Peroksidisülfat oksidantının kullanıldığı durumda olduğu gibi oksidant miktarının artmasıyla oluşan sülfat radikallerinin miktarı arttığından giderim artmaktadır.

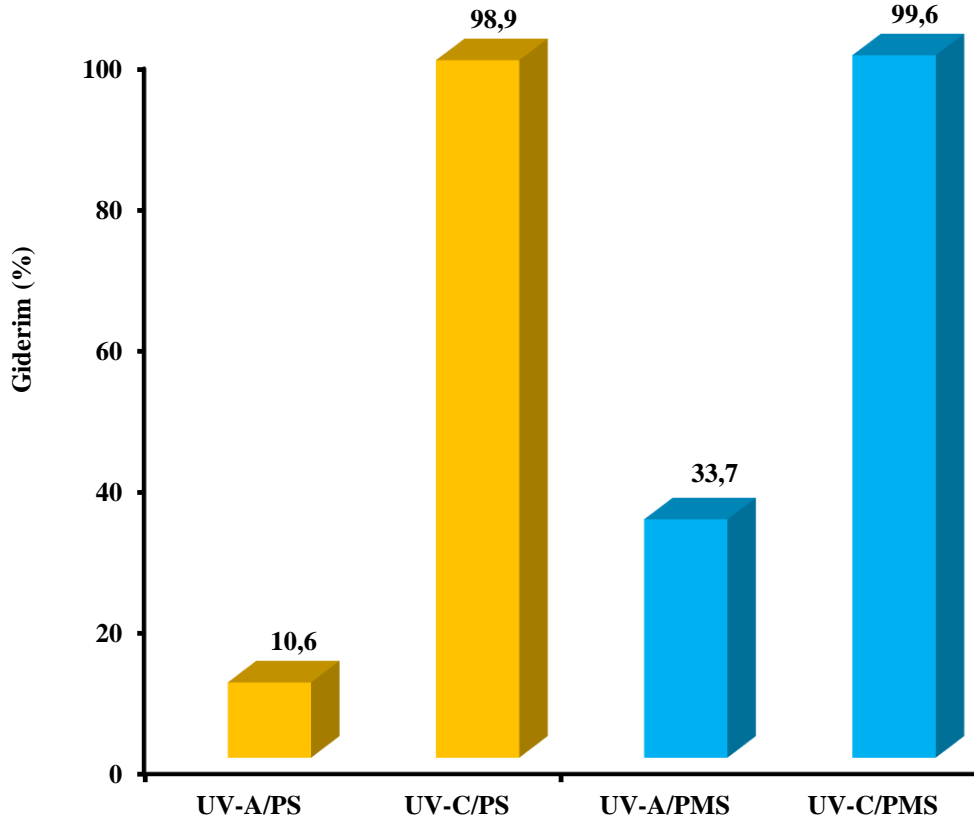
Sharma ve diğ. UV-C/peroksimonosülfat prosesinde Bisfenol A bileşiğinin giderimine peroksimonosülfat miktarının etkisini incelemiştir. Elde edilen sonuçlara göre oksidant miktarının 0.16 mM' dan 0.66 mM' a yükseltilmesi ile Bisfenol A gideriminin %64.2' den %96.7' ye arttığı gözlenmiştir. 0.66 mM' dan daha yüksek derişimlerde Bisfenol A gideriminde önemli bir artış görülmemiştir. Bu durumun  $\text{HSO}_5^{\ominus}$  in yüksek derişimlerde radikalleri tutmasından kaynaklandığı belirtilmektedir [70].



**Şekil 5.14 :** UV-C/peroksimonosülfat sisteminde RB5 boyarmaddesinin giderimine peroksimonosülfat miktarının etkisi (pH=3, [RB5]= 30 ppm, Lamba gücü= 2x8 W)

### 5.1.5 Farklı dalga boylarında yapılan deneysel çalışmalar

Şekil 5.15’de RB5 boyarmaddesinin giderimine farklı dalga boylarının etkileri görülmektedir. Deneysel çalışmalarda 254 nm dalga boyunda UV-C ve 352 nm dalga boyunda UV-A lamba kullanılmıştır. UV-C ışını varlığında her iki oksidant ile %100’ e yakın RB5 giderimi elde edilirken aynı koşullarda UV-A ışını varlığında yapılan deneylerde peroksidisülfat oksidantı ile %10.6, peroksimonosülfat ile de %33.7 giderim sağlamıştır. Bunun nedeni peroksidisülfat ve peroksimonosülfat oksidantlarının ve RB5 boyarmaddesinin molar absorpsiyon katsayılarının dalga boyu ile değişmesidir. Peroksidisülfat ve peroksimonosülfat oksidantlarının 254 nm’ deki molar absorpsiyon katsayıları 352 nm’den daha büyüktür [38].



**Şekil 5.15 :** Farklı dalga boylarında yapılan deneysel çalışmalar (pH=3 , [PS]=[PMS]= 1 mM, [RB5]=30 ppm, Lamba gücü UV-A= UV-C= 2x8 W)

RB5 boyarmaddesinin her iki dalga boyundaki molar absorpsiyon katsayısı Şekil 5.16' dan yararlanılarak belirlenmiştir. Burada, RB5 boyarmaddesinin 254 ve 352 nm dalga boylarında ölçülen absorbans değerlerinin RB5 derişimi ile değişimi görölmektedir. Beer-lambert yasasına göre;

$$A = \epsilon l C \quad (5.16)$$

Burada,

A: Absorbans

l: Işığın aldığı yol (cm)

C: Derişim ( $\text{mol L}^{-1}$ )

$\epsilon$  : Molar absorpsiyon katsayısı ( $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )

Farklı RB5 derişimlerinde elde edilen absorbans değerlerinin derişime karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğimi (m),

$$m = \epsilon l \text{ ' dir.} \quad (5.17)$$

Şekil 5.16' daki doğruların eğiminden RB5 in 254 ve 352 nm molar katsayıları Eşitlik 5.16 ve 5.17 kullanılarak şöyle hesaplanmıştır:

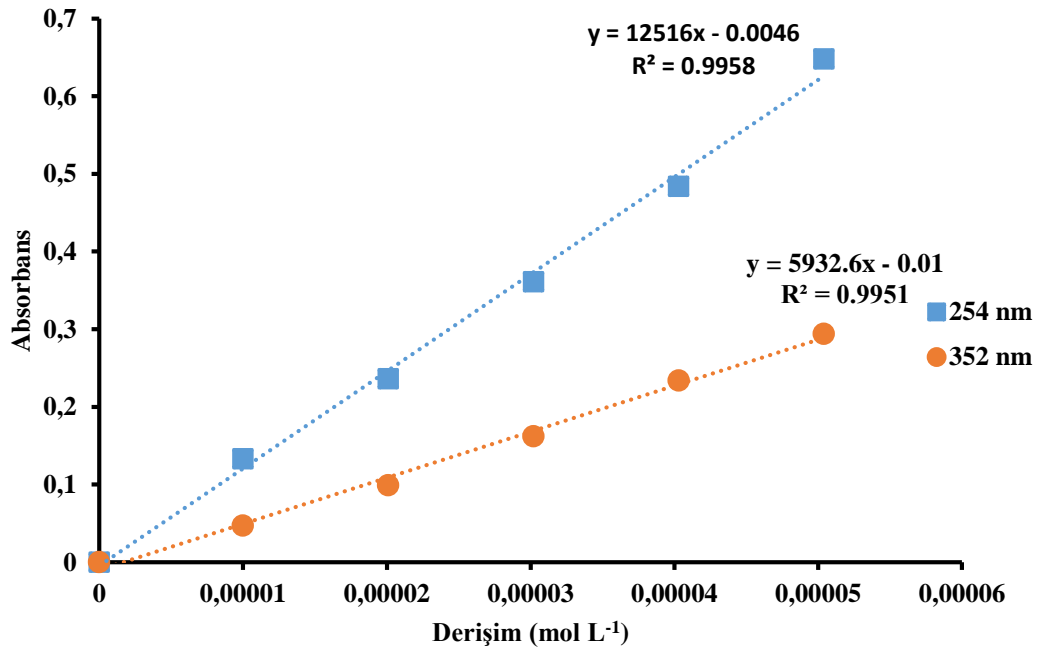
$$\epsilon_{254} = \frac{m_{254}}{l}$$

$$\epsilon_{254} = \frac{12516 \text{ L mol}^{-1}}{1 \text{ cm}} = 12516 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

$$\epsilon_{352} = \frac{m_{352}}{l}$$

$$\epsilon_{352} = \frac{5932.6 \text{ L mol}^{-1}}{1 \text{ cm}} = 5932.6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

Bu hesaplamalardan görüldüğü gibi RB5 boyarmaddesinin molar absorpsiyon katsayısı 254 nm de daha yüksektir. Bu durum 254nm dalga boyunda daha fazla ışının RB5 tarafından absorplandığını göstermektedir [67]. Tüm bu etkilere göre UV-C ışını varlığında RB5 giderimi her iki oksidant için UV-A ışınına göre daha yüksek olmaktadır.



Şekil 5.16 : 254 ve 352 nm dalga boylarında RB5 boyarmaddesinin ölçülen absorbans değerleri

## 5.2 Isı/ Oksidant Sistemi

Isı/oksidant sisteminde RB5 boyarmaddesi ve tetrasiklin hidroklorür bileşiği giderimi çalışılmıştır.

