

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ORGANİK KİRLETİCİLERİN GİDERİMİ İÇİN Fe/HNT ve Fe/HNT-Al₂O₃
KOMPOZİT KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ ve
ARDIŞIK/ENTEĞRE ARITIM SİSTEMLERİNDE KULLANIMI

GİZEM BAŞARAN DİNDAŞ

DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. H. CENGİZ YATMAZ

HAZİRAN 2024

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ORGANİK KİRLETİCİLERİN GİDERİMİ İÇİN Fe/HNT ve Fe/HNT-Al₂O₃
KOMPOZİT KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ ve
ARDIŞIK/ENTEGRE ARITIM SİSTEMLERİNDE KULLANIMI

GİZEM BAŞARAN DİNDAŞ

DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. H. CENGİZ YATMAZ

HAZİRAN 2024

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL

**DEVELOPMENT OF Fe/HNT AND Fe/HNT-Al₂O₃ COMPOSITE
CATALYSTS FOR THE REMOVAL OF ORGANIC POLLUTANTS AND
THEIR USE IN SEQUENTIAL/INTEGRATED TREATMENT SYSTEMS**

GİZEM BAŞARAN DİNDAŞ

**A THESIS OF DOCTORATE
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING**

ADVISOR: PROF. DR. H. CENGİZ YATMAZ

JUNE 2024

DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 10/06/2024 tarih ve 2024/31 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 27/06/2024 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Gizem BAŞARAN DİNDAŞ'ın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Hüseyin Cengiz YATMAZ

ÜYE

: Prof. Dr. Nihal BEKTAŞ

ÜYE

: Prof. Dr. Koray ÖZTÜRK

ÜYE

: Prof. Dr. Nadir DİZGE

ÜYE

: Doç. Dr. Derya Yüksel KÖSEOĞLU İMER

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

Aileme, eşime

ve

biricik oğluma

ÖZET

Bu çalışmada, atıksu ortamındaki dirençli organik kirleticilerin ardışık ileri arıtım prosesleri ile giderimi sağlanırken aynı zamanda yenilikçi, sürdürülebilir yarıiletken heterojen katalizörlerin geliştirilmesi ve kullanımı da amaçlanmıştır. Bu doğrultuda, öncelikli hedef güneş ışığı altında etkili çalışabilen kompozit heterojen katalizörün geliştirilmesi olmuştur. Ülkemizdeki maden sahalarından çıkarılan, çok özel bir morfolojiye sahip Hallosit Nanotüp (HNT) minerali ile FeCl_3 , FeSO_4 ve elektro-Fenton (EF) prosesi sonrası oluşan atık $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çamuru kullanılarak Fe/HNT yarıiletken katalizörleri geliştirilmiştir. Geliştirilen katalizörlerin öncelikle görünür ışık altındaki fotokatalitik performansları, Reaktif Turuncusu 16 (RO16) tekstil boyar maddesinin fotokatalitik oksidasyon (PcO) prosesi ile gideriminde araştırılmıştır. Elde edilen arıtım verimi sonuçları, atık çamur ile geliştirilen Fe/HNT katalizörünün diğer katalizörler kadar etkili olduğunu göstermiş ve yaklaşık %97 renk giderim verimi elde edilmiştir. Böylece, döngüsel ekonomi yaklaşımı ile bir arıtım prosesinde oluşan atık çamur, başka bir arıtım prosesinin temel malzemesi olan katalizör formuna dönüştürülmüştür. Çalışmanın bir sonraki adımı ise dirençli organik kirleticileri içeren ilaç endüstrisine ait atıksuyun ardışık EF ve PcO prosesleri ile arıtımı olmuştur. İlaç endüstrisi atıksuyunun ilk arıtımı EF prosesi ile gerçekleştirilmiştir. EF prosesi sırasında oluşan atık $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çamuru ile Fe/HNT kompozit yarıiletken katalizörü üretilmiş ve ön arıtımı yapılmış ilaç atıksuyunun PcO prosesi ile gideriminde kullanılmıştır. Bu kapsamda, Fe/HNT yarıiletken katalizörünün üretim koşulları (Fe:HNT oranı ağırlıkça 0,25:1; 0,50:1 ve 0,75:1; reaksiyon pH değeri 4, 7 ve 9) ile PcO prosesinin şartları (1 ve 1,5 g/L katalizör; 10, 20 ve 30 mM H_2O_2 konsantrasyonu) değiştirilerek Minitab 18 programı ile deney tasarımı yapılmış ve deneyler bu doğrultuda yürütülmüştür. Optimum Fe/HNT üretim koşulları; Fe:HNT oranı ağırlıkça 0,25:1 ve pH:4, PcO proses şartları ise 1g/L katalizör ve 10 mM H_2O_2 konsantrasyonu olarak belirlenmiş ve dört farklı ilaç endüstrisi atıksuyu için sırasıyla %53, 51, 69 ve 72 TOK giderim verimi elde edilmiştir. Ayrıca, Fe/HNT katalizörünün sulu ortamdan kolaylıkla ayrılması ve tekrar kullanılabilmesi için toz halindeki katalizör, ağ yapılı seramik Al_2O_3 destek tabakası üzerine yüklenerek ağ yapılı Fe/HNT- Al_2O_3 kompozit yarıiletken katalizörü geliştirilmiştir. Optimum katalizör üretim koşulları ve arıtım prosesi şartları altında üç farklı ilaç endüstrisine ait atıksuyun arıtımı ağ yapılı Fe/HNT- Al_2O_3 katalizörü ile gerçekleştirilmiş ve sırasıyla %49, 55 ve 56 TOK giderim verimi elde edilmiştir. İlaç atıksuyunda tespit edilen terbinafine hydrochloride (TerHCl) ilaç etken maddesinin PcO prosesi ile giderimi için de geliştirilen toz Fe/HNT ve ağ yapılı Fe/HNT- Al_2O_3 kompozit yarıiletken katalizör kullanılmış ve sırasıyla %100 ve 64 TerHCl bozunumu sağlanmıştır. Tüm bu çalışmaların sonucunda, geliştirilen toz Fe/HNT ve ağ yapılı Fe/HNT- Al_2O_3 kompozit yarıiletken katalizörün güneş ışığı altındaki etkinlikleri ilaç endüstrisine ait atıksuyun arıtımında Ağustos, 2023 Gebze Teknik Üniversitesi kampüsünde araştırılmış ve sırasıyla %79 ve 58 TOK giderim verimi elde edilmiştir. Endüstriyel atıksu arıtımında etkili oldukları literatürdeki çalışmalarla kanıtlanan EF ve PcO proseslerinin geniş ölçekte kullanımını kısıtlayan problemlere ilişkin yenilikçi çözümler ortaya konulmuştur.

Bu noktadan hareketle, oluşan atıktan ham madde geri kazanımı felsefesi ile güneş ışığı altında etkin bir şekilde çalışan kompozit heterojen katalizörlerin üretimi ve uzun süreli verimliliklerinin test edilmesi tez çalışmasının temel çıkış noktası olmuştur.

Anahtar Kelimeler: HNT, Kompozit heterojen katalizör, İleri oksidasyon, Ardışık prosesler.

ABSTRACT

In this study, the development and utilization of innovative, sustainable semiconductor heterogeneous catalysts were performed and removal of resistant organic pollutants in wastewater was also investigated by sequential advanced treatment processes using the catalysts. In this regard, the primary target was the development of a composite heterogeneous catalyst that could work effectively under sunlight. Halloysite Nanotube (HNT) mineral with a very special morphology obtained from mining sites in Türkiye was modified with FeCl_3 , FeSO_4 and waste $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sludge generated after the electro-Fenton (EF) process and then Fe/HNT semiconductor catalysts were developed. The photocatalytic performances of the developed catalysts under visible light were initially investigated for the removal of Reactive Orange 16 (RO16) textile dye solution by photocatalytic oxidation (PcO) process. The obtained treatment efficiency results showed that the Fe/HNT catalyst developed with waste $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sludge was as effective as other catalysts and approximately 97% RO16 color removal efficiency was obtained. Therefore, with the circular economy approach, the waste sludge generated in one treatment process was transformed into the catalyst, which was the key material for another treatment process. The next step of the study was the treatment of pharmaceutical industry wastewater containing resistant organic pollutants by sequential EF and PcO processes. Pretreatment of pharmaceutical industry wastewater was carried out by EF process. Fe/HNT composite semiconductor catalyst was used in the removal of pretreated pharmaceutical wastewater by PcO process. In this context, the production conditions of Fe/HNT semiconductor catalyst (Fe:HNT ratio of 0.25:1; 0.50:1 and 0.75:1 by weight; reaction pH values of 4, 7 and 9) and the PcO process conditions (1 and 1.5 g/L catalyst loading; 10, 20 and 30 mM H_2O_2 concentration) were changed and experimental design was developed with Minitab 18 and experiments were carried out accordingly. The optimum Fe/HNT production and PcO process conditions were determined as Fe:HNT ratio of 0.25:1 by weight, pH:4, 1g/L catalyst loading and 10 mM H_2O_2 concentration. TOC removal efficiency values were obtained as 53, 51, 69 and 72% for four different pharmaceutical industry wastewater samples, respectively. In addition, a reticulated Fe/HNT- Al_2O_3 composite semiconductor catalyst was also developed by loading the powdered Fe/HNT catalyst onto a reticulated ceramic Al_2O_3 support layer in order to easily separate the catalyst from aqueous media and reuse it continually. Under optimum catalyst production and treatment process conditions, three different pharmaceutical wastewater samples were treated with a reticulated Fe/HNT- Al_2O_3 catalyst and TOC removal efficiency values were obtained as 49, 55 and 56%, respectively. The removal study of the active pharmaceutical ingredient terbinafine hydrochloride (TerHCl) detected in pharmaceutical wastewater was carried out with the developed powder Fe/HNT and reticulated Fe/HNT- Al_2O_3 composite semiconductor catalysts in the PcO process and 100 and 64% TerHCl degradation efficiencies were achieved, respectively. As a result of all these studies, the effectiveness of the developed powder Fe/HNT and reticulated Fe/HNT- Al_2O_3 composite semiconductor catalysts under sunlight was investigated in the treatment of pharmaceutical industry wastewater at Gebze Technical University campus in August, 2023 and TOC removal efficiency values were obtained as 79 and 58%, respectively. Innovative solutions were introduced to the problems limiting the large-scale use of EF and PcO processes, which have been proven to be effective for industrial wastewater treatment in the literature.

With the approach of producing new materials recovered from waste, composite heterogeneous catalysts were developed and worked effectively under sunlight, and testing their long-term efficiency has been the main starting point of this thesis.

Keywords: HNT, Composite heterogeneous catalyst, Advanced oxidation, Sequential process.

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim ve tez çalışmalarımın her bir aşamasında değerli fikirlerini benimle paylaşan, öneri ve tecrübesi ile bana yol gösteren, hiçbir konuda desteğini esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. H. Cengiz YATMAZ'a teşekkürü bir borç bilirim. Tez izleme süreçlerimde ve deneysel çalışmalarımda değerli fikir ve önerileriyle ile her zaman yol gösterici olan değerli hocalarım Prof. Dr. Nihal BEKTAŞ ve Doç. Dr. Derya Yüksel KÖSEOĞLU İMER'e,

Katalizör destek malzemesinin üretimi ve karakterizasyonu konusunda malzeme bilgisi ile beni aydınlatan ve laboratuvarını kullanmama imkân tanıyan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Koray ÖZTÜRK'e teşekkürlerimi sunarım.

Doktora eğitimim boyunca desteğini esirgemeyen, her daim yanımda ve yardımcı olan sevgili arkadaşım Dr. Yasemin ÇALIŞKAN'a, tez çalışmalarımındaki yardımları için Arş. Gör. Dr. Memnune KARDEŞ ve Arş. Gör. Eda CEYLAN'a, her türlü manevi desteği ile yanımda olan veya yanımda olduğunu hissettiren Arş. Gör. Meltem YAĞCIOĞLU, Arş. Gör. Dr. Zehra Betül ÖCAL, Melike TUNA ve tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Her daim beni destekleyen, büyük bir emekle bu günlere gelmemi sağlayan kıymetli annem Nebiye BAŞARAN ve babam Vedat BAŞARAN'a, desteği ve sevgisiyle hep yanımda olan, yükümü paylaşan eşim Burak DİNDAŞ'a, bu zorlu süreçte varlığıyla hayatıma renk katan biricik oğlum Doruk DİNDAŞ'a sonsuz saygı, şükran ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, katalizör üretimi için gerekli olan doğal minerali sağlayan Esan Eczacıbaşı Endüstriyel Hammaddeler San. ve Tic. A.Ş. ve Tuğba UÇAR DEMİR'e,

Doktora sürecim boyunca 2211-A Yurtiçi Doktora Burs programı ile maddi destek sağlayan TÜBİTAK Bilim İnsanı Destekleme Programı Başkanlığı'na (BİDEB),

Tez çalışması kapsamında geliştirdiğimiz kompozit yarıiletken katalizörün haklarını korumak adına almış olduğumuz ulusal ve uluslararası patent sürecinde her türlü bilgi ve desteğini bizden esirgemeyen Gebze Teknik Üniversitesi Teknoloji Transfer Ofisi'ne teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	x
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
TABLolar DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
2. ORGANİK KİRLETİCİLER	3
2.1. Sentetik Boyalar	4
2.2. Farmasötik kirleticiler	6
2.2.1. Fermantasyon	6
2.2.2. Biyolojik ve Doğal Ekstraksiyon	8
2.2.3. Kimyasal Sentez	8
2.2.4. Formülasyon	10
2.2.5. İlaç Araştırmaları	11
2.3. Diğer Organik Kirleticiler	11
2.4. Organik Kirleticilerin Etkileri	12
2.5. Atıksulardaki Organik Kirleticilerin Arıtım Yöntemleri	13
3. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ	19
3.1. Fenton Prosesi	21
3.1.1. Elektro-Fenton (EF) Prosesi	26
3.2. Fotokatalitik Oksidasyon Prosesi	27
3.2.1. Işık Kaynakları	29
3.2.2. Yarıiletken Katalizörler	31
4. HALLOSİT NANOTÜP (HNT)	34
4.1. HNT Mineralinin Avantajları	38
4.2. HNT Mineralinin Kullanım Alanları	39
5. MATERYAL VE METOT	40
5.1. Materyal	40
5.1.1. Fotokatalizör Üretimi İçin Kullanılan Hammaddeler	40
5.1.2. Fotokatalitik Oksidasyon Prosesinde Kullanılan Organik Kirleticiler	40
5.1.3. Diğer Kimyasal Maddeler	42
5.1.4. Arıtımı Gerçekleştirilen İlaç Endüstrisi Atıksuyu ve Karakterizasyonu	42
5.1.5. Fotokatalitik Oksidasyon Prosesinde Kullanılan Işık Kaynakları	46
5.2. Metot	47

5.2.1. Fe/HNT Heterojen Yarıiletken Katalizörün Geliştirilmesi	47
5.2.2. Ağ Yapılı Fe/HNT-Al ₂ O ₃ Kompozit Heterojen Yarıiletken Katalizörün Geliştirilmesi	49
5.2.3. HNT, Fe/HNT ve Fe/HNT-Al ₂ O ₃ 'ün Karakterizasyon Çalışması	54
5.2.3. Fe/HNT Heterojen Yarıiletken Katalizörünün Fotokatalitik Performansının Araştırılması	55
5.2.4. İlaç Endüstrisine Ait Atıksuyun Arıtımı	56
5.2.4.1. İlaç Endüstrisine Ait Atıksuyun EF Prosesi ile Ön Arıtımı	59
5.2.4.2. İlaç Endüstrisine Ait Atıksuyun PcO Prosesi ile Arıtımı	60
5.2.5. TerHCl İlaç Etken Maddesinin Fe/HNT ve Fe/HNT-Al ₂ O ₃ ile Fotokatalitik Oksidasyon Prosesi ile Giderimi	64
5.3. Enerji Tüketimi	64
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	66
6.1. HNT Minerali ve Fe/HNT, Fe/HNT-Al ₂ O ₃ Yarıiletken Katalizörlerinin Karakterizasyon Çalışmasının Sonuçları	66
6.2. Fe/HNT Heterojen Yarıiletken Katalizörün RO16 Boyar Maddesinin Gideriminde Fotokatalitik Performansı	75
6.3. İlaç Endüstrisine Ait Atıksuyun Ardışık Arıtım Sistemleri ile Arıtımı	78
6.3.1. EF Prosesinde Akım Yoğunluğunun Etkisi	78
6.3.2. Fe/HNT Katalizörünün Üretimi ve PcO Proses Şartlarının Etkisi	80
6.3.2.1. İlaç endüstrisine ait atıksuyun arıtımında pH:4'te üretilen Fe/HNT katalizörünün kullanımı	81
6.3.2.2. İlaç endüstrisine ait atıksuyun arıtımında pH:7'de üretilen Fe/HNT katalizörünün kullanımı	84
6.3.2.3. İlaç endüstrisine ait atıksuyun arıtımında pH:9'da üretilen Fe/HNT katalizörünün kullanımı	87
6.3.2.4. İlaç endüstrisine ait atıksuyun arıtımında optimum Fe/HNT katalizörünün ve proses şartlarının etkilerinin araştırılması	91
6.3.3. TerHCl İlaç Etken Maddesinin Fe/HNT Katalizörü ile Giderimi	96
6.3.4. Ağ Yapılı Fe/HNT-Al ₂ O ₃ Katalizörünün Üretim Şartlarının İlaç Endüstrisine Ait Atıksuyun Arıtımına Etkisi	97
6.3.5. TerHCl İlaç Etken Maddesinin Fe/HNT- Al ₂ O ₃ Katalizörü ile Giderimi	102
6.4. İlaç Endüstrisine Ait Atıksuyun Arıtımında Fe/HNT ve Fe/HNT-Al ₂ O ₃ Katalizörlerinin Güneş Işığı Altında Fotokatalitik Etkisi	103
6.5. TerHCl İlaç Etken Maddesinin Fe/HNT ve Fe/HNT- Al ₂ O ₃ Katalizörü ile Güneş Işığı-PcO Sisteminde Giderimi	105
6.6. İlaç Endüstrisi Atıksularının Ardışık Proseslerle Arıtılmasında Enerji Tüketimi	107
7. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	108
KAYNAKLAR	111
ÖZGEÇMİŞ	127
TEZ METNİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR VE PATENTLER	128

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

E^o	: Oksidasyon potansiyeli
E_g	: Eşik enerjisi
h_{vb}^+	: Boşluk
e_{cb}^-	: Elektron
$h\nu$	: Işınlama enerjisi
$\bullet\text{OH}$	: Hidroksil radikali
$\text{HO}_2\bullet$	: Hidroperoksil radikali
$\text{O}_2\bullet^-$	: Oksijen radikali
$\text{SO}_4\bullet^-$	: Sülfat radikali
O_3	: Ozon
λ	: Dalgaboyu
α	: Absorpsiyon katsayısı
h	: Plank sabiti
ν	: Frekans
n	: Elektron transfer faktörü
A	: Absorbans
E	: Enerji
U	: Hücre voltajı
I	: Akım yoğunluğu
t	: Zaman
V	: Atıksu hacmi
α	: Pencere boyutu
ε	: Açık gözeneklilik
A_s	: Spesifik yüzey alanı
V_s	: Toplam yığın hacmi
V_T	: Teorik hacim
m_{anot}	: Çözülmüş elektrot malzemesinin miktarı
M_{elektrot}	: Elektrot malzemesinin molekül ağırlığı
z	: Metal iyonlarının değeri
F	: Faraday sabiti
X	: Katalizör miktarı
Y	: H_2O_2 konsantrasyonu
Z	: Fe/HNT katalizöründeki Fe:HNT oranı
R^2	: Determinasyon katsayısı
$\text{adj.}-R^2$	: Düzeltilmiş determinasyon katsayısı
V/SHE	: Voltaj/Standart Hidrojen Elektrot
eV	: Elektron volt
$\text{\AA}$	: Angström (Uzunluk birimi)
mW/cm^2	: Miliwatt/santimetre kare
kWh/m^3	: Kilowatt-saat/metre küp
mA/cm^2	: Mili Amper/santimetre kare
μm	: Mikrometre
nm	: Nanometre
mg/L	: Miligram/litre
$\mu\text{S}/\text{cm}$	: Mikrosiemens/santimetre
LUX	: Aydınlatma ve parlaklık emisyonu

AB	: Avrupa Birliği
AKM	: Askıda Katı Madde
BOİ	: Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
CNT	: Karbon Nano Tüp
DB	: Değerlik Bandı
EF	: Elektro-Fenton
Fe	: Demir
Fe/HNT	: Demir/Hallosit Nanotüp
HNT	: Hallosit Nanotüp
İB	: İletim Bandı
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesleri
İSKİ	: İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi
İSU	: Kocaeli Su ve Kanalizasyon İdaresi
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
NTU	: Nefelometrik bulanıklık birimi
PcO	: Fotokatalitik Oksidasyon
PU	: Poliüretan
RO16	: Reaktif Turuncusu 16
SKKY	: Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği
TAKM	: Toplam Askıda Katı Madde
TerHCl	: Terbinafin Hidroklorür
TiO ₂	: Titanyum dioksit
TKM	: Toplam Katı Madde
TOK	: Toplam Organik Karbon
UV	: Ultraviyole
UV-Vis	: Ultraviyole Görünür

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.1: İleri oksidasyon prosesleri ve reaktif oksijen türleri.	19
Şekil 3.2: İleri oksidasyon proseslerinin sınıflandırması.	20
Şekil 3.3: Fenton prosesinde (a) H_2O_2 'nin yokluğunda, (b) H_2O_2 'in varlığında Fe(III)'ün türleri.	24
Şekil 3.4: Işık kaynağı altında yarıiletken fotokatalizör üzerinde gerçekleşen fotokatalitik oksidasyonun şematik diyagramı.	28
Şekil 3.5: Elektromanyetik spektrum.	30
Şekil 3.6: TiO_2 bazlı fotokatalizörlerin atıksudaki organik bileşikler üzerindeki sınırlamaları.	32
Şekil 4.1: HNT mineralinin dehidrasyon sonrası şematik görünümü.	34
Şekil 4.2: HNT minerali ve atomik yapısı.	35
Şekil 4.3: pH değerine bağlı HNT mineralinin iç ve dış yüzeylerindeki yük değişimi.	36
Şekil 5.1: a) RO16 boyar maddesinin ve b) TerHCl ilaç etken maddesinin UV Spektrofotometre ile dalga boyu taraması.	42
Şekil 5.2: İlaç endüstrisi atıksu numunelerine ait UV-Vis spektrumları.	45
Şekil 5.3: Philips 840T görünür ışığın filtreli ve filtresiz dalgaboyu dağılımı.	46
Şekil 5.4: a) UVA, b) LED 365 ve 425 ışık kaynaklarına ait dalgaboyu dağılımı.	47
Şekil 5.5: HNT minerali ve kompozit Fe/HNT-III heterojen yarıiletken katalizörü.	49
Şekil 5.6: Ağ yapılı Al_2O_3 seramik destek yapısı ve Fe/HNT- Al_2O_3 kompozit yarıiletken katalizörünün üretim akım şeması.	51
Şekil 5.7: Öğütme işlemi sonrası Al_2O_3 çözeltisinin partikül boyut dağılımı.	52
Şekil 5.8: Ağ yapılı Al_2O_3 seramik destek yapısı ve Fe/HNT- Al_2O_3 kompozit yarıiletken katalizörünün görüntüleri.	53
Şekil 5.9: Toz Fe/HNT kompozit yarıiletken katalizörün partikül boyut dağılımı.	53
Şekil 5.10: RO16 boyar maddesinin gideriminde kullanılan PcO sistemi.	56
Şekil 5.11: İlaç endüstrisine ait atıksuyun arıtımına ilişkin proses akım şeması.	58
Şekil 5.12: Laboratuvar ölçekli elektro-Fenton reaktörü.	59
Şekil 5.13: İlaç endüstrisine ait atıksuyun gideriminde kullanılan PcO sistemi.	61
Şekil 5.14: Fe/HNT katalizörünün üretim koşulları ve PcO prosesinin deney şartları.	61
Şekil 6.1: HNT mineralinin a) SEM, b) EDS, c) XRD ve d) UV-DRS analiz sonuçları.	66
Şekil 6.2: $Fe(OH)_3$ çamurunun temizlenmesi sonrası FTIR analizi.	67
Şekil 6.3: Katalizörlerin a) UV-DRS ve b) Tauc Plot analiz sonuçları.	68
Şekil 6.4: a) pH:4, b) pH:7 ve c) pH:9 koşullarında üretilen Fe/HNT katalizörüne ait XRD analiz sonuçları.	69
Şekil 6.5: a) pH:4, b) pH:7 ve pH:9 koşullarında üretilen Fe/HNT katalizörüne ait EDS ve SEM analiz sonuçları.	70

Şekil 6.6: HNT minerali ve Fe/HNT yarıiletken katalizörünün TGA analiz sonuçları.	71
Şekil 6.7: Ağ yapılı Al_2O_3 seramik örneğinin SEM görüntüleri: a) mikro yapısı, b) seramik gövdesi ve c) pencere boyutunun ve dikme çapının ölçekleri.	72
Şekil 6.8: a) 350 °C, b) 450 °C, c) 600 °C’de kalsine edilmiş Fe/HNT- Al_2O_3 katalizörüne ait resim ve SEM görüntüleri.	74
Şekil 6.9: 350°C’de kalsine edilmiş ağ yapılı Fe/HNT- Al_2O_3 kompozit katalizörün kesit görüntüsü ve elemental kompozisyon analizi.	75
Şekil 6.10: Fe/HNT katalizörleri ve TiO_2 ’nin görünür ışık altında RO16 boyar maddesinin gideriminde fotokatalitik etkileri.	76
Şekil 6.11: Fe/HNT-III katalizörünün ve H_2O_2 ’in görünür ışık altında RO16 boyar maddesinin gideriminde fotokatalitik etkileri.	77
Şekil 6.12: İlaç endüstrisine ait atıksuyun EF prosesi ile arıtımında akım yoğunluğunun TOK giderimine etkisi.	79
Şekil 6.13: pH:4’te üretilen Fe/HNT kompozit yarıiletken heterojen katalizörün a) UV-DRS ve b) Tauc Plot analiz sonuçları.	81
Şekil 6.14: İlaç endüstrisine ait atıksuyun EF prosesi sonrası pH:4’te üretilen a) 1g/L b) 1.5 g/L Fe/HNT katalizörü kullanılarak PcO prosesi ile giderimi.	83
Şekil 6.15: İlaç endüstrisine ait atıksuyun arıtımında pH:4’te üretilen Fe/HNT katalizörünün kullanımına ilişkin etki değerlendirme grafiği.	84
Şekil 6.16: pH:7’de üretilen kompozit Fe/HNT heterojen yarıiletken katalizörün a) UV-DRS ve b) Tauc Plot analiz sonuçları.	84
Şekil 6.17: İlaç endüstrisine ait atıksuyun EF prosesi sonrası pH:7’de üretilen a) 1g/L b) 1.5 g/L Fe/HNT katalizörü kullanılarak PcO prosesi ile giderimi.	86
Şekil 6.18: İlaç endüstrisine ait atıksuyun arıtımında pH:7’de üretilen Fe/HNT katalizörünün kullanımına ilişkin etki değerlendirme grafiği.	87
Şekil 6.19: pH:9’da üretilen kompozit Fe/HNT heterojen yarıiletken katalizörün a) UV-DRS ve b) Tauc Plot analiz sonuçları.	88
Şekil 6.20: İlaç endüstrisine ait atıksuyun EF prosesi sonrası pH:9’da üretilen a) 1g/L b) 1.5 g/L Fe/HNT katalizörü kullanılarak PcO prosesi ile giderimi.	89
Şekil 6.21: İlaç endüstrisine ait atıksuyun arıtımında pH:9’da üretilen Fe/HNT katalizörünün kullanımına ilişkin etki değerlendirme grafiği.	90
Şekil 6.22: Fe/HNT yapısındaki ağırlıkça demir oranının görünür ışık altında fotokatalitik etkisi.	91
Şekil 6.23: İlaç endüstrisine ait atıksuyun arıtım prosesleri öncesi ve sonrası a) UV spektrum dağılımı ve TOK giderimi b) HPLC analizi.	92
Şekil 6.24: İlaç endüstrisine ait 1.atıksu numunesinin gideriminde Fe/HNT’nin görünür ışık altındaki fotokatalitik etkisi.	93
Şekil 6.25: PcO prosesinde kullanılan ışık kaynağının TOK giderimine etkisi.	93