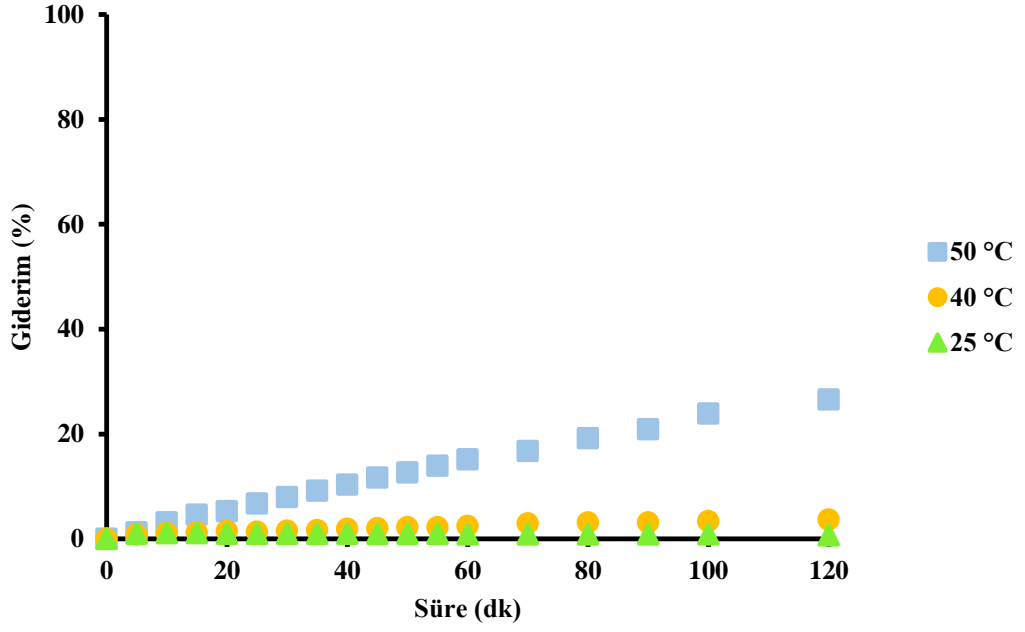
### 5.2.1 Isı/peroksidisülfat sistemi

Isı/peroksidisülfat sisteminde RB5 boyarmaddesinin giderimine sıcaklığın etkisi Şekil 5.17’de görülmektedir. Sıcaklığın artması ile giderim hızının arttığı anlaşılmaktadır. Üç farklı sıcaklıkta peroksidisülfat aktive edildiğinde, pH= 5 ve 30 ppm RB5 derişiminde 1 mM peroksidisülfat oksidantı kullanılarak yapılan deneyde 25 °C, 40 °C ve 50 °C’ de 120 dakika sonunda sırası ile %0.6, %3.7 ve %26.6 giderim elde edilmiştir. Şekil 5.18’ de ısı/peroksidisülfat sisteminde tetrasiklin bileşğinin giderimine sıcaklığın etkisi görülmektedir. Sıcaklığın artması ile giderimde önemli bir artış gözlenmemiştir. 25 °C, 40 °C ve 50 °C de sırasıyla giderim hızları %2.69, %3.58, %9.08 olduğu görülmektedir.

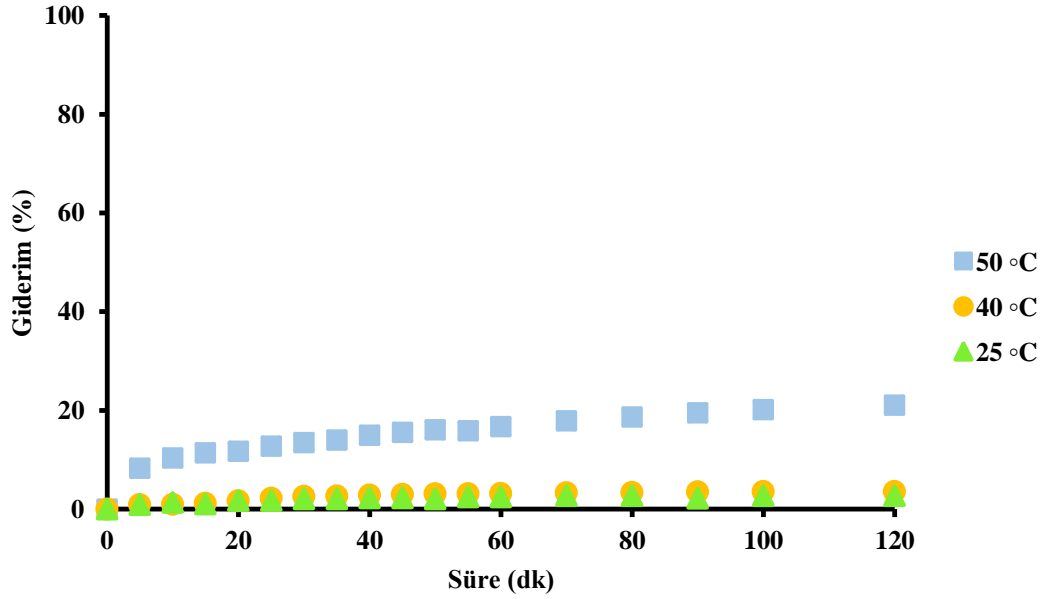
Peroksidisülfat ve peroksimonosülfat oksidantlarının aktive olması için temel mekanizma O-O bağlarının yüksek sıcaklıklarla enerji girişi sağlanıp koparılmasıdır. O-O bağının koparılması ile  $SO_4^{\bullet-}$  oluşumu sağlanmaktadır (Eşitlik 2.7 ve 2.8).

Luo ve diğ. Isı ile aktive edilmiş peroksidisülfat kullanılarak Congo red (CR) boyarmaddesinin giderimini incelemiştirlerdir. Sıcaklığın 40 °C’ den 80 °C’ ye yükseltilmesi ile reaksiyon ortamında oluşan sülfat radikali derişiminin artması ile renk giderim hızının arttığı gözlenmiştir [71]

Gao ve diğ. Isı/peroksidisülfat sisteminde yaygın olarak kullanılan antibakteriyal bir madde olan Triclosan (TCS) giderimini incelemiştirlerdir. Sıcaklığın artması ile giderim hızının arttığı gözlenmiştir. 50 °C, 60 °C, 70 °C ve 80 °C’de elde edilen hız sabitleri sırası ile 0.0006, 0.0019, 0.0097, 0.0246  $dk^{-1}$ ’ dir [72].



Şekil 5.17 : Isı/peroksidisülfat sisteminde RB5 boyarmaddesinin giderimine sıcaklığın etkisi ( pH=5, [PS] =1 mM, [RB5] =30 ppm)



Şekil 5.18 : Isı/peroksidisülfat sisteminde TC bileşiğinin giderimine sıcaklığın etkisi (pH=7, [PS] =1 mM, [TC]= 30 ppm)

### 5.2.2 Isı/peroksimonosülfat sistemi

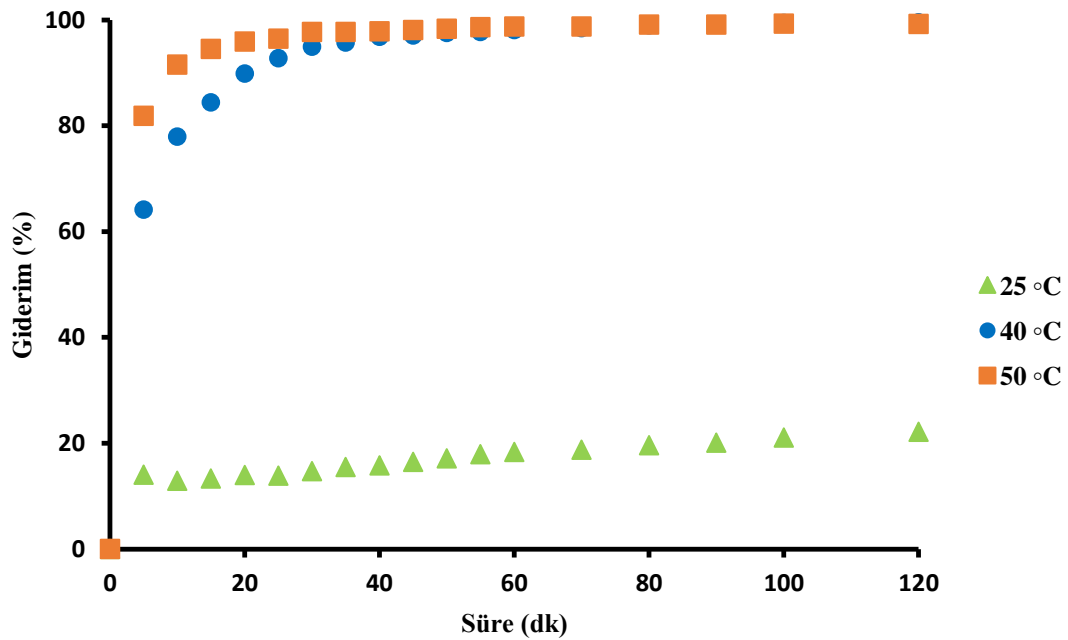
RB5 boyarmaddesinin giderimine ısı/peroksimonosülfat aktivasyonu sisteminde sıcaklığın etkisi Şekil 5.19'de verilmiştir. Sıcaklığın artması ile giderim hızının arttığı



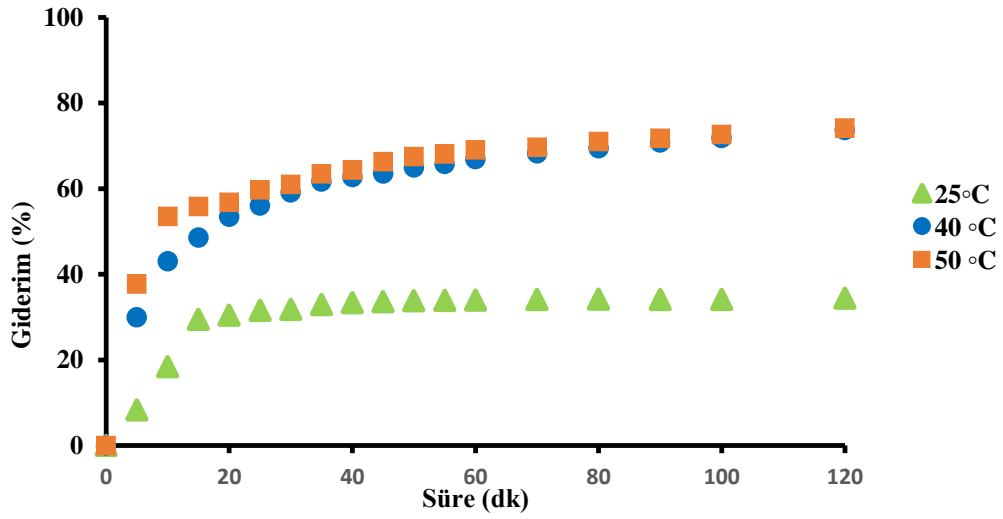
görülmektedir. 25 °C, 40 °C ve 50 °C’ de sırası ile renk giderim hızları 120 dakika sonunda %22.13, %99.5, %99.2 olduğu görülmektedir.