Şekil 6.26: PcO prosesinde kullanılan Fe/HNT yarıiletken heterojen katalizörün tekrar kullanımının TOK giderimine etkisi.	94
Şekil 6.27: İlaç endüstrisine ait atıksu numunelerinin EF ve PcO ardışık prosesler ile arıtımı sonrası TOK giderim verimi.	95
Şekil 6.28: İlaç endüstrisi atıksuyunun EF ve PcO ardışık prosesler ile arıtımı sonrası TOK gideriminde Fe/HNT kontrol deneyi.	95
Şekil 6.29: TerHCl ilaç etken maddesinin Fe/HNT ile fotokatalitik parçalanmasında a)HPLC kromatografisi ve b)UV spektrumu.	97
Şekil 6.30: Ağ yapılı Fe/HNT-Al ₂ O ₃ katalizörünün kalsinasyon sıcaklığının TOK giderimine etkisi.	99
Şekil 6.31: İlaç endüstrisine ait atıksuyun gideriminde ağ yapılı Fe/HNT-Al ₂ O ₃ katalizörünün tekrar kullanımının TOK giderimine etkisi.	100
Şekil 6.32: İlaç endüstrisine ait atıksu numunelerinin EF ve PcO ardışık prosesler ile arıtımı sonrası TOK giderim verimi.	101
Şekil 6.33: İlaç endüstrisi atıksuyunun EF ve PcO ardışık prosesler ile arıtımı sonrası TOK gideriminde Fe/HNT-Al ₂ O ₃ kontrol deneyi	101
Şekil 6.34: TerHCl ilaç etken maddesinin Fe/HNT-Al ₂ O ₃ ile fotokatalitik parçalanmasında a) HPLC kromatografisi ve b) UV spektrumu.	103
Şekil 6.35: a)Fe/HNT b)Fe/HNT-Al ₂ O ₃ katalizörünün kullanıldığı Güneş ışığı-PcO sistemi.	104
Şekil 6.36: İlaç endüstrisi atıksuyunun ardışık EF ve güneş ışığı-PcO prosesleri ile arıtımında toz Fe/HNT ve ağ yapılı Fe/HNT-Al ₂ O ₃ kompozit katalizörlerin TOK giderim verimine etkisi.	105
Şekil 6.36: TerHCl ilaç etken maddesinin güneş ışığı-PcO prosesi ile arıtımında a) toz Fe/HNT ve b) ağ yapılı Fe/HNT-Al ₂ O ₃ kompozit katalizörlerinin etkisi.	106

TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1: Sudaki organik kirleticilerin ana kaynakları.	3
Tablo 2.2: Tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan organik boyalar, moleküler yapıları, kimyasal formülleri ve maksimum absorbans (λ_{max}) değerleri.	5
Tablo 2.3: Fermantasyon prosesi sonrası oluşan atıksuyun tipik karakterizasyonu.	7
Tablo 2.4: Biyolojik ekstraksiyon yöntemi ile üretim yapan bir tesiste oluşan atıksuyun tipik bir karakterizasyonu.	8
Tablo 2.5: Kimyasal sentez yöntemi ile üretim yapan bir tesiste oluşan atıksuyun tipik bir karakterizasyonu.	9
Tablo 2.6: Formülasyon yapan bir tesiste oluşan atıksuyun tipik bir karakterizasyonu.	10
Tablo 2.7: Su kalitesi kontrol yönetmeliği kimya endüstrisi deşarj standartları (İlaç üretimi ve benzerleri).	18
Tablo 3.1: Sulu çözeltideki yarıiletken fotokatalizörlerin band pozisyonları (pH: 1).	31
Tablo 5.1: Reaktif Turuncusu 16 boyar maddesi ve Terbinafine Hidroklorür ilaç etken maddesinin genel özellikleri.	41
Tablo 5.2: İlaç endüstrisi proses atıksuyu karakterizasyonu.	44
Tablo 5.3: HNT minerali ve Fe/HNT, Fe/HNT- Al_2O_3 yarıiletken katalizörlerinin karakterizasyonu için kullanılan cihazlar.	55
Tablo 5.4: Arıtım prosesi ve katalizör üretim şartlarına göre deney tasarımı.	63
Tablo 6.1: Ağ yapılı Al_2O_3 seramik örneğinin makro ölçekli özellikleri.	72
Tablo 6.2: İlaç endüstrisi atıksuyunun EF prosesi ile ön arıtımında akım yoğunluğunun elektrot ve enerji tüketimine etkisi.	80
Tablo 6.3: İlaç endüstrisine ait atıksuyun arıtımında pH:4'te üretilen Fe/HNT katalizörünün deney tasarımı sonuçları.	82
Tablo 6.4: İlaç endüstrisine ait atıksuyun arıtımında pH:7'de üretilen Fe/HNT katalizörünün deney tasarımı sonuçları.	85
Tablo 6.5: İlaç endüstrisine ait atıksuyun arıtımında pH:9'de üretilen Fe/HNT katalizörünün deney tasarımı sonuçları.	88
Tablo 6.6: İlaç endüstrisine ait atıksuyun arıtımında enerji tüketimi.	107

1. GİRİŞ

Artan nüfus ve sanayileşme ile birlikte ortaya çıkan biyolojik olarak zor veya hiç parçalanamayan dirençli organik maddeler (farmasötik bileşikler, kişisel bakım ürünleri, pestisitler, hormonlar, vd.), zaman içinde logaritmik bir artış göstermiş ve bu atıklardan kaynaklı yaşanan çevre sorunları, küresel bir boyut kazanmıştır. Bu sebeple, atıksuların içeriğindeki organik madde, askıda katı madde, nutrient ve toksik maddelerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım yöntemlerinden biri ya da birkaçı ile arıtılarak istenen düzeye indirgenmesi son derece önemli hale gelmiştir. Avrupa Birliği (AB) mevzuatları ve uluslararası sözleşmeler gereği altına imza attığımız birtakım yaptırımlar nedeniyle de atık arıtma çözümleri bizim için zorunlu hale gelmiş durumdadır. Endüstriyel üretim sonucunda açığa çıkan atıksuların deşarj edildiği kanalizasyon sisteminde ya da alıcı ortamda çevresel problemler oluşturmaması açısından, Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde (SKKY) verilen deşarj kriterlerini sağlayacak düzeyde arıtılmaları ve deşarj edilmeleri gerekmektedir.

Oluşan atıksuların arıtılabilirliği konusunda güçlük çekilen endüstriler arasında tekstil ve ilaç endüstrisi de yer almaktadır. Tekstil endüstrisinde kullanılan boya, kimyasal ve proses çeşitliliği sebebi ile oluşan atıksuların arıtılabilmesi için yenilikçi, ardışık ve/veya hibrit arıtım yöntemlerinin kullanılması gerekmektedir. İlaç endüstrisi atıksularının arıtımı için genel arıtma sistemi ise dengeleme, nötralizasyon, ön çöktürme, biyolojik arıtma, son çöktürme ve aktif karbon adsorpsiyonundan oluşmaktadır. Önceleri arıtım sonrası suların çıkış limitlerinde BOİ₅ ve AKM değerlerine bakılırken şimdilerde organik karbon, özel kirleticiler, toksik maddeler gibi parametreler de göz önüne alınmaktadır. Endüstriyel atıksuların, toksisiteye sebep olan maddeleri (boya, antibiyotikler vb.), kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan kompleks yapıları (aromatikler vb.) içermesi ve bu dirençli organik bileşenlerin mikroorganizmaların faaliyetlerini etkilemesi sebebi ile biyolojik olarak arıtımı kısıtlanmaktadır. Bu tür durumlarda, •OH radikallerini içeren reaksiyonlara dayalı ileri oksidasyon prosesleri (İOP) önem kazanmaya başlamıştır. İOP uygulamalarıyla, hedef kirleticinin kısmi oksidasyonla toksisitesi giderilmekte ve/veya kirletici biyolojik olarak daha kolay ayrıştırılabilen oksidasyon ara ürünlerine dönüştürülmekte, bazı durumlarda ise oksidasyon son ürünlerine (CO₂ ve H₂O) kadar okside (mineralize)

edilebilmektedir. Ancak, etkili olan İOP'lerinin geniş ölçekte kullanımını kısıtlayacak dezavantajları da mevcuttur. Fenton, elektro-Fenton (EF), foto-Fenton proseslerinde karşılaşılan en önemli problem oluşan atık çamur, fotokatalitik oksidasyon prosesinde ise enerji tüketimi, prosesinin sürdürülebilirliği ve katalizörün ortamdan uzaklaştırılması için ayrı bir prosese ihtiyaç duyulmasıdır.

Bu tez çalışması kapsamında, yeni bir mineral tabanlı yarı iletken katalizör geliştirilmesi ve tekrar kullanımı üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bunun yanısıra EF prosesi ile dirençli organik bileşiklerin parçalanarak daha küçük yapılar haline getirilerek, ardından oluşan atık çamur ve doğada bulunan Hallosit Nanotüp (HNT) kullanılarak gün ışığında da etkin bir şekilde çalışan, fotokatalitik etkisi yüksek kompozit heterojen katalizörler elde edilmiştir. Geliştirilen katalizörlerin, EF prosesi sonrası ardışık olarak uygulanan fotokatalitik oksidasyon (PCO) prosesinde kullanımı gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde, bir prosesin atığı başka bir arıtım prosesinin temel malzemesi olan katalizörün geliştirilmesiyle proseslerin sürdürülebilirliğine katkı sağlanmıştır. Ayrıca, geliştirilen bu tür katalizörler yapıların gün ışığı altında aktif olarak çalışması gerçekleştirilerek enerji tüketim verimliliğine katkıda bulunulmuştur.

2. ORGANİK KİRLETİCİLER

Organik kirleticiler, temel olarak yapısında karbon bulunan ve diğer bileşiklerle kovalent olarak bağlı olan, çok çeşitli moleküler ağırlık, yapı ve işlevsellikte bulunan kirleticilerdir. Bunlar, iyonize edilebilir gruplara sahip polar moleküllerdir ve özellikleri ortamın pH değerine büyük ölçüde bağlıdır [1], [2]. Doğal yaşam için toksik ve kanserojenik etki yaratan organik kirleticiler suda çok miktarda bulunduğu endişe yaratırlar [3]. Yaklaşık 80000 organik sentetik bileşik genellikle kozmetik, deterjan, ilaç, kağıt ve kağıt hamuru, tekstil, zirai kimyasallar, gıda işleme, petrokimya, boya üretimi, demir-çelik üretimi ve benzeri dahil olmak üzere çeşitli sektörlerde kullanılmaktadır [4]–[6]. Üretim prosesleri sonrası oluşan organik atıklar çeşitli yollarla suya geçmektedir. Sularda tespit edilen belirli kirletici sınıflarının ana kaynakları Tablo 2.1’de özetlenmiştir [7].

Tablo 2.1: Sudaki organik kirleticilerin ana kaynakları.

Kimyasal Sınıf	Kaynakları
Alifatik ve aromatik hidrokarbonlar (benzen, toluen, ksilen ve türevleri)	Petrokimya endüstrisi atıkları, ağır kimyasallar endüstrisi atıkları, endüstriyel çözücü atıklar, plastikler, reçineler, sentetik lifler, kauçuk ve boya üretimi, kok fırını ve kömür gazlaştırma tesisi atık suları, petrol ve yağlama atıklarının bertarafı
Polinükleer aromatik hidrokarbonlar (PAH)	Kentsel akış, petrokimya sanayi atıkları, bitüm üretimi, elektrolitik alüminyum eritme
Halojen alifatik ve aromatik hidrokarbonlar	Su ve atık suların dezenfeksiyonu, ağır kimya sanayi atıkları, endüstriyel solvent ve kuru temizleme atıkları, plastik, reçine, sentetik elyaf, kauçuk ve boya üretimi
Pestisitler	Tarım, evsel kullanım, pestisit üretimi, kereste işleme
Poliklorlu bifeniller	Kondansatör ve transformatör üretimi, atık karbonsuz kopya kâğıdı geri dönüşümü, ısı transfer sıvıları, PCB üretimi
Fitalat esterleri	Plastik, reçine, sentetik lifler, kauçuk ve boya üretimi, ağır kimya sanayi atıkları

2.1. Sentetik Boyalar

Renkli organik bileşikler olan boyalar; giysilere, resimlere ve yiyeceklerle çekici renkler sağlasa da, vücut kütlesine göre izin verilen sınırları aştığında, yutulduğunda ve/veya solunduğunda genellikle insan için toksiktir [1]. Boyalara maruz kalmanın yaygın semptomlarından bazıları cilt hassasiyeti ve tahrişi ve göz tahrişidir [8]. Boyalar, düşük konsantrasyonda (<ppm seviyesi) bile suya renk verir ve yüzeylerde oldukça görünürdür. Boyalar, iki temel bileşenden oluşan yapısal çeşitlilik sergiler - kromoforlar ve oksokromlar (renk koyulaştıran atomlar). Kromoforlar, konjuge çift bağlarıyla elektronu delokalize eder ve boyanın benzersiz renginden sorumludur. Oksokromlar ise, elektron alma veya verme yoluyla kromoforların rengini yoğunlaştırır. Bu nedenle, organik boyalar, kromoforun moleküler yapısına bağlı olan Renk İndeksi (CI) ile ayırt edilebilir [9].

Yaygın olarak kullanılan organik boyaların isimleri, moleküler yapıları ve maksimum absorbans ($\lambda_{\max}$) değerleri Tablo 2.2’de gösterilmiştir. Örneğin, Reaktif Turuncu 16 (RO16) boyar maddesinin maksimum absorbans ($\lambda_{\max}$) değerleri 492 nm’dir [10]. Kimyasal yapılarına bağlı olarak, boyalar esas olarak azo boyası, antrakinin boyaları, ksanten boyası, nitro boyası, akridin boyası ve triarilmetan boyası dahil olmak üzere farklı kategorilere ayrılır. Güçlü, uygun maliyetli ve kimyasal olarak kararlı bir yapıda olan azo boyaları, Mordant Sarı 1, Asit Kırmızısı 2, Asit Turuncu 10, Reaktif Turuncu 16’yı içerir [11], [12]. Azo boyası ile karşılaştırıldığında, antrakinin yapısına sahip antrakinin boyaları (Mordant Red 3, Vat Orange 15, vb.) daha az kararlı ve daha maliyetlidir [13]. Ksanten boyalar (Rodamin B; RhB, Solvent Green 4), fonksiyon gruplarına bağlı olarak genellikle sarı, pembe veya kırmızı olan verimli floresan boyalardır [14]. Ksanten halkasının her iki tarafında dört N-etil grubu içerir. Yayınlanan raporlara göre, RhB insanlara ve hayvanlara karşı toksisite geliştirebilir [15]. Nitro boyalar (Picric asit boyası, mordant yeşili 4) için, kromofor yapıları nitro grubu içerir. Diğer boyalarla karşılaştırıldığında, akridin boyası (bazik turuncu 14 boya), antibakteriyel özellik gösteren akridin çekirdeğine sahip küçük bir bazik boya sınıfı olarak kabul edilir [16]. Triarilmetan boyaları (etil menekşe ve bazik yeşil 4), merkezi bir karbon atomuna bağlı üç aril grubuna sahip sentetik organik bileşiklerdir [1], [17], [18].

Tablo 2.2: Tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan organik boyalar, moleküler yapıları, kimyasal formülleri ve maksimum absorptans (λ_{max}) değeri.

Boyar Madde	Molekül Yapısı	Kimyasal Formülü	Maksimum absorptans (λ_{max})
Mordant Sarı 1		$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}$	354 nm
Mordant Kırmızı 3		$\text{C}_{14}\text{H}_7\text{NaO}_7\text{S}$	433 nm
Reaktif Turuncu 16		$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_{11}\text{S}_3 \cdot 2\text{Na}$	492 nm
Rodamin B		$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3^+$	554 nm
Mordant Siyah 11		$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_7\text{S}$	554 nm
Bazik Yeşil 1		$\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_2^+$	625 nm

Tekstil endüstrisinde boyama işlemi sonrası, yıkama ve durulama proseslerinde oluşan atıksular yüksek konsantrasyonda çözünmüş kompleks, polar yapıdaki reaktif boyar madde içerdiğinden dolayı yoğun renge sahiptir [19].

Tekstil endüstrisinde, boyarmaddeler ve pigmentler tekstil malzemelerine estetik ve fonksiyonel amaçla renk vermek için kullanılan renkli maddelerdir. Genel bir boyama işleminde boyarmaddenin % 50 - 100 arasında tekstil malzemesine tutunması sağlanır.

Geride kalan boyarmadde, boyama banyosu atıksuyunu oluşturur ve diğer tekstil yıkama proseslerinden gelen atıksularla birleştirilir [20].

Üretim kapasitesine bağlı olarak kimyasal madde ve su kullanımının artışı sebebiyle boyahane atıklarının arıtım maliyetleri yüksektir. Atıksudaki organik boyarmaddelerin oluşturduğu rengin giderim işlemleri için klasik arıtma yöntemleri yetersiz kalmaktadır. Bu sebeple, mekanik, kimyasal ve ileri arıtma tekniklerinin birlikte kullanımı önem arz etmektedir [21].

2.2. Farmasötik kirleticiler

İnsan, hayvan ve bitkileri tedavi eden ilaçların üretimi sırasında oluşan ilaç ve zirai kirleticiler bir yandan da ekosistem üzerinde olumsuz etkiler bırakmaktadır. Farmasötik kirleticiler esas olarak ilaç üretimi, hastane atıkları, süresi dolmuş ilaçlar, teşhis atıkları ve araştırma faaliyetlerinden kaynaklanan deşarjlardır [22].

İlaç endüstrisi, geniş bir ürün yelpazesi oluşturmak için birçok farklı hammadde ve üretim süreci kullanmaktadır. Bu sebeple oluşan atıksuların miktarı ve karakterizesyonu ürün türüne, üretim prosesine ve tesis içi kazanım uygulamalarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Çevre Koruma Ajansı farmasötik ürünlerin geliştirilmesi ve üretimi esnasında oluşan atıksu özellikleri ile arıtılabilirlik faktörlerine dayanarak, ilaç endüstrisini

- Fermantasyon
- Biyolojik ve Doğal Ekstraksiyon
- Kimyasal Sentez
- Formülasyon
- İlaç Araştırmaları

olmak üzere 5 ayrı kategoride sınıflandırmıştır [22].

2.2.1. Fermantasyon

Penisilin, streptomisin, teramisin gibi çeşitli antibiyotik ve steroidlerin üretiminde kullanılan büyük ölçekli kesikli fermantasyon prosesinden kaynaklanan atıksuların KOİ, BOİ ve AKM değerleri yüksektir. Ayrıca, pH değeri de 4-8 arasında değişmektedir. Fermantasyon prosesi sonrası oluşan atıksuyun genel bir karakterizesyonu Tablo 2.3.'de verilmiştir [22], [23].

Tablo 2.3: Fermantasyon prosesi sonrası oluşan atıksuyun tipik karakterizasyonu.

Parametre	Değer
pH	6 ± 2
KOİ	5250 ± 100 mg/L
BOİ ₅	2500 ± 100 mg/L
TAKM	1000 ± 50 mg/L
NH ₃ -N	175 ± 75 mg/L
Toplam katı içeriği	
Protein	% 15 - 40
Yağ	% 1 - 2
Karbonhidrat	% 5 - 27
Steroid ve antibiyotik	Mevcut

Fermantasyon prosesi; kültür hazırlama, fermantasyon ve ürün eldesi şeklinde 3 adımdan oluşur [23], [24]. Kültür hazırlama işlemi, üretilecek/geliştirilecek antibiyotiğe bağlı olarak çeşitli mikroorganizmaların uygun şartlar altında çoğaltılmasıyla başlar. Hazırlanan kültür, aşılama tankına geçilir ve burada uygun sıcaklık, hava koşulları altında fermantasyon mayası elde edilir ve fermantasyon ünitesine geçirilir. Böylece 12 saat ile 1 hafta arasında süren fermantasyon prosesi başlar. Fermantasyon prosesi sonunda fermantasyon tankında, mikroorganizma cinsine göre istenilen ürünler üretilmiş olur ve filtrasyonla mikroorganizmalar giderilir. Filtrasyon sıvısında ise ürün ile birlikte nitrüentler de kalır. Ürün, solvent ekstraksiyonu, direkt çöktürme veya iyon değişimi ve adsorpsiyon yöntemlerinden biri kullanılarak filtrasyon sıvısından ayrılır, solventler ise geri kazanılıp tekrar kullanılır. Bu süreçte bir kısım solvent (kloroform, benzen, 1,1- dikloroetilen ve 1,2- transdikloroetilen) atıksuya karışabilir. Ayrıca, kültür hazırlama tankında da şeker, nişasta, protein, bitkisel yağlar, azot, fosfor gibi atıklar oluşmaktadır. Fermantasyon prosesindeki diğer atıksu kaynakları ise yer ve ekipman temizleme suları ve soğutma sularıdır. Üretim ekipmanlarının sterilizasyonu için çoğunlukla buhar kullanılsa da, fenol gibi kimyasal dezenfektanlar da kullanılmaktadır ve kirlilik yükünü arttırmaktadır [23], [24].

2.2.2. Biyolojik ve Doğal Ekstraksiyon

Alerji ilaçları, yatıştırıcılar, insülin, morfin gibi ilaçların bitkiler, hayvan dokuları ve mantarlar kullanılarak üretildiği küçük, kesikli bir prosestir. Oldukça pahalı bir yöntem olan ekstraksiyon ile çok büyük miktarda hammadde kullanılmasına rağmen, proses sonrası düşük miktarda ürün eldesi sağlanmaktadır. Ekstraksiyon prosesinde solvent, ürünü kirletebilecek yağların giderilmesinde ve ürünün ayrılmasında kullanılır. Ayrıca, proses kaynağı olarak kullanılan bitki ve hayvan dokularından yararlı kısımları almak ve sulu çözeltilerin pH değerlerini kontrol etmek amacıyla amonyak kullanılmaktadır. Ekstraksiyon işlemi sonrası oluşan atıksuyun debisi, düşük olmakla birlikte, büyük bir kısmı temizleme işlemleri sonrası oluşur. Ayrıca, biyolojik ve doğal ekstraksiyon işlemi sonrası oluşan atıksudaki KOİ ve BOİ konsantrasyon değerleri de düşüktür. Ancak, hammaddelerin kalıntılarından oluşan katı atıklar büyük kirlilik kaynağıdır. Biyolojik ekstraksiyon yöntemi ile üretim yapan bir tesiste oluşan atıksuyun tipik bir karakterizasyonu Tablo 2.4'te verilmiştir [25]. Bu proseste, kullanılan hammaddelerin oluşturduğu atık toplanarak katı atık depolama alanlarına yada yakma tesislerine gönderilir. Proses sonrası geri kazanılamayan solventler ise depolanır yada yakılır. Üretim esnasında oluşan problemler nedeniyle üretimin tekrarı gerektiğinde, geri devir mümkün değil ise atıklar tesis sistemine deşarj edilir [24], [26].

Tablo 2.4: Biyolojik ekstraksiyon yöntemi ile üretim yapan bir tesiste oluşan atıksuyun tipik bir karakterizasyonu.

Parametre	Değer
pH	$7 \pm 0,5$
KOİ	$2100 \pm 100 \text{ mg/L}$
BOİ ₅	$1200 \pm 100 \text{ mg/L}$
TAKM	$500 \pm 50 \text{ mg/L}$
TKM	$6000 \pm 2000 \text{ mg/L}$

2.2.3. Kimyasal Sentez

Antibiyotikler, vitaminler, kardiovasküler ve merkezi sinir sistemi ilaçları kimyasal sentez prosesi ile üretilmektedir. Kimyasal sentez prosesi, kesikli reaktörlerde yürütülmektedir. Bu reaktörler çözeltilerin karıştırılması, kaynatılması ve soğutulması

işlemlerinin yanı sıra solvent ekstraksiyonu ve kristalizasyon işlemleri amacıyla da kullanılır. Kimyasal sentez reaktörlerinde üretilecek maddeye uygun reaktifler kullanılarak sentetik ilaç üretimi gerçekleştirilir. Kimyasal sentez prosesinde, reaksiyonlar sırasında ve saflaştırma adımı benzen, toluen, ksilen, sikloheksan ve piridin gibi solventler yoğun bir şekilde kullanılmaktadır ya da yan ürün olarak oluşmaktadır. Solventler, kirliliklerinden arındırıldıktan sonra distilasyon kolunu ile geri kazanılması ve kullanılması mümkündür. Ancak depolama esnasında solvent kaybı yaşanabilir.

İlaç üretiminde atıksuların büyük bir bölümü kimyasal sentez prosesinden kaynaklanmaktadır. Her ilaç belirli zaman hatlarında bir veya daha fazla proses kullanılarak üretilir. Aynı sistemler kullanılarak farklı ilaç üretimleri gerçekleştirilebilir ve bu durum farklı karakterde atık deşarjına sebep olur. Kimyasal sentez prosesi, birçok proses ve kimyasal reaksiyondan oluştuğu için sonrasında oluşan atıksular kompleks yapıda ve arıtımı oldukça zor olan atıksulardır. Kimyasal sentez prosesinde oluşan atıksu kaynakları genel olarak; atık solventler, filtre atıkları, yer ve ekipman temizleme suları, dökülmeler, pompa sızıntı sularıdır. Kimyasal sentez prosesi sonrası oluşan atıksuların tipik bir karakterizasyonu Tablo 2.5'te verilmiştir [27]. Buna göre, KOİ, BOİ ve AKM değerlerinin yüksek olduğu ve pH değerinin de 1-11 arasında değiştiği görülmektedir. Atıklar kompleks bir yapıda oldukları için biyolojik arıtma proseslerinde inhibitör etkisi gösterebilir [23], [24].

Tablo 2.5: Kimyasal sentez yöntemi ile üretim yapan bir tesiste oluşan atıksuyun tipik bir karakterizasyonu.

Parametre	Değer
pH	6 ± 5
KOİ	$15000 \pm 1000 \text{ mg/L}$
BOİ ₅	$3300 \pm 100 \text{ mg/L}$
BOİ ₅ /KOİ	$0,20 \pm 0,05$
TAKM	$750 \pm 50 \text{ mg/L}$

2.2.4. Formülasyon

Kimyasal sentez ile üretilen ilaçların aktif maddeleri belirli oranda, çeşitli katkı maddeleri ile karıştırılarak uygun dozajlarda kapsül, tablet, likit veya merhem şeklinde formüle edilerek tüketiciye sunulur.

Kapsül üretiminde, önce sert jelatin kaplar hazırlanır ve uygun oranlarda karıştırılmış ilaç etken maddesi ve dolgu maddeleri ile doldurulur. Kapsül tabletler kurutulduktan sonra da paketlenmektedir.

Tablet formundaki ilaçlar, ilaç aktif maddelerinin bağlayıcı ve dolgu malzemeleri (nişasta, şeker, mısır şurubu vb.) ile uygun oranda ve şartlarda karıştırılıp tablet baskı makinesi kullanarak hazırlanır. Karıştırma ve baskı sırasında oluşan tozlar ve parçalanmış tabletler toplanır.

Likit preparatlar ise likit hammaddesinin suda çözünmesi ile enjeksiyon veya oral kullanıma uygun olacak şekilde hazırlanmaktadır. Enjeksiyon solüsyonlar sterilize edilip şişelere doldurulurken, oral likitler sterilize edilmeden şişelenir.

Formülasyon prosesinde su kullanımı az olduğundan laboratuvar artıkları, yer ve ekipman temizleme suları, kaza sonucu dökülmeler sonucu oluşan atıksu debisi düşüktür. Karıştırma reaktörlerinin yıkanması esnasında oluşan atıksu arıtma tesisine değişik miktar ve konsantrasyonlarda atıksu yükü getirmektedir. Şeker, anorganik tuzlar, vb. içeren bu atıksuların genel karakterizasyonu Tablo 2.6’da verilmiştir [25]. Düşük KOİ, BOİ ve AKM konsantrasyonlarına sahip bu atıksuların pH değeri 6-8 arasında olup arıtımında biyolojik arıtma prosesleri kullanılır [23], [24].

Tablo 2.6: Formülasyon yapan bir tesiste oluşan atıksuyun tipik bir karakterizasyonu.