Şekil 5.20’ de ısı/peroksimonosülfat sisteminde sıcaklığın tetrasiklin bileşiğinin giderim hızına etkisi ısı/peroksidisülfat sistemine benzer şekilde görülmüştür. 25 °C, 40 °C ve 50 °C’ de sırasıyla giderim hızları 60 dakika sonunda %33.99, %66.89, %69.05 olduğu görülmektedir.

Milh ve diğ. Isı/ peroksimonosülfat aktivasyonu sisteminde sulfamethoxazole (SMX)’ in giderim hızını incelemişlerdir. Aktivasyon sıcaklığının 40 °C’ den 80 °C artması ile giderim hızının arttığı görülmektedir [57].



Şekil 5.19 : Isı/peroksimonosülfat sisteminde RB5 boyarmaddesinin giderimine sıcaklığın etkisi ( pH=3, [PMS]=1 mM, [RB5] =30 ppm)



Şekil 5.1 : Isı/peroksimonosülfat sisteminde TC bileşiğinin giderimine sıcaklığın etkisi (pH=4, [PMS] =1 mM, [TC]=30 ppm)

### 5.2.3 Aktivasyon enerjilerinin belirlenmesi

$k_{g\ddot{ö}r}$  hız sabitinin sıcaklığa bağılı olarak değişimi Arrhenius eşitliği ile verilmektedir.

$$k_{g\ddot{ö}r} = A_0 e^{-E/RT} \quad (5.20)$$

$$\ln k_{g\ddot{ö}r} = \ln A_0 - \frac{Ea}{R} \frac{1}{T} \quad (5.21)$$

Burada

$A_0$ : Frekans faktörü

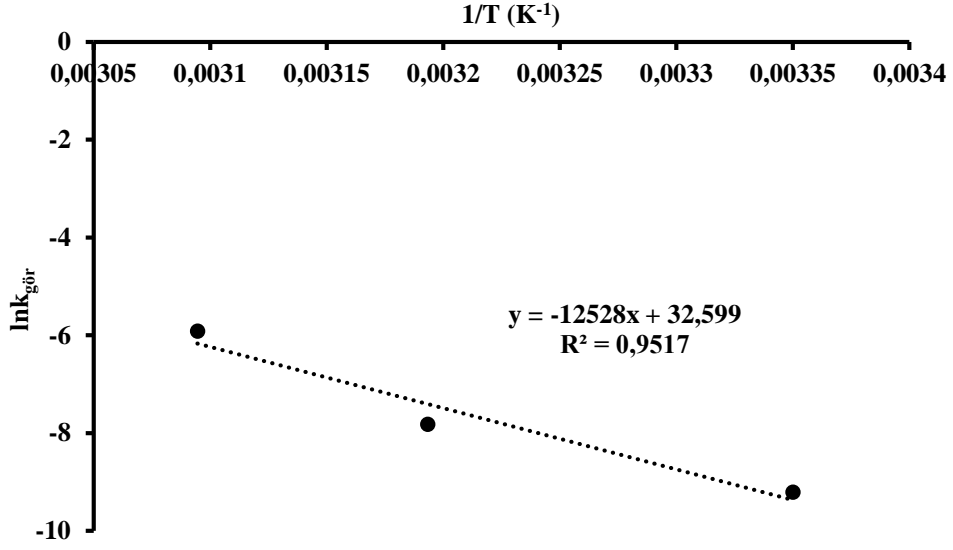
$E_a$ : Aktivasyon enerjisi ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )

$R$ : Gaz sabiti ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )

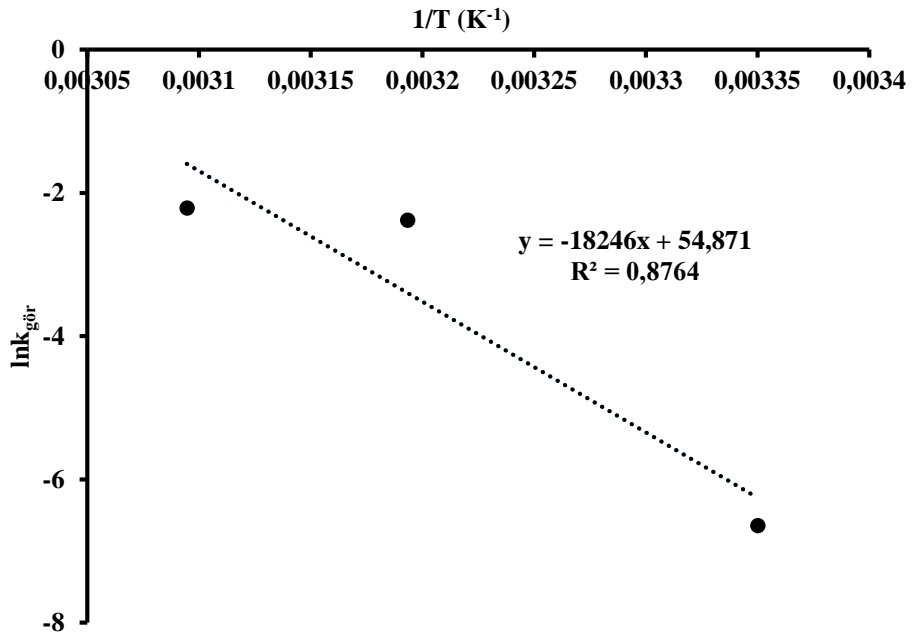
$T$ : Mutlak sıcaklık (K)

Eşitlik 5.21' e göre  $1/T$ ' ye karşı  $\ln k_{g\ddot{ö}r}$  grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğimi  $-E_a/R$ 'ye eşittir. Isı/peroksimonosülfat sisteminde RB5 için Şekil 5.21' de elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi şöyle hesaplanır:

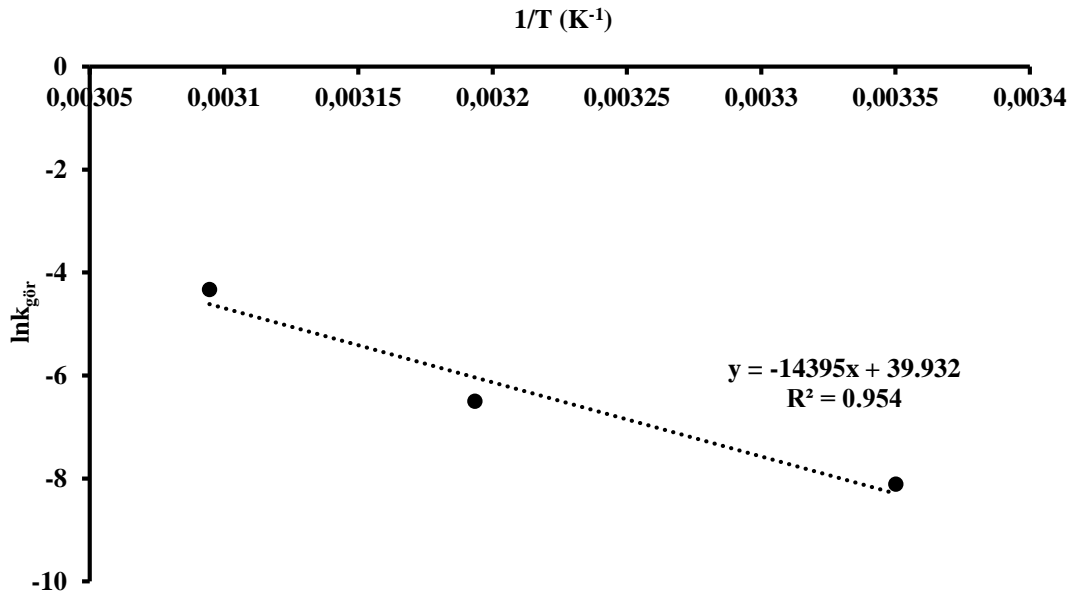
$$\begin{aligned} -E_a &= -12528 \text{ K} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \\ &= 104157.792 \text{ J mol}^{-1} = 104.157 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned} \quad (5.22)$$



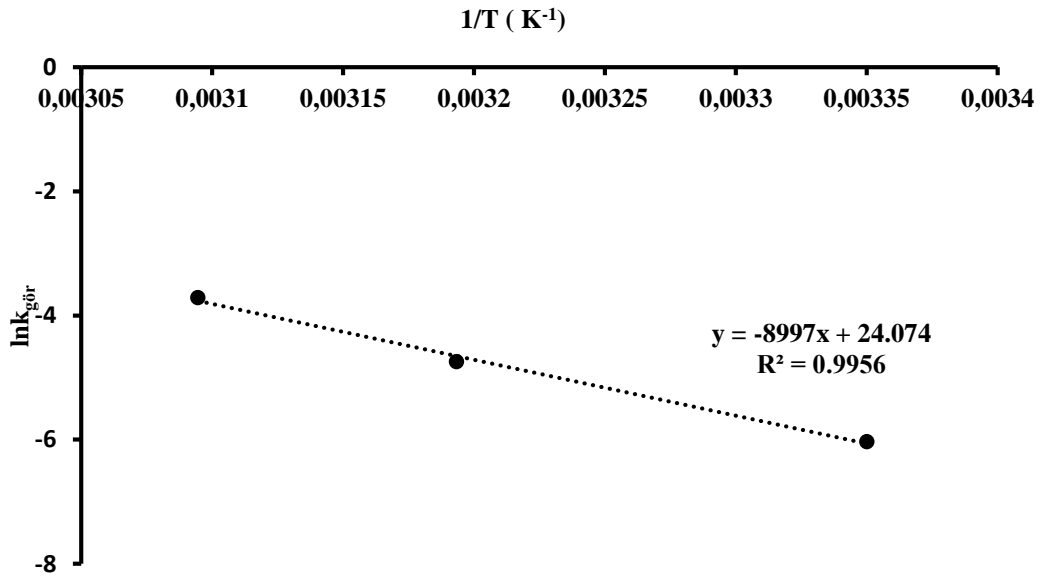
Şekil 5.21 : Isı/peroksidisülfat sisteminde RB5 için  $\ln k_{\text{gör}}-1/T$  grafiği



Şekil 5.22 : Isı/peroksimonosülfat sisteminde RB5 için  $\ln k_{\text{gör}}-1/T$  grafiği aktivasyon grafiği



Şekil 5.23 : Isı/peroksidisülfat sisteminde TC için  $\ln k_{\text{gör}}-1/T$  grafiği



Şekil 5.24 : Isı/peroksimonosülfat sisteminde TC için  $\ln k_{\text{gör}}-1/T$  grafiği

**Çizelge 5.3** : Farklı sıcaklıklarda RB5 ve TC bileşiklerinin aktivasyon enerjileri

Sistem	Organik Bileşik	Aktivasyon enerjisi (kJ mol <sup>-1</sup> )
Isı/peroksidisülfat	RB5	104.157
Isı/peroksimonosülfat	RB5	151.697
Isı/peroksidisülfat	Tetrasiklin	119.680
Isı/peroksimonosülfat	Tetrasiklin	74.80

Şekil 5.21-5.24’ de doğruların eğiminden ve Eşitlik 5.20-5.22 kullanılarak RB5 ve TC bileşikleri için ısı/oksidant sisteminde 25-50 °C sıcaklık aralığında aktivasyon enerjileri hesaplanıp elde edilen sonuçlar Çizelge 5.3’ de verilmiştir. Şekil 5.21-5.24 ‘ den görüldüğü gibi büyük aktivasyon enerjisi için büyük ve küçük aktivasyon enerjisi için küçük eğime sahip bir doğru verildiği görülmektedir. Yüksek aktivasyon enerjisine sahip tepkimeler sıcaklığa yüksek duyarlılık gösterirken aktivasyon enerjisi düşük olan tepkimeler için sıcaklığa duyarlılık orta düzeyde olmaktadır [73].

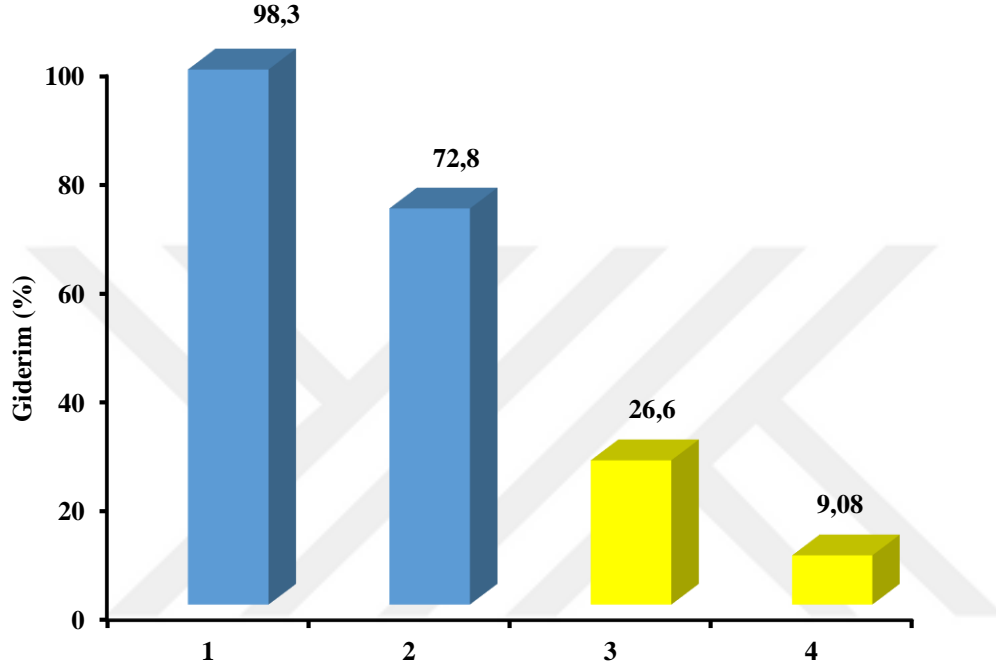
Luo ve diğ. ısı/peroksidisülfat aktivasyon sisteminde 313-353 K sıcaklık aralığında Congo red oksidasyonu için aktivasyon enerjisini 76 kJ mol<sup>-1</sup> olarak bulmuştur [71]. Bir diğer çalışmada Milh ve diğ. ısı/ peroksimonosülfat aktivasyonu sisteminde bisfenol giderimi için 40-80 °C sıcaklık aralığında aktivasyon enerjisini 196.08 kJ mol<sup>-1</sup> olarak bulmuştur [57].

Ma ve diğ. ısı/peroksidisülfat aktivasyon sisteminde organik bir kirlenici olan fenolün farklı sıcaklık değerlerinde giderim hızını incelemişlerdir. Yüksek sıcaklıklarda fenol giderim hızının arttığı gözlemlenmiştir. Aktivasyon enerjisi üzerine çözelti pH’ nın ve sıcaklığın etkisini araştırmışlardır. 30-70 °C sıcaklık aralığında farklı pH değerlerinde yapılan deneysel çalışmalarda aktivasyon enerjisinin artan pH ile azaldığı belirlenmiştir. pH’ ın 4’ den küçük olduğu durumda aktivasyon enerjisi 135 kJ mol<sup>-1</sup>’ den büyükken, pH 11’ den büyük olduğundan aktivasyon enerjisi 65 kJ mol<sup>-1</sup>’ den küçük olarak belirlenmiştir [74].

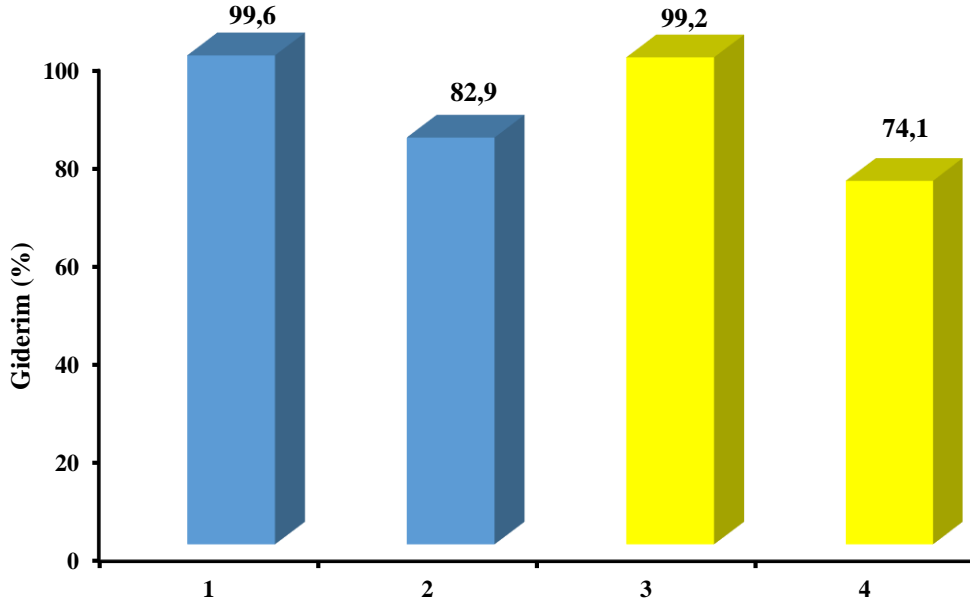
#### **5.2.4 UV ve ısı aktivasyonunun karşılaştırılması**

Her iki aktivasyon sisteminin karşılaştırıldığı sülfat radikali oluşumuna dayalı ileri oksidasyon proseslerinde yaygın olan UV ve ısı aktivasyonları kullanılmaktadır. Bu çalışmada bu iki aktivasyon yöntemleri RB5 ve TC için yapılmış ve her iki aktivasyon sistemi karşılaştırılmıştır.

Peroksidisulfat oksidantının kullanıldığı deneysel çalışmalarda RB5 ve TC bileşikleri için UV-C aktivasyonunun daha etkin olduğu gözlenmiştir (Şekil 5.25). Peroksimonosulfat oksidantının kullanıldığı durumda ise her iki bileşik için hem UV-C hem de ısı aktivasyonu etkindir (Şekil 5.26). Peroksimonosulfat oksidantı UV-C ve ısı aktivasyonları sonucu sülfat ve hidroksil radikalleri olmak üzere iki farklı radikal (Eşitlik 2.5 ve 2.6) oluşturduğundan bu oksidant ile daha yüksek giderim elde edilmiştir.