Parametre	Değer
pH	7 ± 1
KOİ	2000 ± 500 mg/L
BOİ ₅	1500 ± 500 mg/L
TAKM	350 ± 50 mg/L

2.2.5. İlaç Araştırmaları

Yeni ilaç geliştirilmesi/üretimi için kimyasal, farmakolojik ve mikrobiyolojik araştırmalar yapılmaktadır. İlaç araştırma, geliştirme işlemlerinden sonra oluşan atıksuların debisi üretim tesislerine göre daha küçük boyuttadır. Ancak içerik ve deşarj zamanı bakımından daha düzensizdir. Araştırma-Geliştirme laboratuvarlarından atık olarak çok çeşitli solventler ve değişik radyoaktif kimyasallar oluşabilmektedir. Bu durum da patlama ve yangın gibi problemlere sebebiyet vermektedir. İlaç araştırmaları esnasında oluşan atıksu kaynaklarını genellikle laboratuvar ölçekli üretim sonrası oluşan atıksular, yer ve ekipman temizleme suları ve deney hayvanlarının kafeslerini temizleme suları oluşturmaktadır. İlaç araştırmaları sırasında atıksuların pH değerleri 6-8 arasında olmakla birlikte, KOİ ve BOİ konsantrasyonları genellikle evsel atıksulardaki değerler ile benzerlik göstermektedir [23], [24].

2.3. Diğer Organik Kirleticiler

Diğer organik kirleticiler arasında, fenoller, yağlar ve deterjanlar bulunmaktadır [1]. Fenoller, bir veya daha fazla hidroksil grubu tarafından bağlanan aromatik halkadan oluşan tehlikeli kirleticiler olarak sınıflandırılır. Fenol kirleticiler, düşük konsantrasyonlarda bile insan sağlığı üzerindeki potansiyel tehditleri nedeniyle çeşitli alanlardaki araştırmacıların daha fazla dikkatini çekmiştir [28]. Fenollerin kaynakları endüstriyel atıksu (fenolik reçine üretimi, petrol, tekstil, petrol, plastik ve ahşap endüstrileri), böcek ilaçları ve evsel deşarjdır. Öte yandan, bisfenol genellikle yüzey suyunda ve yeraltı sularında çevresel hormon olarak bulunur. Epoksi reçine, polikarbonat, polifenol oksijen ve plastik ürünlerin imalatında yaygın olarak kullanılmaktadır [29]. Organik kirleticiler olan petrol sızıntısı, palmiye yağı ve deterjan içerikli atıksuların da sucul yaşam için yüksek tehditler oluşturduğu belirtilmektedir. Palm yağı değirmeni atık suları kahverengimsi ve viskoz sıvı atıklardır, koloidal süspansiyon bakımından zengindir ve hoş olmayan kokulara sahiptir [30], [31].

2.4. Organik Kirleticilerin Etkileri

Her gün, toplumsal yaşam tarzı nedeniyle yaklaşık 80000 organik sentetik bileşik, kozmetik, ilaç, gıda işleme, kağıt ve kağıt hamuru, demir çelik üretimi, tekstil, petrokimyasallar, zirai kimyasallar ve benzeri dahil olmak üzere çeşitli sektörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır [4], [32]. Bu nedenle, organik kirleticilerin yaygın üretimleri, tüketimleri ve sık sık arıtılmadan nehirlere ve akarsulara deşarj edilmeleri ile dünya genelinde ciddi bir endişe haline gelmiştir. Bu bileşiklerin, birikim yoluyla tüm canlılar üzerindeki tehlikeli akut ve kronik etkileri nedeniyle, çevreye ve toplumsal geçim kaynaklarına olan potansiyel tehlikeleri önemli ölçüde artırmıştır.

Boya atıklarını içeren tekstil endüstrisinden yayılan atık sular, tüm canlılar için ciddi ekotoksikolojik tehdit oluşturmaktadır. Su kaynaklarına kontrolsüzce deşarj edilen azo boyaları, fotik zonda (ışık alan bölge) ışık geçirgenliğini engellemekte ve büyüyen su bitkilerinin ve alglerin biyolojik aktivitesini bozmaktadır [33]. Bunun dışında, balıkların boyayı yutarak vücutlarına alması ile yapısındaki karbonhidrat, protein ve lipidlerin içeriğini değiştirebilir ve böylece balık dokusundaki enzimatik aktiviteleri olumsuz etkileyebilir [34].

Genel olarak, antibiyotikler, analjezikler (ağrı kesiciler) gibi ilaçlar, insan/hayvan alıcıları ile aktif etkileşim kurabilecek ve bulaşıcı bakterilere, mantarlara veya parazitlere karşı yeterince toksik olacak şekilde geliştirilmiştir [35]. Ancak, bu ilaçların yalnızca bu biyofarm aralığını etkilediği anlamına gelmez. Araştırmacılar, bu gibi ilaç etken maddelerinin su ekosisteminde bulunması durumunda canlı organizmalar üzerinde uzun vadede etkili olduğu şüphesindedirler [36]. Yapılan araştırmalar sonrasında, su ekosisteminde bulunan bazı antibiyotiklerin ve analjeziklerin, sudaki hayvan, bitki ve alg büyümesini olumsuz etkilediği gibi, böceklerin de fizyolojisi ve davranışları üzerinde potansiyel risk teşkil ettiği açıklığa kavuşturulmuştur [4]. Örneğin, karbamazepin ve diklofenak gibi analjeziklerin, gökkuşağı alabalığı kültürünün bazal EROD (etoksiresorufin-O-deetilaz) aktivitesini inhibe ettiği kanıtlanmıştır [35]. Diğer bir kanıt da, tetrasiklinin (antibiyotik) kromozomal anormallikleri tetikleyerek ve fotosentetik klorofil ve karotenoid içeriğinin azaltılması yoluyla bitki büyümesini geciktirmesidir [37]. Romatoid artrit ve ağrı kesici için kullanılan analjezik ve antipiretik etkileri olan Ketoprofen ($C_{16}H_{14}O_3$) ve Naproksen ilaçlarının sucul ekosistemde birikmesi akut ve kronik

toksositeye neden olabilir [38]. Benzer şekilde, florokinolonlar da bitkilerin fotosentez sürecine müdahale edebilir ve morfolojisini deforme edebilir [39]. Chopra ve ark. yapılan araştırmalar ile ibuprofenin büyüme ve üreme hızını ve hücre bölünmesini inhibe ettiğini gözlemlemişlerdir [40].

Organik kirleticilerin sadece çevreyi olumsuz etkilemekle kalmayıp aynı zamanda insan sağlığını ve yaşam kalitesini de potansiyel olarak etkilediği görülmüştür. Örneğin, pestisitler ve herbisitler cilt teması, solunması veya yutulması yoluyla emilebilir ve maruz kalma türü, yolu ve süresine bağlı olarak bireyde önemli sağlık problemlerine sebep olabilirler [41], [42]. Belirli bir maruz kalma periyodunda ve dozajda, organik kirleticiler daha sonra bireyin vücut iç sistemine özellikle dermatolojik, gastrointestinal, nörolojik, kanserojen, solunumsal, üreme ve endokrin sistemlere müdahale edebilir [4]. Şaşırtıcı bir şekilde, pestisit kalıntıları; hazır yemekler, içme suyu, meyve suları, alkollü içecekler, atıştırmalıklar ve hatta hayvan yemlerinde bile tespit edilmiştir [43]. Daha korkutucu olan kısım ise pestisit kalıntılarının anne sütü örneklerinde de bulunmuş olmasıdır. Bu durum, doğum öncesi maruz kalma ve çocuk sağlığı etkileri ile ilgili endişelerin artmasına sebep olmuştur [44].

Organik kirleticilerin doğrudan yada dolaylı olarak canlıların yaşamını olumsuz etkilemesi sebebiyle ve ekolojik çevrenin ve insan sağlığının korunması adına bu kirleticilerin izlenmesi, yönetilmesi ve arıtılması gerekmektedir.

2.5. Atıksulardaki Organik Kirleticilerin Arıtım Yöntemleri

Organik bileşiklerin, kozmetik, ilaç, gıda işleme, kağıt, tekstil, petrokimya, zirai kimyasallar ve benzeri dahil olmak üzere çeşitli sektörlerde yaygın olarak kullanılması veya üretilmesi sonrası endüstrilerde üretim kapasitelerine bağlı olarak organik kirletici içerikli atıksular oluşmaktadır. Tesislerden çıkan endüstriyel atıksular; ekipman ve zemin temizleme suları, proses atıksuyu ve solvent geri kazanım ünitesinden gelen atıksu olmak üzere genel olarak 3 kategoriye ayrılmaktadır. Endüstriyel atıksular, karmaşık organik kirletici yapısı, zayıf biyolojik parçalanabilirliği ve yüksek toksisitesi nedeniyle ekosistem üzerinde büyük bir etkiye sebep olmaktadır [34], [45].

Tekstil atıksuyu ve ilaç endüstrisi atıksuyu, yüksek oranda kararlı organik bileşikler içermeleri sebebiyle giderilmesi zor olan endüstriyel atıksu örnekleri haline gelmiştir [46]. Tekstil imalat endüstrisi 8000'e kadar farklı kimyasal bileşik kullanır ve ortalama bir tekstil fabrikası günde 1,6 milyon litre atıksu üreterek, endüstriyi hem kimyasalların hem de suyun büyük bir tüketicisi haline getirir [47], [48]. Azo boyalar (3600 farklı boya kullanılır), metaller, yüzey aktif maddeler ve perflorlu bileşikler dahil olmak üzere endüstriyel tekstil atıksuyunda bulunabilecek kimyasalların çoğu, oldukça kalıcı, biyobirikimli ve insan sağlığı ve su yaşamı için potansiyel olarak toksiktir [49]–[51]. İlaç üretim faaliyeti sonrasında da oluşan muazzam hacimdeki endüstriyel atıksu, içerdiği karmaşık, çeşitli organik maddeler ve tehlikeli atıklar nedeniyle "kırmızı kategori" olarak sınıflandırılmıştır. Ayrıca, bu sektöre ait atıksular genellikle yüksek KOİ, katı, yardımcı kimyasallar, düşük BOİ:KOİ oranı ve çeşitli ilaçların veya metabolitlerinin aktif veya inaktif formlarının varlığı ile karakterize edilir [52]. Bu endüstriyel atıksuların ortamdaki toksisitesini ortadan kaldırmak ve arıtmak için çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma teknolojileri geliştirilmiştir. Koagülasyon/flokülasyon [53]–[55], adsorpsiyon [56], [57], membran prosesler [58], [59] gibi çeşitli fiziko-kimyasal prosesler, biyolojik arıtma [52], [60] veya kimyasal oksidasyon (hidrojen peroksit, ozon vb.) [46], [61] yöntemleri yaygın kullanılan geleneksel giderim yöntemleridir. Fizikokimyasal prosesler (koagülasyon-flokülasyon, aktif karbon adsorpsiyonu, filtrasyon vb.) etkili olabilmelerine rağmen, organik kirleticilerin bir ortamdan başka bir ortama transferinden dolayı pek tercih edilmemektedir [62].

Kimyasal koagülasyon/flokülasyon yöntemlerinde alüminyum sülfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), alüminyum klorür (AlCl_3), demir klorür (FeCl_3), kireç gibi kimyasalların yanı sıra son zamanlarda poliferrik sülfat (PFS), poliferrik klorür (PFC), polialüminyum klorür (PAC), katyonik poliakrilamid (CPAM), anyonik poliakrilamid (APAM), magnezyum klorür (MgCl_2) gibi çeşitli inorganik kimyasallar da kullanılmaktadır [54], [63]. Literatürde bu proses ile yüksek renk giderim verimleri görülse de, endüstriyel atıksu gideriminde tek başına yeterli olmadığı görülmüştür [54], [64]. Ayrıca, bu prosesin uygulanması basit olsa da kullanılan kimyasal miktarı, proses sonrası oluşan çamur miktarı göz önüne alındığında ekonomik olmamaktadır. Kimyasal koagülasyon prosesi yerine kimyasal tüketimini engellemek adına elektrokoagülasyon yöntemi de

kullanılmaktadır. Ancak, yüksek elektrik tüketimi sebebiyle bu proses de ekonomik olmamaktadır [65].

Adsorpsiyon arıtım prosesi, düşük yatırım maliyeti ve kolay işletilebilirliği sebebi ile boyaların, organik kirleticilerin ve toksik bileşiklerin giderimi için en yaygın kullanılan tekniklerden biridir [66], [67]. Adsorpsiyon süreçlerinde yer alan etkileşimler hakkındaki belirsizlik göz önüne alındığında, genel bir adsorpsiyon mekanizması oluşturmak mümkün değildir. Ancak, Radovic et al. (2001) tarafından aromatik bileşiklerin aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonu üzerine yapmış oldukları kapsamlı bir inceleme aşağıdaki sonuçları çıkarmıştır: (a) Mekanizma, elektrostatik ve adsorban-adsorbat dispersiyon etkileşimleri ile karmaşıktır. (b) İşlemin etkinliği, adsorbat çözünürlüğü, adsorbat ve adsorban hidrofobikliği ve π - π etkileşimlerinin gücü ile belirlenir. (c) π - π etkileşimlerinin gücü, adsorbat veya aktif karbon aromatik halka işlevleri ile değiştirilebilir. (d) pH, adsorpsiyon prosesinde çok önemli bir rol oynar [68]. Tüm bunların yanı sıra en sık tercih edilen adsorbent olan aktif karbon pahalı bir maddedir. Bu yüzden, son zamanlarda aktif karbona alternatif doğal malzemeler adsorbat olarak kullanılmaya başlanmıştır. Ancak, bu malzemeler sentetik atıksularda etkili olsa da endüstriyel atıksu arıtımında aktif karbon kadar etkili değildir [69].

Membran prosesleri, endüstriyel atıksularının arıtımı ve konsantre hale getirilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Membranlar, tutulabilecek kirletici tipini belirleyen spesifik filtreleme özelliklerine (örneğin, hidrofobiklik, gözenek boyutu ve yüzey yükü) yol açan farklı malzemelerden üretilir [70], [71]. Membran prosesleri, askıda katı maddeleri ve yüksek moleküler ağırlıklı çözünen maddeleri uzaklaştırmakla birlikte, su ve düşük moleküler ağırlıklı çözünenlerin geçmesine izin vermek için hidrostatik basınç kullanımına dayanır. Membran filtrasyonu şu şekilde sınıflandırılabilir: ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF), mikrofiltrasyon (MF), ileri ozmoz (FO) ve ters ozmoz (RO) [72]. Boyar maddelerin gideriminde, ilaç endüstrisine ait atıksuların ve ilaç etken maddelerin gideriminde genellikle, koagülasyon/flokülasyon prosesi sonrası poliamit kompozit nanofiltrasyon membranlar kullanılmaktadır [58], [73], [74]. Ancak, membranlarda kirlenme ve tıkanma problemleri sebebi ile ömürleri kısadır ve bu sebeple prosesi ekonomik açıdan uygulanamaz duruma getirmektedir. Ayrıca, proses sonrası oluşan konsantre atıklar da çevre bakımından problem teşkil etmektedir [75], [76].