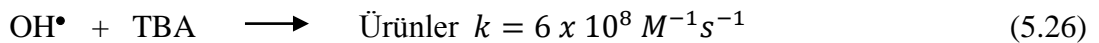
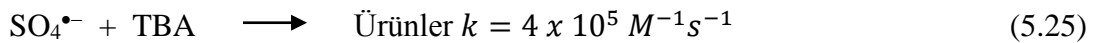
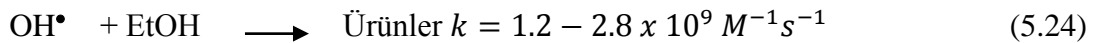
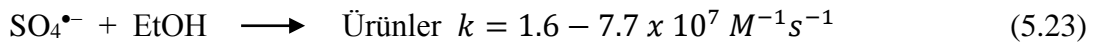
**Şekil 5.25 :** Peroksidisulfat oksidantının kullanılması durumunda farklı aktivasyon yöntemlerinin karşılaştırılması (1.UV-C/peroksidisulfat sisteminde RB5 giderimi, 2.UV-C/peroksidisulfat sisteminde tetrasiklin giderimi, 3.Isı/peroksidisulfat sisteminde T=50 °C' de RB5 giderimi, 4.Isı/ peroksidisulfat sisteminde T=50 °C' de tetrasiklin giderimi )



**Şekil 5.26 :** Peroksimonosülfat oksidantının kullanılması durumunda farklı aktivasyon yöntemlerinin karşılaştırılması (1.UV-C/PMS sisteminde RB5 giderimi 2.UV-C/PMS sisteminde TC giderimi 3.Isı/PMS sisteminde T=50 °C’ de RB5 giderimi 4.Isı/PMS sisteminde T=50 °C’ de TC giderimi )

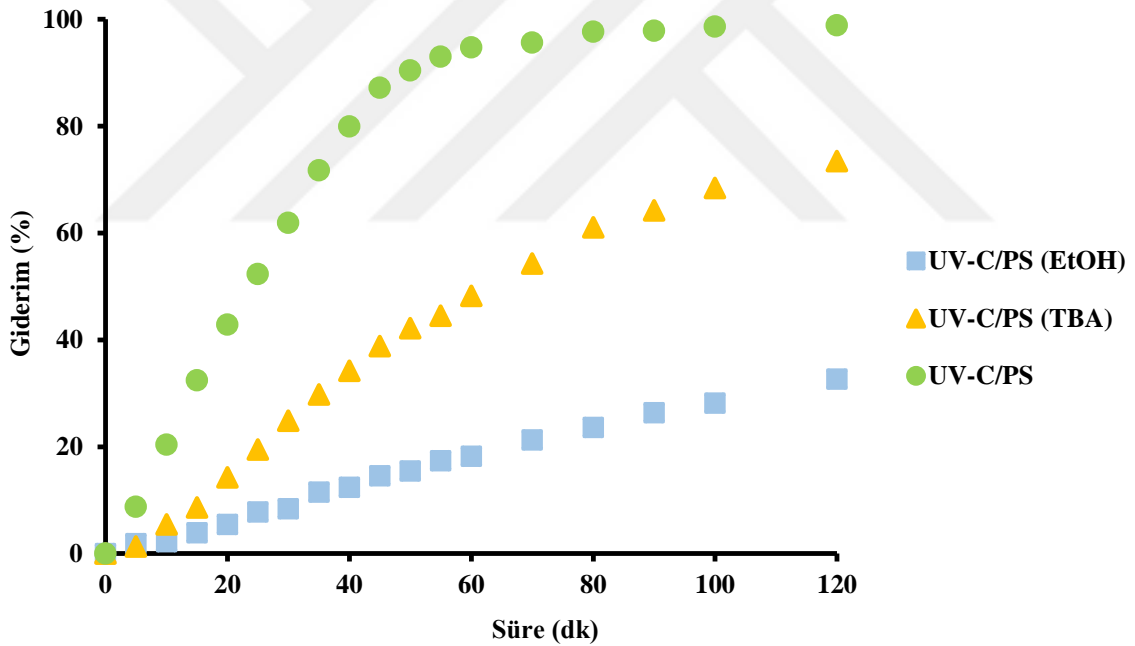
### 5.3 Etkin Radikali Belirleme Çalışmaları

UV-C/oksidant sisteminde sülfat veya hidroksil radikallerinden hangisinin etkin olduğunu belirlemek için ortama  $\alpha$ -hidrojen içeren etil alkol (EtOH) ve  $\alpha$ -hidrojen içermeyen tersiyer-bütül alkol eklenmiştir.



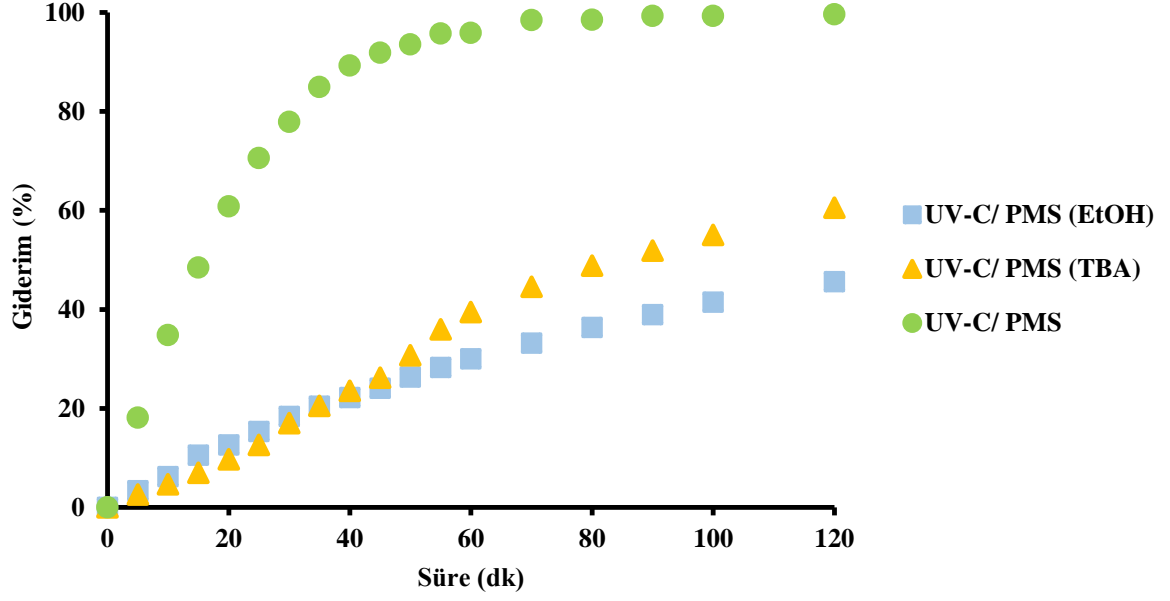
Eşitlik 5.23 ve 5.24’ den görüldüğü gibi, etil alkolün hidroksil ve sülfat radikalleri ile olan tepkimelerine ait hız sabitleri yüksek olduğundan her iki radikali de tutmaktadır [66,76-77]. Tersiyer-bütül alkolün sülfat radikali ile tepkimesine ait hız sabiti  $4.0 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  iken hidroksil radikali ile olan tepkimesine ait hız sabiti de  $6.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ‘dir (Eşitlik 5.25 ve 5.26) [75,78]. Tersiyer-bütül alkolün sülfat radikalini tutma durumu hidroksil radikaline

göre daha düşüktür. Bu nedenle tersiyer-bütül alkol hidroksil radikalini tutucu olarak kullanılır. Alkol: oksidant oranı 50:1 alınarak UV-C/peroksidisülfat sisteminde RB5 boyarmaddesi ile yapılan deneysel çalışmalarda tersiyel-bütül alkol ve etil alkolün ortama eklenmesi ile 120 dakika sonunda RB5 giderimi %98.9' dan sırası ile %73.5 ve %32.7' ye düşmüştür (Şekil 5.27) . Bu durum UV-C/peroksidisülfat sisteminde etkin olan radikalın sülfat radikali olduğunu göstermektedir. Şekil 5.28' den görüldüğü gibi UV-C/peroksimonosülfat sisteminde RB5 boyarmaddesi için alkol: oksidant oranı 50:1 alınarak ortama tersiyer-bütül alkol ve etil alkol eklenerek yapılan deneysel çalışmalar sonucunda sırası ile %60.5 ve %45.6 giderim elde edilmiştir. Şekil 5.28' den görüldüğü gibi, radikal tutucu alkoller eklenmeden elde edilen RB5 giderimi %99.6' dır. UV-C/peroksidisülfat sistemine benzer şekilde UV-C/peroksimonosülfat sisteminde de etkin radikal sülfat radikali [79-80].



**Şekil 5.27 :** UV-C/PS sisteminde RB5 boyarmaddesinin giderimine etil alkol (EtOH) ve tersiyer-bütül alkol (TBA) eklenmesinin etkisi (pH=5, [RB5]= 30 ppm, [PS]=1 mM, [EtOH]=[TBA]=0.05 mol L<sup>-1</sup>, Lamba gücü= 2x8 W )





**Şekil 5.28 :** UV-C/PMS sisteminde RB5 boyarmaddesinin giderimine etil alkol (EtOH) ve tersiyer-bütül alkol (TBA) eklenmesinin etkisi (pH=5, [RB5]= 30 ppm, [PMS]=1 mM, [EA]=[TBA]=0.05 mol L<sup>-1</sup>, Lamba gücü= 2x8 W)

## 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, RB5 ve tetrasiklin bileşiklerinin sülfat radikali oluşumuna dayalı ileri oksidasyon prosesleri ile giderimi araştırılmıştır. Organik bileşiklerin gideriminde sülfat radikali oluşumuna dayalı ileri oksidasyon proseslerinden UV/peroksidisülfat, UV/peroksimonosülfat, ısı/peroksidisülfat ve ısı/peroksimonosülfat sistemleri uygulanmıştır.

UV-C/peroksidisülfat sisteminde RB5 boyarmaddesinin gideriminde 120 dakika sonunda çalışılan tüm pH değerlerinde yaklaşık aynı giderim değerlerinin elde edildiği gözlenmiştir. Buna göre boyarmadde çözeltisinin pH'ı 5'e yakın olduğu için pH=5' de diğer deneysel çalışmalar yapılmıştır. UV-C/peroksidisülfat sisteminde RB5'in başlangıç derişimi arttıkça giderim azalırken, peroksidisülfat miktarı arttıkça giderim artmıştır.

UV-C/peroksimonosülfat sisteminde RB5 boyarmaddesinin giderimi en yüksek olarak pH=11' de elde edilmesine rağmen pH=3 uygun pH değeri olarak belirlenmiştir. UV-C/peroksidisülfat sistemine benzer şekilde boyarmadde derişimi arttıkça giderim azalmakta iken peroksimonosülfat miktarı arttıkça giderimin arttığı görülmüştür.

UV-C/peroksidisülfat ve UV-C/peroksimonosülfat sistemlerinde tetrasiklin bileşigi için pH etkisi incelendiğinde yüksek pH değerlerinde yüksek giderim elde edilmiştir. Tetrasiklinin negatif iyon halinde bulunması her iki sistem için giderimi arttırıcı yönde etki etmektedir. UV/oksidant sisteminde tersiyer-bütil alkol ve etil alkol kullanılarak RB5 giderimi için yapılan deneysel çalışmalarda sülfat radikalinin etkin olduğu belirlenmiştir.

Isı/oksidant sisteminde 25 °C, 40 °C ve 50 °C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta çalışılmıştır. Her iki bileşik için sıcaklık arttıkça giderimin de arttığı belirlenmiştir.

UV/oksidant ve ısı/oksidant aktivasyon sistemleri karşılaştırıldığında, peroksidisulfat oksidantının kullanıldığı deneysel çalışmalarda RB5 ve tetrasiklin bileşikleri için UV-C aktivasyonunun daha etkin olduğu gözlenmiştir. Peroksimonosülfat oksidantının kullanıldığı durumda ise her iki bileşik için hem UV-C hem de ısı aktivasyonunun etkin olduğu görülmektedir.

Isı/peroksidisülfat ve ısı/peroksimonosülfat sisteminde RB5 boyarmaddesinin 25-50°C sıcaklık aralığında aktivasyon enerjileri sırası ile 104.157 ve 151.697 kJ mol<sup>-1</sup> bulunmuştur. UV-C/peroksidisülfat ve UV-C/peroksimonosülfat sisteminde TC bileşiğinin 25-50°C sıcaklık aralığında aktivasyon enerjileri sırası ile 119.680 ve 74.80 kJ mol<sup>-1</sup> bulunmuştur.

UV/oksidant ve Isı/oksidant sistemlerinde reaksiyon ortamında bulunan yabancı iyonların giderimi nasıl etkilediği araştırılabilir. Giderim sırasında oluşan ara ürünler belirlenerek giderimi etkileyen mekanizmalar önerilebilir. UV/oksidant ve ısı/oksidant aktivasyon yöntemlerinin dışında metal aktivasyonu ve hibrit aktivasyon yöntemleri çalışılabilir.



## KAYNAKLAR

- [1] Su Yönetimi Genel Müdürlüğü. (2019). *Ulusal Su Planı*. Ankara: T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı.
- [2] Su Kaynakları Yönetimi ve Güvenliği. (2018). *On Birinci Kalkınma Planı*. Ankara: T.C. Kalkınma Bakanlığı.
- [3] Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü. (2021, 06 21). *Devlet Su İşleri*. Devlet Su İşleri Web sitesi: <http://ww.dsi.gov.tr/sayfa/detay/754> adresinden alındı
- [4] Reynolds, T., Richards, P., & Çeviren: Bakıröğütveren, Ü. (2011). *Çevre Mühendisliğinde Temel İşlemler ve Süreçler*. Ankara: Efil.
- [5] Tanyolaç, A., Çelebi, S. S., & Külege, K. (1992). *Endüstriyel Atıksu Arıtımı*. Ankara: TMMOB.
- [6] Verma, A. K., & Dash, R. R. (2012). A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour. *Journal of Environmental Management* 93, 154-168.
- [7] Davis, M. L. (2010). *Water and wastewater engineering: design principles and practice*. Michigan: McGraw-Hill.
- [8] Oller, I., Malato, S., & Sánchez-Pérez, J. (2011). Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. *Science of the Total Environment* 409, 4141-4166.
- [9] Duan, X., Yang, J., Hu, G., Yang, C., Chen, Y., Liu, Q., & Li, J. (2021). Optimization of TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 photocatalysts: Energy band engineering by solid state diffusion method with calcination. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9(4), 105563.

- [10] Zhou, K., Hu, X. Y., Chen, B. Y., Hsueh, C. C., Zhang, Q., Wang, J., & Chang, C. T. (2016). Synthesized TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 composites used for the photocatalytic degradation of azo dye: intermediates, reaction pathway, mechanism and bio-toxicity. *Applied Surface Science* 383, 300-309.
- [11] Bilińska, L., Gmurek, M., & Ledakowicz, S. (2016). Comparison between industrial and simulated textile wastewater treatment by AOPs—Biodegradability, toxicity and cost assessment. *Chemical Engineering Journal* 306, 550-559.
- [12] Selvaraj, V., Karthika, T. S., Mansiya, C., & Alagar, M. (2021). An over review on recently developed techniques, mechanisms and intermediate involved in the advanced azo dye degradation for industrial applications. *Journal of Molecular Structure*, 1224,129195.
- [13] Singh, K., & Arora, S. (2011). Removal of Synthetic Textile Dyes From Wastewaters: A Critical Review on Present Treatment Technologies. *Environmental Science and Technology*, 41, 807-878.
- [14] Al-Kdasi, A., Idris, A., Saed, K., & Guan, C. T. (2004). Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes—a review. *Global Nest: The International Journal*, 6(3), 222-230.
- [15] Vandevivere, P. C., Bianchi, R., & Verstraete, W. (1998). Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging Technologies. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*, 72(4), 289-302.
- [16] Natarajan, S., Bajaj, H. C., H. C., & Tayade, R. J. (2018). Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. *Journal of Environmental Sciences*, 65, 201-222.
- [17] Başer, İ., & İnancı, Y. (1990). *Boyarmadde Kimyası*. İstanbul: Marmara Üniversitesi.
- [18] Rivera-Utrilla, [, Sánchez Polo, M., J. Ferro-García, M. Á., Prados Joya, G., & Ocampo Pérez, R. (2013). Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, 93(7), 1268-1287.
- [19] Giannakis, S., Lin, K., & Ghanbari, F. (2021). A review of the recent advances on the treatment of industrial wastewaters by sulfate radical-based advanced oxidation processes (SR-AOPs). *Chemical Engineering Journal*, 406, 127083.

- [20] Gadipelly, C., Pérez-González, A., Yadav, G., Ortiz, I., Ibáñez, R., Rathod, V. K., & Marathe, K. V. (2014). Pharmaceutical industry wastewater: review of the technologies for water treatment and reuse. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(2), 11571-11592.
- [21] Pal, P. (2018). Treatment and disposal of pharmaceutical wastewater: Toward the sustainable strategy. *Separation & Purification Reviews*, 47, 179–198.
- [22] Tünay, O., Kabdaşlı, I., & Arslan-Alaton, İ. (2010). *Chemical Oxidation Applications for Industrial Wastewaters*. London: Iwa.
- [23] Feng, L., Van Hullebusch, E. D., Rodrigo, M. A., Esposito, G., & Oturan, M. A. (2013). Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. *Chemical Engineering Journal*, 228, 944-964.
- [24] Hu, P., & Long, M. (2016). Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: a review on heterogeneous catalysts and applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 181, 103-117.
- [25] Nasser, S., Mahvi, A. H., Seyedsalehi, M., Yaghmaeian, K., & Nabizadeh, R. (2017). Degradation kinetics of tetracycline in aqueous solutions using peroxydisulfate activated by ultrasound irradiation: effect of radical scavenger and water matrix. *Journal of Molecular Liquids*, 241, 704-714.
- [26] Legrini, O., Oliveros, E., & Braun, A. M. (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, 93 (2), 671-698.
- [27] Kanakaraju, D., Glass, B. D., & Oelgemöller, M. (2018). Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: a review. *Journal of Environmental Management*, 219, 189-207.
- [28] Zhang, B. T., Zhang, Y., Teng, Y., & Fan, M. (2015). Sulfate radical and its application in decontamination technologies. Critical reviews. *Environmental Science and Technology*, 45(16), 1756-1800.
- [29] Hazime, R., Nguyen, Q. H., Ferronato, C., & Huynh, T. (2013). Optimization of imazalil removal in the system UV/TiO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> using a response surface methodology (RSM). *Applied Catalysis B: Environmental*, 132, 519-526.