Genel olarak, endüstriyel bazlı atıksuların arıtımında birincil fiziko-kimyasal arıtma sistemi ardından en ekonomik alternatif arıtma yöntemi olarak aktive edilmiş çamur tarafından oluşturulan biyolojik arıtma prosesi gelmektedir [77], [78]. Biyolojik arıtma; metodolojisi gereği düşük işletme maliyetlerine sahip olması, bazı atıksu örnekleri için tam mineralizasyon sağlaması, son ürünlerinin toksik olmaması gibi önemli avantajlar sunmaktadır. İşlem aerobik (oksijen varlığında), anaerobik (oksijensiz) veya kombine aerobik-anaerobik olabilir [79]. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddelerin konsantrasyonu, çeşitliliği, karmaşık molekül yapıları, başlangıç pH'ı ve atıksuyun sıcaklığı sebebiyle biyolojik arıtım yöntemleri ile renk giderimi başarısızlık ile sonuçlanabilmektedir [80]. Bu geleneksel tesisler, farmasötik ürünleri de atıksulardan uzaklaştırmak için sınırlı bir kapasiteye sahiptir, çünkü bileşiklerin çoğu mikroorganizmalar tarafından karbon kaynağı olarak metabolize edilemez ve hatta mikroorganizmaların aktivitesini inhibe edebilir. Bu konuda daha fazla araştırmaya ihtiyaç duyulmasına rağmen, geleneksel arıtım tesislerinde tüm ilaçların atık sularından uzaklaştırılamadığı bilinmektedir [66]. Arıtım tesislerinde birincil arıtmada, bazı ilaçlar adsorpsiyon ile uzaklaştırılabilirken, bazıları suda kalır, örneğin ibuprofen, naproksen, sülfametoksazol ve iyopromid. Sonraki biyolojik arıtmada ise, anti-enflamatuarların ve antibiyotiklerin sadece %30-75'i ortamdan giderilebilmektedir [81]. Endüstriyel atıksulardaki dirençli organik bileşikler zayıf biyolojik parçalanabilirlik indeksleri nedeniyle biyolojik arıtmaya karşı dirençlidir ve yüksek KOİ ve düşük BOİ değerlerine sahiptir [82]. Ayrıca, BOİ₅:KOİ oranlarında 0,4'ten büyük atıksu arıtımı için biyolojik yaklaşımlar yaygın olarak kullanılırken, çoğu endüstriyel atıksuyun atıksudaki inatçı kirleticilerin (BOİ₅:KOİ=0,2) varlığı nedeniyle yetersiz olduğu bulunmuştur [83]. Bu doğrultuda, endüstriyel bazlı atıksular genellikle biyolojik arıtma tesisleri tarafından, adsorbanlar veya geleneksel kimyasal işlemler (klorlama, ozonlama veya permanganat oksidasyonu) kullanılarak etkili bir şekilde arıtılabilir. Bununla birlikte, bu prosedürler bile bazen kirleticileri yasaların gerektirdiği veya atıksuyun sonraki kullanımı için gerekli olan seviyelere indirgeyememiştir [66].

Kimyasal oksidasyon, atıksuyun oksitleyici maddeler kullanılarak arıtıldığı bir yöntemdir. Genel olarak, klor, hidrojen peroksit, ozon veya potasyum permanganat gibi kimyasal maddelerin kullanıldığı kimyasal oksidasyon ve UV destekli oksidasyon, atıksuların, özellikle de birincil arıtmadan (sedimentasyon) elde edilen

suların arıtılması için kullanılır. Az miktarda kimyasal kullanımı ile kısa sürede renk giderimde ve ilaç içerikli atıksuların arıtımında etkili olduğu için yaygın kullanılan yöntemler arasındadırlar. Bu proses ile organik maddeler kısmen veya tamamen okside edilerek, karmaşık moleküller teorik olarak karbondioksit ve suya indirgenebilir. Bununla birlikte, pH ve katalizörlerin oksidasyon işleminde önemli bir rol oynamaktadır [69], [82]. Klor, kullanılan güçlü bir oksitleyici ajandır ve kalsiyum hipoklorit ve sodyum hipoklorit olarak da uygulanabilir. Klor organik bileşiklere karşı oldukça seçicidir ve reaktivitesi genellikle belirli bölgelerle sınırlıdır (amin ve indirgenmiş kükürt fonksiyonel grupları veya aktif aromatik sistemler gibi). Klorlama işlemleri sırasında, organik kirletici yapısında küçük değişiklikler beklenir [84]. Hidrojen peroksit ve ozon da atıksulardaki organik kirleticilerin gideriminde kullanılan diğer kimyasallardır [85], [86]. Ancak, bu proseste ortamın pH değeri (H_2O_2 için pH:2-4, ozon için pH>10) önemlidir ve oksidanların zayıf stabilitesi depolanmalarını ve taşınmalarını kısıtlayan bir durumdur [87].

Endüstriyel atıksuların arıtımı için çeşitli fiziko-kimyasal, biyolojik ve kimyasal oksidasyon yöntemleri ile önemli miktarda çalışma bildirilmiş olmasına rağmen proses sürelerinin uzunluğu, arıtım sistemleri için geniş alan gereksinimi, pH'a duyarlı olmaları ve biyolojik olarak parçalanamayan toksik kirleticilere karşı etkisiz olmaları gibi bazı sınırlamalar mevcuttur. Bu sebeple, yüksek konsantrasyonda kirletici içeren endüstriyel atıksuların arıtımında başarıları düşüktür [88]. İleri oksidasyon prosesleri (İOP'ler), organik kirleticilerin giderimi için en etkili yöntemlerden biri olarak kabul edilmektedir. Bu prosesler esas olarak, yüksek reaksiyon hızlarında (genellikle $10^8 - 10^{11} M^{-1}s^{-1}$ arasında) organik kirleticiler ile yüksek oksidasyon potansiyeline sahip hidroksil radikallerinin ($\bullet OH$) reaksiyonuna dayanmaktadır. Bu nedenle bu prosesler birçok dirençli organik kirleticinin oksidasyonu için oldukça etkilidir [89]. Ancak, bu prosesler çok etkili olmalarına rağmen çok pahalı oldukları için ticari olarak ilgi görmemektedir. Fenton/elektro-Fenton prosesleri ($Fe^{+2}+H_2O_2$), biyolojik arıtım ile giderilemeyen dirençli ve biyokütlede toksik etki yaratan atıksuların (kimyasal, ilaç, tekstil, kağıt hamuru, kozmetik atıksuları vb.) arıtımı için uygun bir yöntemdir [90]–[92]. Ancak, yüksek miktarlarda çamur oluşumu ve bu çamurun bertarafı için ayrı bir prosese ihtiyaç duyulması bu yöntemin en büyük dezavantajıdır. Fenton prosesinin ışık kaynağı (UV-A, solar vb.) ile desteklenmesiyle geliştirilen foto-Fenton prosesi ile boyar madde ve antibiyotik giderim verimleri ile birlikte mineralizasyonun da oldukça

arttığı, hatta antibiyotiklerin (amoksisilin, ampisilin, kloksasilin) % 100'ü 2 dakika gibi kısa bir sürede giderildiği görülmüştür [93], [94]. Homojen veya heterojen katalizör ve ışık kaynağı altında yürütülen fotokatalitik oksidasyon prosesleri de organik kirleticilerin parçalanmasında ve mineralizasyonunda oldukça etkilidir. Prosesi hızlandırmak ve arıtım verimini arttırmak adına ortama H₂O₂, ozon, klor ve bileşikler gibi oksitleyici maddeler eklenmektedir. Ancak, bu prosesin dezavantajı yan ürün oluşturma potansiyelinin olmasıdır [95].

Önceleri sanayi kuruluşlarının hedefi düşük maliyete yüksek kaliteli ürün elde edebilmek iken şimdilerde su ve kimyasal tüketim miktarını minimize ederek oluşacak olan atıksuyun azaltılması ve tekrar kullanılabilecek seviyelere kadar arıtılmasıdır. Bu yönde bilimsel çalışmalar yapılıyor olsa da birçok sektör atıksularını ya doğrudan / ön arıtım sonrası alıcı ortama deşarj etmekte ya da bulundukları bölgedeki arıtım tesislerine göndermektedir. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'ne göre ilaç üretiminin de içinde yer aldığı Kimya Sanayii atıksularının alıcı ortama deşarj kriterleri Tablo 2.7'de verilmiştir [96].

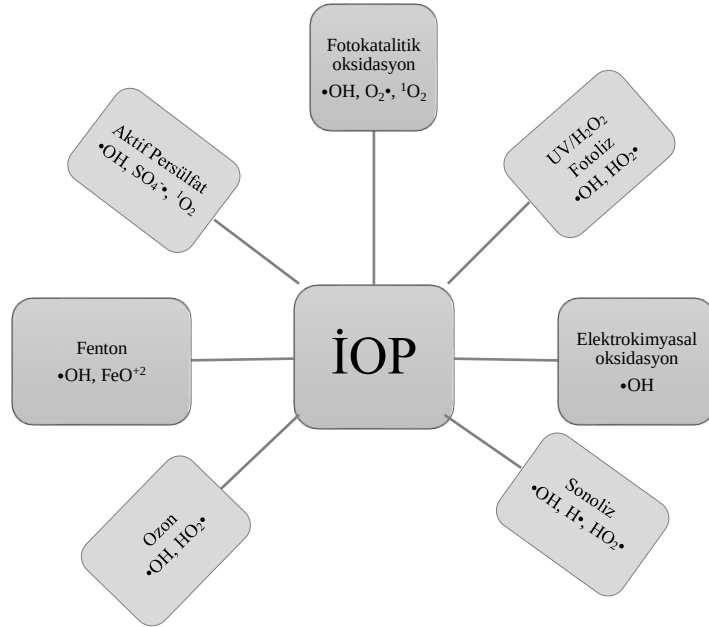
Tablo 2.7: Su kalitesi kontrol yönetmeliği kimya endüstrisi deşarj standartları (ilaç üretimi ve benzerleri).

Parametre	Kompozit Numune (2 saatlik)	Kompozit Numune (24 saatlik)
pH	6 - 9	6 - 9
KOİ	150	-
Balık Biyodeneyi (ZSF)	6	-

İSKİ (İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi), ilaç üretimi sonrası oluşan atıksuların kanala deşarj için uyguladığı standartta KOİ değerinin 600 mg/L, AKM değerinin 250 mg/L ve yağ-gres değerinin ise 50 mg/L olmasının yeterli olduğunu ifade etmektedir [97]. İSU (Kocaeli Su ve Kanalizasyon İdaresi Genel Müdürlüğü) ise endüstriyel atıksuların deşarj standartlarını 800 mg/L KOİ, 350 mg/L AKM ve 50 mg/L yağ-gres olacak şekilde belirlemiştir [98]. Ülkemizde SKKY'ne göre renk, atıksuyun alıcı ortama deşarjında sınırlayıcı bir parametre değilken, Avrupa ülkelerinde endüstriyel atıksular için renk parametresi sınır değeri EN ISO 7887'de verilmektedir [99].

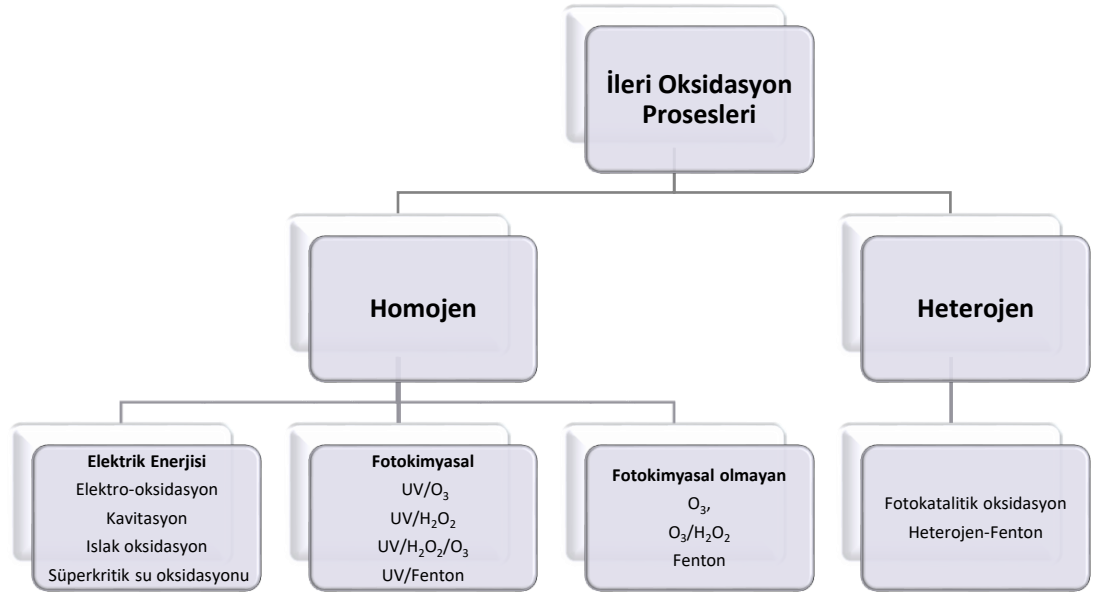
3. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ

İleri oksidasyon prosesleri (İOP), yüksek oksidasyon kapasitesine sahip hidroksil iyonları gibi reaktif oksijen türlerinin oluşturulması ve organik kirleticilerin yüksek reaksiyon hızlarında parçalanması prensibine dayanmaktadır [100]. Reaktif türler, yüksek redoks potansiyeline sahip serbest radikallerdir, yani kendini indirgeyerek diğer molekülleri kolayca okside edebilir. Bu radikaller gelişmiş oksidasyon sürecini başlatmanın anahtarıdır [101], [102]. Eşleşmemiş elektronlara sahip, yüksek reaktivite gösteren hidroksil radikalleri ($\bullet\text{OH}$), seçici değildir ve atıksularda bulunan tüm organik kirleticilerin parçalanmasında yüksek termodinamik oksidasyon potansiyeline ve kinetik hıza sahiptir. Genellikle reaksiyon kinetiği, okside edilen türlerin ve hidroksil radikallerin konsantrasyonuna (10^{-10} - 10^{-12} mol.L⁻¹) bağlı olarak birinci derecedendir. $\bullet\text{OH}$ geleneksel kimyasal yöntemlerde kullanılan kimyasallardan çok daha güçlü bir oksidandır [103]. $\bullet\text{OH}$ 'ne ek olarak, $\text{SO}_4^{\bullet-}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$, $^1\text{O}_2$ ve $\text{HO}_2^{\bullet}$ gibi diğer reaktif oksijen türleri (ROT) de organik kirleticileri parçalama yeteneğine sahiptir. Her İOP'de yer alan farklı İOP türleri ve ROT'leri Şekil 3.1'de verilmiştir [88].