- [30] Tarr, M. A. (2003). *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants Environmental and Industrial Applications*. New York: Marcel Dekker.
- [31] Antoniou, M. G., Armah, A., & Dionysiou, D. D. (2010). Degradation of microcystin-LR using sulfate radicals generated through photolysis, thermolysis and e<sup>-</sup> transfer mechanisms. *Applied Catalysis B: Environmental*, 96 (3-4), 290-298.
- [32] Peng, Y., & Tang, H. (2021). Activation of peroxymonosulfate (PMS) by spinel ferrite and their composites in degradation of organic pollutants: A Review. *Chemical Engineering Journal*, 414, 128800.
- [33] Ji, Y., Shi, Y., Dong, W., Wen, X., Jiang, M., & Lu, J. (2016). Thermo-activated persulfate oxidation system for tetracycline antibiotics degradation in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 298, 225-233.
- [34] Wang, J., & Wang, S. (2018). Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. *Chemical Engineering Journal*, 334, 1502-1517.
- [35] Ghanbari, F., & Moradi, M. (2017). Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants. *Chemical Engineering Journal*, 310, 41-62.
- [36] Waclawek, S., Lutze, H. V., Grübel, K., Padil, V. V., & Černík, M. (2017). Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: a review. *Chemical Engineering Journal*, 330, 44-62.
- [37] Devi, P. D. (2016). In-situ chemical oxidation: principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems. *Science of the Total Environment*, 571, 643-657.
- [38] Anipsitakis, G. P., & Dionysiou, D. D. (2004). Transition metal/UV-based advanced oxidation technologies for water decontamination. *Applied Catalysis B: Environmental*, 54 (3), 155-163.
- [39] Zhang, B. T., Zhang, Y., Teng, Y., & Fan, M. (2015). Sulfate radical and its application in decontamination technologies. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45 (16), 1756-1800.

- [40] Kiejza, D., Kotowska, U., Polińska, W., & Karpińska, J. (2021). Peracids-New Oxidants in Advanced Oxidation Processes; the Use of Peracetic Acid, Peroxymonosulfate, and Persulfate Salts in the Removal of Organic Micropollutants of Emerging Concern;-A Review. *Science of The Total Environment*, 148195.
- [41] Duan, X., Yang, S., Waclawek, S., Fang, G., Xiao, R., & Dionysiou, D. D. (2020). Limitations and prospects of sulfate-radical based advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103849.
- [42] Xiao, R., Luo, Z., Wei, Z., Luo, S., Spinney, R., & Yang, W. (2018). Activation of peroxymonosulfate/persulfate by nanomaterials for sulfate radical-based advanced oxidation technologies. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 19, 51-5.
- [43] Khataee, A. (2010). Optimization of UV-promoted peroxydisulfate oxidation of C.I. Basic Blue 3 using response surface methodology. *Environmental Technology*, 31, 73-86.
- [44] Yeber, M. C., Díaz, L., & Fernández, J. (2010). Catalytic activity of the  $SO_4^-$  radical for photodegradation of the azo dye Cibacron Brilliant Yellow 3 and 3, 4-dichlorophenol: Optimization by application of response surface methodology. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 215 (1), 90-95.
- [45] Kordkandi, S. A., & Forouzesh, M. (2014). Application of full factorial design for methylene blue dye removal using heat-activated persulfate oxidation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(5), 2597-2604.
- [46] Mahdi-Ahmed, M., & Chiron, S. (2014). Ciprofloxacin oxidation by UV-C activated peroxymonosulfate in wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 265, 265, 41-46.
- [47] Fan, Y., Ji, Y., Kong, D., Lu, J., & Zhou, Q. (2015). Kinetic and mechanistic investigations of the degradation of sulfamethazine in heat-activated persulfate oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, 300, 39-47.
- [48] Shu, H. Y., Chang, M. C., & Huang, S. W. (2016). Decolorization and mineralization of azo dye Acid Blue 113 by the UV/Oxone process and optimization of operating parameters. *Desalination and Water Treatment*, 57 (17), 7951-7962.
- [49] Jiang, C., Ji, Y., Shi, Y., Chen, J., & Cai, T. (2016). Sulfate radical- based oxidation of fluoroquinolone antibiotics: Kinetics, mechanisms and effect of natural water matrices. *Water Research*, 106, 507-517.



- [50] Verma, S., Nakamura, S., & Sillanpää, M. (2016). Application of UV-C LED activated PMS for the degradation of anatoxin-a. *Chemical Engineering Journal*, 284, 122-129.
- [51] Wang, F., Wang, W., Yuan, S., Wang, W., & Hu, Z. (2017). Comparison of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/PS processes for the degradation of thiamphenicol in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 348, 79-88.
- [52] Khan, S., He, X., Khan, J., Khan, H. M., Boccelli, D., & Dionysiou, D. (2017). Kinetics and mechanism of sulfate radical- and hydroxyl radical- induced degradation of highly chlorinated pesticide lindane in UV/peroxymonosulfate system. *Chemical Engineering Journal*, 318, 135-142.
- [53] Yang, S., Wang, P., Yang, X., Shan, X., & Niu, R. (2010). Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials*, 179 (1-3), 552-558.
- [54] Ao, X., Liu, W., Sun, W., Cai, M., Ye, Z., Yang, C., . . . Li, C. *Chemical Engineering Journal*. Medium pressure UV-activated peroxymonosulfate for ciprofloxacin degradation: Kinetics, mechanism, and genotoxicity. 2018, 345, 87-97.
- [55] Lin, C. C., & Sun, C. C. (2020). Decolorization of high-concentration Reactive Red 2 in water using UV and persulfate in a 3-liter photoreactor. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 115, 169-174.
- [56] Ding, X., Gutierrez, L., Croue, J., Li, M., Wang, L., & Wang, Y. (2020). Hydroxyl and sulfate radical-based oxidation of RhB dye in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/persulfate systems: Kinetics, mechanisms, and comparison. *Chemosphere*, 253, 126655.
- [57] Milh, H., Cabooter, D., & Dewil, R. (2021). Role of process parameters in the degradation of sulfamethoxazole by heat-activated peroxymonosulfate oxidation: radical identification and elucidation of the degradation mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 130457.
- [58] Shuchi, S. B., Suhan, M., Humayun, S., Haque, M., & Islam, M. (2021). Heat-activated potassium persulfate treatment of Sudan Black B dye: Degradation kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Water Process Engineering*, 39, 101690.

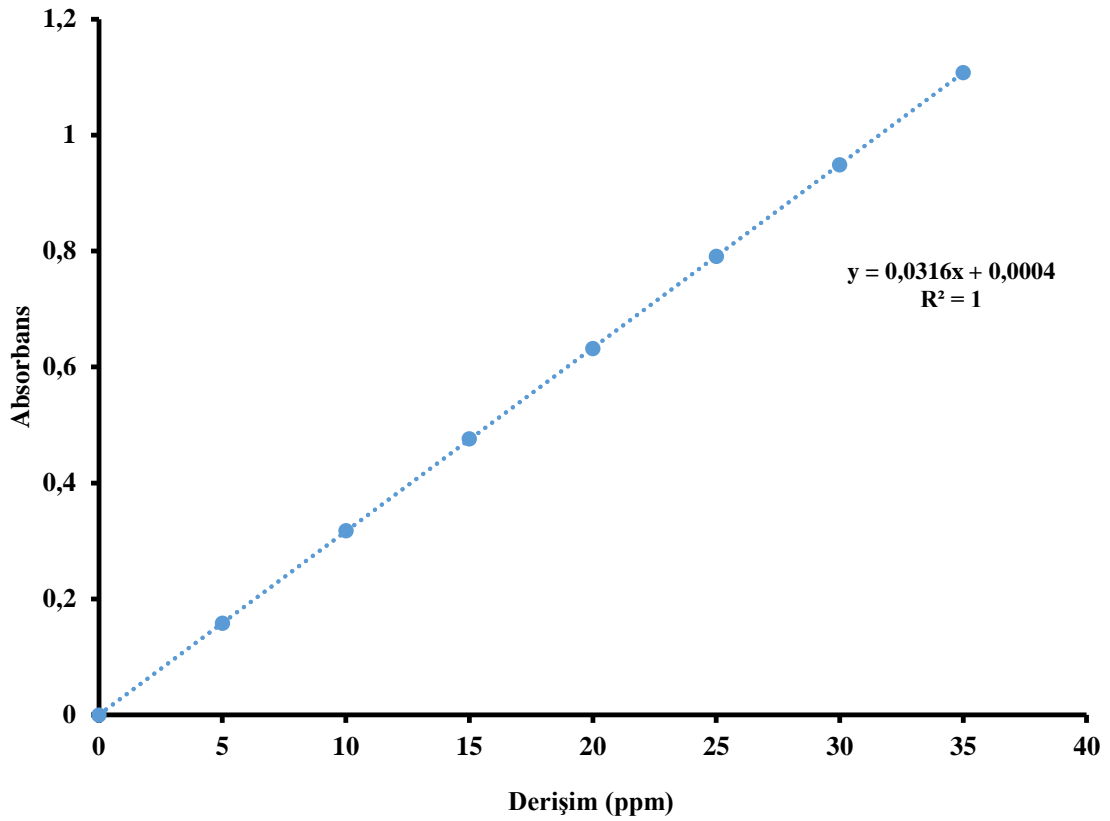
- [59] Donnaperna, L., Duclaux, L., Gadiou, R., Hirn, M., Merli, C., & Pietrelli, L. (2009). Comparison of adsorption of Remazol Black B and Acidol Red on microporous activated carbon felt. *Journal of Colloid and Interface Science*, 339 (2), 275-284.
- [60] (2021, 06 16). Sigma Aldrich: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/t3383?lang=en&region=TR> adresinden alındı
- [61] Zhang, Y., Xiao, Y., Zhang, J., Chang, V., & Lim, T. (2017). Degradation of cyclophosphamide and 5-fluorouracil in water using UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Kinetics investigation, pathways and energetic analysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5 (1), 1133-1139.
- [62] Yang, Z., Su, R., Luo, S., Spinney, R., Cai, M., Xiao, R., & Wei, Z. (2017). Comparison of the reactivity of ibuprofen with sulfate and hydroxyl radicals: an experimental and theoretical study. *Science of the Total Environment*, 590, 751-760.
- [63] Liu, X., Fang, L., Zhou, Y., Zhang, T., & Shao, Y. (2013). Comparison of UV/PDS and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes for the degradation of atenolol in water. *Journal of Environmental Sciences*, 25 (8), 1519-1528.
- [64] Deng, J., Shao, Y., Gao, N., Xia, S., Tan, C., Zhou, S., & Hu, X. (2013). Degradation of the antiepileptic drug carbamazepine upon different UV-based advanced oxidation processes in water. *Chemical Engineering Journal*, 222, 150-158.
- [65] Liu, H., Yang, Y., Kang, J., Fan, M., & Qu, J. (2012). Removal of tetracycline from water by Fe-Mn binary oxide. *Journal of Environmental Sciences*, 24 (2), 242-247.
- [66] Yang, Q., Ma, Y., Chen, F., Yao, F., Sun, J., Wang, S., . . . Wang, D. (2019). Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for refractory organic pollutants removal in water. *Chemical Engineering Journal*, 378, 122149.
- [67] Rehman, F., Sayed, M., Khan, J., Shah, N. S., & Khan, H. (2018). Oxidative removal of brilliant green by UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, UV/H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>—and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes in aqueous media: a comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, 357, 506-514.
- [68] Ghauch, A., Tuqan, A. M., & Kibbi, N. (2012). Ibuprofen removal by heated persulfate in aqueous solution: a kinetics study. *Chemical Engineering Journal*, 197, 483-492.