Şekil 3.1: İleri oksidasyon prosesleri ve reaktif oksijen türleri.

Son yıllarda atıksu arıtma teknolojilerinin araştırılması ve geliştirilmesinde İOP'leri daha fazla dikkat çekmeye başlamıştır. Bu prosesler (örneğin; fotokatalitik oksidasyon, Fenton, kavitasyon, ozonlama), karmaşık, inatçı, toksik organik kirleticilerin uzaklaştırılması veya ekotoksik, risk oluşturmeyen kendiliğinden veya konvansiyonel arıtım yöntemleri ile parçalanabilen formlara dönüştürülmesinde başarıyla uygulanmaktadır [101], [104]. Birçok bilimsel çalışmada, organik bileşiklerin •OH radikalının reaksiyon mekanizmaları temelinde İOP tarafından parçalandığı görülmüştür [105]–[108]. •OH, ozon ve hidrojen peroksitten çok daha hızlı reaksiyona girerek arıtma süresini ve sistem boyutunu büyük ölçüde azaltırken arıtma verimini yükseltir. Bununla birlikte, çeşitli İOP'nde •OH radikalının oluşum mekanizmalarını özetleyen çok az araştırma yapılmıştır. •OH radikali ile oksidasyon prensibine dayanan İOP'leri, homojen ve heterojen prosesler olmak üzere 2 sınıfa ayrılmaktadır ve Şekil 3.2'de verilmiştir [109].



Şekil 3.2: İleri oksidasyon proseslerinin sınıflandırması.

O₃, O₃/H₂O₂, H₂O₂/UV, O₃/UV, O₃/H₂O₂/UV, Fenton, foto-Fenton, sonokimyasal oksidasyon (Ultrasound/H₂O₂, Ultrasound/O₃ vb), fotokatalitik oksidasyon prosesi gibi kombine ileri oksidasyon proseslerinin yüksek oksidasyon kapasitesine sahip radikal üretimi yapan proseslerdir. Dirençli organik kirleticileri içeren endüstriyel atıksuların arıtımında tercih edilen İOP'leri arasında, O₃/H₂O₂, H₂O₂/UV, O₃/UV,

Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$), fotokatalitik oksidasyon (UV/TiO_2), elektro-oksidasyon, ve süperkritik su oksidasyonunu gelmektedir [62].

İOP'lerinin en önemli avantajları, güçlü radikal oluşumuna dayalı bir yöntem olması sebebiyle arıtım sürelerinin kısa olması, toksik ve kalıcı özellikteki organik maddeleri zararsız son ürünlere dönüştürmesi hatta CO_2 ve H_2O 'ya kadar mineralize etmesi, proses sonrası çamur/gaz emisyonu oluşturmamasıdır. İOP'lerinin dezavantajları arasında, oksidanın seçici olmayışı sebebiyle $\bullet\text{OH}$ radikallerinin organik madde ayrımı yapmadan oksidasyon reaksiyonuna girerek hedeflenen kirleticiler ile birlikte hedeflenmeyen diğer organiklerin de oksitlenmesine neden olmaktadır. Ayrıca, proses sırasında pH, sıcaklık, bulanıklık gibi parametrelerin kontrolü sağlanmalıdır. İOP'leri atıksuyun KOİ değerinin 1000 mg/L konsantrasyonun altında olması durumunda daha etkin olabilmesi de dezavantaj olarak karşımıza çıkmaktadır. Işık kaynağı ile gerçekleştirilen İOP'lerinin en önemli sorunlarından biri de yüksek işletme maliyetinin (elektrik enerjisi, UV lambaların değişim masrafı) olmasıdır [62], [110], [111].

Endüstriyel atıksular alanında ortaya çıkan, giderek karmaşıklaşan sorunlarla başarılı bir şekilde başa çıkmak için uygun maliyetli teknik çözümlerin geliştirilmeye başlanmış ve İOP'ler ile dirençli organik kirleticilerin uzaklaştırılması veya parçalanması sağlanmıştır. İOP'leri, çeşitli endüstriyel atıksuların arıtımında ve atıksuların yeniden kullanımında, içme suyu dezenfeksiyonunda, mikroorganizmaların gideriminde, yüzeysel ve yeraltı suların arıtımında, pestisitler, endokrin bozucu kimyasallar, biyotoksinler ve farmasötikler gibi mikrokirleticilerin, biyolojik olarak parçalanamayan dirençli organik bileşiklerin oksidasyonunda veya mineralizasyonunda, ultra saflıkta su üretiminde, evsel/endüstriyel çamurların minimizasyonunda ve sızıntı suyu arıtımı uygulanabilmektedir [111].

3.1. Fenton Prosesi

İngiliz kimyager Henry John Horstman Fenton tarafından 1894 yılında bulunan Fenton metodunun kabul görmüş genel mekanizması, asidik ortamda (pH değeri 2-5 arasında) hidrojen peroksit (H_2O_2) ve demir (II) tuzunun dekompozisyonu ile $\bullet\text{OH}$ radikallerinin üretilmesi prensibine dayanmaktadır [89], [112]–[115]. $\bullet\text{OH}$ radikali, yüksek oksidasyon potansiyeline (2,80 V) sahiptir ve Cl_2 , O_2 , O_3 , H_2O_2 veya KMnO_4 gibi diğer

geleneksel oksidanlarla karşılaştırıldığında yüksek reaksiyon hızları sergiler. Böylece, çoğu organik ve inorganik çözünen bileşen ile hızla reaksiyona girer [91].

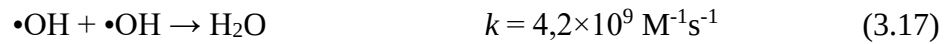
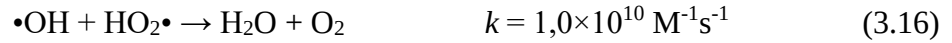
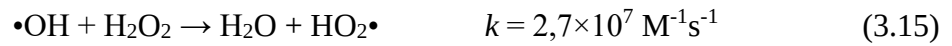
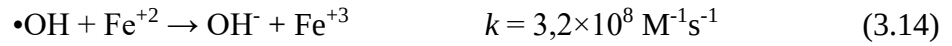
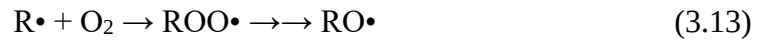
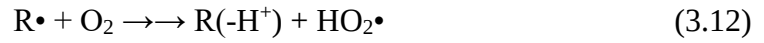
Fe^{+3} iyonlarının H_2O_2 ile reaksiyonu ise Fenton benzeri proses olarak isimlendirilir ve bu reaksiyonda Fe^{+3} iyonları Fe^{+2} iyonlarına indirgenir. Fenton ve Fenton benzeri birçok kompleks zincirleme reaksiyonu içeren mekanizma Walling (1975) tarafından aşağıdaki gibi açıklanmıştır [112], [116]–[118]. Eşitlik 3.1’de gösterildiği gibi Fenton prosesinde Fe^{+2} iyonu doğrudan H_2O_2 ile reaksiyona girerek $\bullet\text{OH}$ oluştururken, Eşitlik 3.2, 3.5 ve 3.6’da Fe^{+3} iyonlarının H_2O_2 , $\text{HO}_2\bullet$, organik radikal $\text{R}\bullet$ ve $\text{O}_2^{\bullet-}$ ile reaksiyonu sonucu Fe^{+2} iyonları oluşmaktadır [112], [118]. Ayrıca, Fe^{+3} iyonunun H_2O_2 ile çift yönlü denge reaksiyonu (Eşitlik 3.3) sonucu oluşan Fe(III)-perokso komplekslerinin dekompozisyonu sonucu da Fe^{+2} iyonu oluşmaktadır [113], [118].



$\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2$ prosesi aynı reaksiyonlara kaynak oluştursa bile $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ prosesinin reaksiyon hızı çok daha yüksektir. Buna bağlı olarak, kısa reaksiyon sürelerinde oluşan radikal miktarının fazla olması, organik maddelerin giderim verimini de arttırmaktadır.

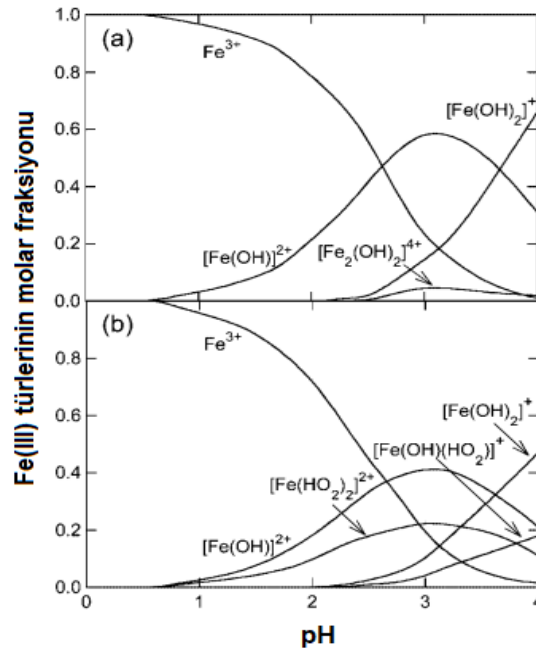
Organik kirleticilerin (RH) $\bullet\text{OH}$ radikalleri ile parçalanması, H'nin C-H, N-H veya O-H bağlarından soyutlanarak (Eşitlik 3.8) ve organik kirleticilerin iyonlaşma potansiyeline bağlı olarak C=C bağlarına veya aromatik halkalara eklenmesiyle gerçekleşmektedir. Üretilen ara organik radikaller ($\text{R}\bullet$), Fe^{+3} ve H_2O_2 ile reaksiyona girerek daha fazla oksitlenme kapasitesine sahip R^+ ve ROH 'a dönüşmektedir. (Eşitlik 3.6, 3.9 ve 3.11) [91], [118], [119]. Oksijen varlığında, $\text{R}\bullet$ radikalleri, O_2 ile reaksiyona girerek $\text{HO}_2\bullet$ radikali (Eşitlik 3.12), peroksil radikaller ($\text{ROO}\bullet$) veya oksil radikaller ($\text{RO}\bullet$), Eşitlik 3.13'te oluşabilir ve sonuç olarak da CO_2 , H_2O ve organik asitlere

parçalanabilir [117]. Bununla birlikte, Eşitlik 3.14-3.17’de görüldüğü gibi, oksidasyon sürecini olumsuz yönde etkileyebilecek bir dizi rekabetçi reaksiyon da meydana gelebilir. Bunlar arasında, Eşitlik 3.14 ve 3.15’de görüldüğü üzere Fenton reaktifleri (Fe^{+2} , H_2O_2) tarafından $\bullet\text{OH}$ radikalinin tüketildiği başlıca ara reaksiyonlardır [89], [119]. Eşitlik 3.16 ve 3.17’de hız sabitlerinin yüksek olmasına rağmen, çözelti içerisindeki radikal türlerinin ($\text{HO}_2\bullet$, $\text{O}_2\bullet^-$) konsantrasyonlarının düşük olması sebebiyle gerçekleşme ihtimali düşüktür [119].



Fenton reaksiyonunun verimliliği, sıcaklık, pH, H_2O_2 ve katalizör konsantrasyonları gibi çeşitli faktörlerin bir fonksiyonudur ve bu da proses boyunca Fe^{+3} ’ten üretilen Fe^{+2} ’nin rejenerasyon kabiliyetini kontrol eder. Demir türlerinin katalitik aktivitesi esas olarak çözelti pH’sı tarafından belirlenir [120]. pH 2,8’de, reaksiyon ortamında mevcut olan Fe^{+2} konsantrasyonu maksimumdandır, bu da Fenton reaksiyon veriminin en yüksek değere ulaşmasını sağlar. Buna karşılık Fe^{+2} iyonları pH 4’ten daha yüksek olduğunda kararlı değildir ve bu iyonlar, kolayca demir hidroksit kompleksleri oluşturma eğilimine sahip olan Fe^{+3} iyonlarına dönüşür. Ayrıca, pH > 5,0 olması durumunda Fe (III) türleri, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ olarak çökelmeye başlar, böylece çözeltideki Fe(II) miktarını azaltır ve H_2O_2 ’i O_2 ve H_2O ’ya dönüştürür. Bunun yanında H_2O_2 bazik ortamda kararsızdır ve oksijen varlığında parçalanabilir ve oksidasyon yeteneğini

kaybedebilir. Bu yüzden H_2O_2 ve demir iyonlarının etkili bir redoks sistemi oluşturması zor olur [121]. Fenton prosesinde 0,1 M iyonik kuvvette, pH 4'e kadar olan 1 mM Fe (III) 'ün türleri H_2O_2 'nin yokluğunda ve varlığında olacak şekilde sırasıyla şekil 3.3a ve 3.3b'de gösterilmiştir. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ veya basitçe Fe^{+3} , her iki durumda da pH 0'daki tek türdür, ancak pratik olarak pH 4'te kaybolur. Ancak, ilk durumda $[\text{Fe}(\text{OH})]^{+2}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ ve $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{+4}$ gibi hidroksi komplekslerine ve hatta ikincisinde de $[\text{Fe}(\text{HO}_2)_2]^+$ ve $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+$ gibi hidroperoksi komplekslerine döneşebilir. Fenton prosesinde sıcaklık da çok önemli bir parametredir ve sıcaklık arttığında, reaksiyonların kinetiği artar. Sıcaklık 20°C 'nin altına düştüğünde giderim veriminde ciddi bir düşüş görölmektedir. Bununla birlikte, sıcaklık 40°C 'nin üzerine çıktığında H_2O_2 büyük ölçüde O_2 ve H_2O 'ya döneşür. Fenton prosesinde en uygun sıcaklık aralığı 20°C - 40°C 'dir [122]. Fenton prosesinde reaktiflerin eylemleri birbiri ile bağlantılıdır ve bu yüzden deneylerde her iki reaktifin konsantrasyonunu bağımsız olarak değerlendirmek yerine, $[\text{Fe}^{+2}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ oranının optimizasyonu dikkate alınır [119].