- [69] Khataee, A. R., & Mirzajani, O. (2010). UV/peroxydisulfate oxidation of CI Basic Blue 3: modeling of key factors by artificial neural network. *Desalination*, 251(1-3), 64-69.
- [70] Sharma, J., Mishra, I., Dionysiou, D., & Kumar, V. (2015). Oxidative removal of Bisphenol A by UV-C/peroxymonosulfate (PMS): kinetics, influence of co-existing chemicals and degradation pathway. *Chemical Engineering Journal*, 276, 193-204.
- [71] Luo, C., Wu, D., Gan, L., Cheng, X., Ma, Q., Tan, F., & Ma, J. (2020). Oxidation of Congo red by thermally activated persulfate process: Kinetics and transformation pathway. *Separation and Purification Technology*, 244, 116839.
- [72] Gao, H., Chen, J., Zhang, Y., & Zhou, X. (2016). Sulfate radicals induced degradation of Triclosan in thermally activated persulfate system. *Chemical Engineering Journal*, 306, 522-530.
- [73] Octave Levenspiel, Ç., & Altıokka, P. D. (2016). *Kimyasal Tepkime Mühendisliği*. Ankara: Palme.
- [74] Ma, J., Li, H., Chi, L., Chen, H., & Chen, C. (2017). Changes in activation energy and kinetics of heat-activated persulfate oxidation of phenol in response to changes in pH and temperature. *Chemosphere*, 189, 86-93.
- [75] Ghauch, A., Baalbaki, A., Amasha, M., El Asmar, R., & Tantawi, O. (2017). Contribution of persulfate in UV-254 nm activated systems for complete degradation of chloramphenicol antibiotic in water. *Chemical Engineering Journal*, 317, 1012-1025.
- [76] Ji, Y., Dong, C., Kong, D., Lu, J., & Zhou, Q. (2015). Heat-activated persulfate oxidation of atrazine: implications for remediation of groundwater contaminated by herbicides. *Chemical Engineering Journal*, 263, 45-54.
- [77] Feng, Y., Song, Q., Lv, W., & Liu, G. (2017). Degradation of ketoprofen by sulfate radical-based advanced oxidation processes: Kinetics, mechanisms, and effects of natural water matrices. *Chemosphere*, 189, 643-651.

- [78] Bendjabeur, S., Zouaghi, R., Zouchoune, B., & Sehili, T. (2018). DFT and TD-DFT insights, photolysis and photocatalysis investigation of three dyes with similar structure under UV irradiation with and without TiO<sub>2</sub> as a catalyst: Effect of adsorption, pH and light intensity. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 190, 494-505.
- [79] Oh, W. D., Dong, Z., & Lim, T. T. (2016). Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: current development, challenges and prospects. *Applied Catalysis B: Environmental*, 194, 169-201.
- [80] Ding, Y., Zhu, L., Wang, N., & Tang, H. (2013). Sulfate radicals induced degradation of tetrabromobisphenol A with nanoscaled magnetic CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate. *Applied Catalysis B: Environmental*, 129, 153-162.

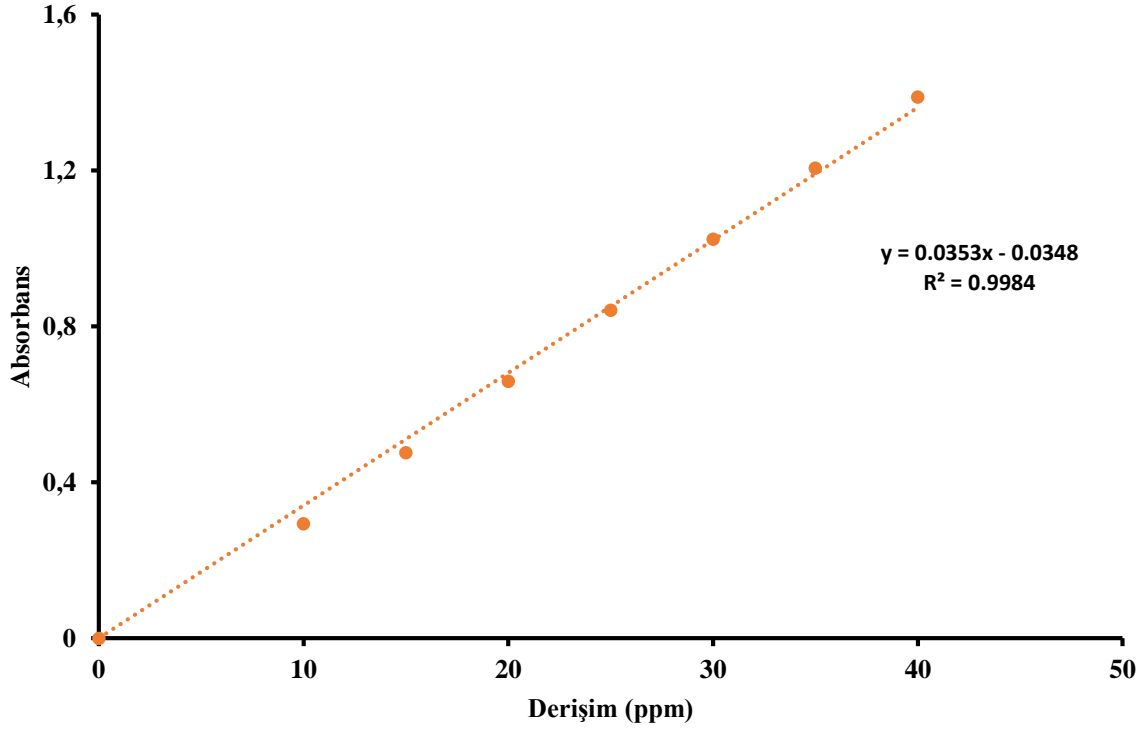
## EKLER

### EK A. Absorbans Ölçümlerinde Kullanılan Kalibrasyon Doğruları



**Şekil A. 1** RB5 absorbans ölçümlerinde kullanılan kalibrasyon doğrusu

RB5 boyarmaddesi için 5-35 ppm derişim aralığında hazırlanan boyarmadde çözeltilerinin UV-1800 Shimadzu UV Spektrofotometresinde 597nm’ de ölçülen, absorbans değerlerine karşı derişim değerleri grafiğe geçirilerek Şekil A.1’ deki kalibrasyon doğrusu elde edilmiştir.



**Şekil A. 2** Tetrasiklin bileşğinin absorbans ölçümlerinde kullanılan kalibrasyon doğrusu

Tetrasiklin bileşğii için 10-40 ppm derişim aralğında hazırlanan tetrasiklin bileşğii çözeltilerinin UV-1800 Shimadzu UV Spektrofotometresinde 356 nm’de ölçülen absorbans değerlerine karşı derişim değerleri grafiğge geçirilerek Şekil A.2’deki kalibrasyon doğrusu elde edilmiştir.

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı** : Feyza OMAÇ

### ÖĞRENİM DURUMU

- **Lisans** : 2017, İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü

### YAYINLAR

1. Omaç, F., Ö.E., ZSM-5 Destekli  $TiO_2$  Kullanılarak C.I. Reaktif Red 120 Boyarmaddesinin Fotokatalitik Olarak Gideriminin İncelenmesi, UKMK-11, 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi Bildiri Özeti Kitabı ( Editörler: Prof. Dr. Ayşegül Aşkın, Doç. Dr. Fatma Tümsek, Yrd. Doç. Dr. Alime Çıtak, Yrd. Doç. Dr. Belgin Karabacakoğlu, Arş.Gör. Canan Aydın Şamdan), 222-223, Osmangazi Üniversitesi, 2-5 Eylül 2014, Eskişehir
2. Omaç, F., Berktaş, A, Kartal, Ö.E., C.I. Reactive Red120 Boyarmaddesinin Foto-Fenton Oksidasyon Prosesi ile Gideriminin İncelenmesi, 3. Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi İstanbul Üniversitesi, 02-04 Mayıs, 2015, İstanbul

### ÇALIŞILAN PROJELER

- Sülfat Radikali Oluşumuna Dayalı İleri Oksidasyon Prosesleri İle Organik Bileşiklerin Giderimi, İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi FYL-2019-1600 tez projesi, 2019-2021 (Araştırmacı)