şekil 3.3: Fenton prosesinde a) H_2O_2 'nin yokluğunda ve b) H_2O_2 'in varlığında. Fe(III)'ün türleri.

Fenton prosesi ile çeşitli endüstrilere ait atıksuların arıtımının [101] yanı sıra petrol ürünleri ile kirlenmiş toprağın iyileştirilmesinde [123], tekstil endüstrisi çıkış sularından renk gideriminde [124], [125], 2,4,6-trinitrotoluen [126], klorobenzen

[127], tetrakloroetilen [128], klorofenoller [129] gibi organik maddelerin giderimine ilişkin çeşitli çalışmalara rastlamak mümkündür. Bilindiği üzere, Fenton prosesinde, demir iyonlarının artması ile dirençli organiklerin parçalanma oranı o derece artmaktadır [130]. Ancak, artan demir iyonu demir tuzu oluşumunu arttırdığı gibi pH değerinin artması ile $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çamur oluşumunu da arttırmaktadır [101].

Liu vd. (2007) yapmış oldukları çalışmada boyar maddelerin Fenton prosesi ile giderimini incelemişler ve iki farklı yapıda (direkt mavi FBL ve asidik turuncu S-RL) boya için %92 toplam organik karbon (TOK) giderim verimine karşın, giderilen 1 mg TOK başına sırasıyla yaklaşık 4,6 mg ve 3 mg çamur oluştuğunu gözlemlemişlerdir [131]. Başaran Dindaş vd. (2018) tarafından yürütülen çalışmada ise gıda endüstrisine ait atıksuyun arıtımına ilişkin uygulanmış olan kesikli elektro-Fenton (EF) prosesinde, akım 1 dakikalık sürelerle kesikli bir şekilde uygulandığında giderilen 1 mg TOK başına yaklaşık 2,3 mg çamur oluştuğu gözlenmiştir [132].

Fenton prosesinin atıksu arıtımında başlıca avantajları şunlardır [91], [117]:

- Mevcut tesislerde kolay uygulama sağlayan basit çalışma prensibi,
- kullanımı kolay kimyasallar,
- geniş sıcaklık aralığında çalışmaya olanak vermesi,
- oksidasyon ve koagülasyon proseslerinin birleşiminden oluşması ve sudaki oksijen konsantrasyonunu arttırması,
- toksik ve dayanıklı bileşiklerin giderilmesi ile biyolojik arıtılabilirliğin arttırılması,
- ekolojik olması ve
- enerji girişine gerek olmaması.

Bununla birlikte, Fenton prosesinin dezavantajları aşağıda vurgulanmıştır [133]:

- H_2O_2 'nin depolanması ve taşınması ile ilgili nispeten yüksek maliyeti ve riskleri,
- dekontaminasyondan önce atık suların pH 2,0-4,0 arasındaki değerlere asitleştirilmesi ve/veya bertaraf edilmeden önce arıtılmış çözeltilerin nötralize edilmesi için yüksek miktarda kimyasal madde harcanması,
- köpük kontrolü ihtiyacı,
- korozyon problem,

- arıtma sonunda uzaklaştırılması gereken demir çamurunun birikmesi, ve uzaklaştırma maliyeti,
- •OH radikali ile yok edilemeyen karboksilik asitlerle üretilen Fe(III) komplekslerinin genel mineralizasyonu engellemesidir.

Fenton prosesinde Fe^{+2} konsantrasyonuna bağlı olarak eklenen H_2O_2 miktarı, optimize edilerek en aza indirilebilir. Bunun dışında, zeolitler, alümina, demir modifiye edilmiş killer, mezogözenekli moleküler elekler, demir oksitler, iyon değişim reçineleri ve arıtılmış çözeltilerden kolayca ayrılabilen demir değişimli Nafion membranlar gibi demir içeren veya demir yüklenmiş heterojen katalizörler kullanılarak demir çamuru önlenabilir [117]. Fenton prosesinin dezavantajlarının üstesinden gelmek ve giderim verimliliğini artırmak için bir başka olasılık da, foto-Fenton, sono-Fenton ve elektro-Fenton prosesleri gibi hibrit süreçlerin kullanılmasıdır [89].

3.1.1. Elektro-Fenton (EF) Prosesi

Elektro-Fenton (EF) teknolojisi, proses boyunca Fenton reaktiflerinden (Fe^{+2} , H_2O_2) birini veya her ikisini de yerinde üretmek için kullanılan elektrokimyasal reaksiyonlara dayanmaktadır [92]. Üretilen reaktifler; hücre konfigürasyonuna, elektrotların doğasına, uygulanan akıma ve çözelti koşullarına bağlıdır [92], [117], [134]. Çoğu çalışma, Eşitlik 3.18’de ifade edildiği gibi, $E^0 = 0,695\text{V}/\text{SHE}$ ile doğrudan saf gaz veya kabarcıklı hava olarak enjekte edilen oksijen gazının iki elektronlu indirgenmesinden uygun bir katotta H_2O_2 ’nin sürekli elektrojenerasyonuna odaklanmaktadır [135], [136]. Asidik çözeltide üretilen H_2O_2 , Fe^{+2} veya demir katalizörleri ile reaksiyona girer, Fenton’un reaksiyonu ile •OH radikali üretir (102).



Demir iyonları, Eşitlik 3.19’da gösterildiği gibi $E^0 = 0,77\text{V}/\text{SHE}$ ile ferrik iyonlarının katodik olarak indirgenmesiyle elektrokimyasal olarak rejenere edilebilir. Bu durum da, Fenton reaksiyonunda (Eşitli 3.1) •OH radikali üretimini hızlandırırken, oluşan demir çamuru miktarını da en aza indirir [89], [92], [137].

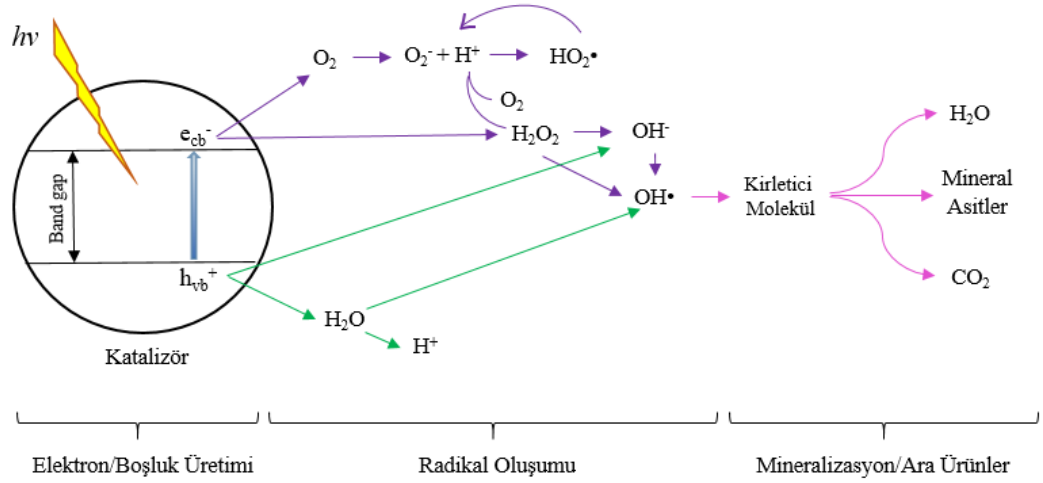


EF prosesinde H_2O_2 akım ile üretilirken, Fe^{+2} kaynağı olarak da FeO, manyetit (Fe_3O_4) ve hematit ($\alpha-Fe_2O_3$) gibi diğer mineral demir oksitler de kullanılmaktadır. Son zamanlarda, endüstriyel atıksuların arıtımında EF prosesleri ışık kaynağı ile desteklenmesi ile geliştirilen fotoelektro-Fenton prosesi kullanılmaktadır [92]. Çözelti, elektro-Fenton koşulları altında muamele edilir ve kirleticilerin mineralizasyon oranını hızlandırmak için elektroliz sırasında veya sonrasında UV veya görünür ışıkla proses desteklenir [138]. EF prosesi ultrasonlarla da birleştirilerek sonoelektro-Fenton prosesi geliştirilmiştir [119].

Organik kirleticilerin farklı elektrokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ile giderimi karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Esquivel ve ark. (2009), azo boya Orange II'nin Toplam Organik Karbon (TOK) giderimini araştırmıştır ve 60 dakikalık proses sonrası mineralizasyon kapsamı bakımından, elektro-Fenton fotokatalitik oksidasyon > elektro-Fenton > elektro-yardımlı fotokatalitik oksidasyon > anodik elektrooksidasyon şeklinde bir sıralama tespitinde bulunmuştur [139].

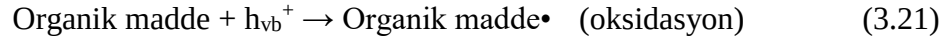
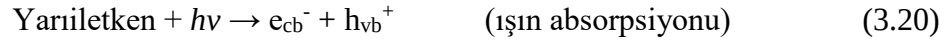
3.2. Fotokatalitik Oksidasyon Prosesi

Heterojen fotokatalitik Oksidasyon (PcO) prosesi, atıksudaki organik kirleticilerin giderilmesi için umut verici alternatif yöntemlerden biridir [140], [141]. PcO prosesi, yayılan bir foton (uygun dalga boyunda), bir katalizör yüzeyi (genellikle yarıiletken bir malzeme) ve güçlü bir oksitleyici ajan (çoğu durumda oksijen) varlığında sudaki organik kirleticilerin parçalanması ve giderimini sağlayan etkili bir ileri arıtım yöntemidir [89], [142]. Fotokatalitik proseste ortama ilave edilen yarıiletken katalizör çözünmez, süspanse halde dağılır. Heterojen fotokatalitik oksidasyon prosesi temel olarak; (i) ortamdaki organik kirleticilerin katalizör yüzeyine difüze olması ve katalizör üzerinde adsorplanması, (ii) katalizör yüzeyinde fotokimyasal oksidasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesi, (iii) reaksiyon sonrası ürünlerin katalizör yüzeyinden desorpsiyonu ve katalizör arayüzünden uzaklaşması şeklinde gerçekleşmektedir [143].



Şekil 3.4: Işık kaynağı altında yarıiletken fotokatalizör üzerinde gerçekleşen fotokatalitik oksidasyonun şematik diyagramı.

Bu proseste, anataz TiO_2 en yaygın kullanılan yarıiletken heterojen katalizördür ve UV ışığı (380 nm) altında yarıiletken fotokatalizöre etki eden fotoindüklenmiş süreç Şekil 3.4'te gösterilmiştir [142], [144], [145]. Fotokatalizör malzemeler elektronlarla dolu olan değerlik bandı (DB) ve boş enerji seviyelerini ihtiva eden iletim bandından (İB) meydana gelmektedir. Yarıiletken malzemelerde bu iki band arasındaki boşluk yalıtkan malzemelere göre daha küçüktür ve DB'dan İB'na elektron transferi için gerekli olan enerji (eşik enerjisi) 0 ile 4 eV arasındadır. Eğer eşik enerjisi 4 eV'dan yüksek ise malzeme yalıtkan olarak tanımlanmaktadır [146]. Işınlama enerjisi ($h\nu$) yarıiletkenin band aralığı enerjisiyle eşleştiğinde veya aştığında (anataz TiO_2 durumunda $E_g = 3,2$ eV), yarıiletkenin yapısındaki DB elektronları İB'na geçer ve DB'da elektron boşlukları veya delikleri (h_{vb}^+) oluşur (Eşitlik 3.20). DB oluşan boşluklar oksitleyici, İB'daki elektronlar (e_{cb}^-) ise indirgeyici olarak hareket etmektedir. Fotokatalizörde oluşan boşluklar (h_{vb}^+) yüksek oksitleme potansiyeline sahiptir ve Eşitlik 3.21'de görüldüğü üzere organik maddenin doğrudan oksidasyonunu gerçekleştirirler [89], [142], [145]. Bununla birlikte, hidroksil radikal oksidasyonu da, organik kirlotici yıkımı için ayrı bir mekanizmadır [147], [148]. $\bullet OH$ radikallerinin üretimi (Eşitlik 3.23-26), hem suyun bozunması ile hem de boşlukların (h_{vb}^+) OH^- ile reaksiyonu sonucu gerçekleştiği gibi hidrojen peroksitin yıkımı ile de kolayca oluşur [142], [145]. H_2O_2 'in İB'daki elektronlar (e_{cb}^-) ve ışınlama enerjisi ($h\nu$) ile reaksiyonu sonrası $\bullet OH$ radikallerinin üretimi gerçekleşmektedir.



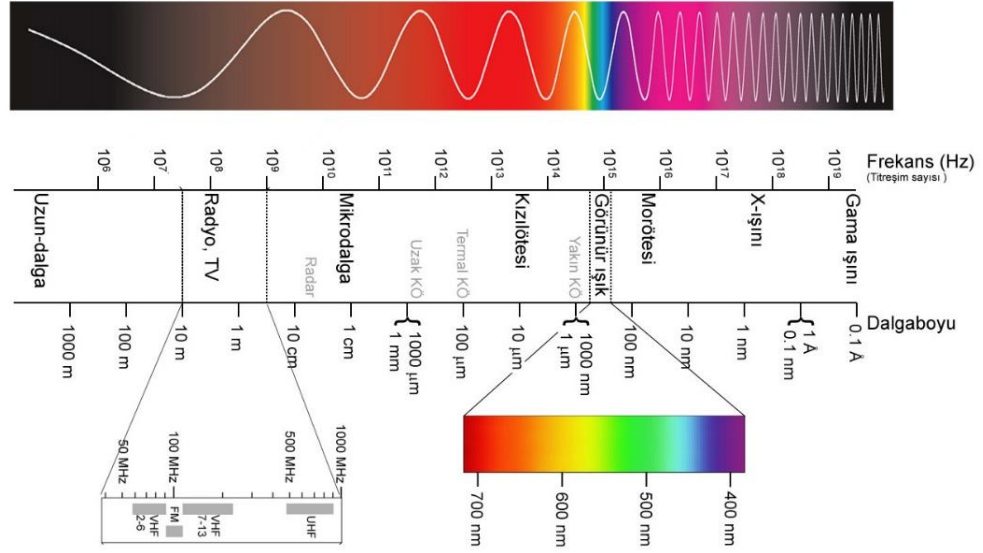
Havalandırılmış sistemlerde, elektronların O_2 'ni indirgeyerek süperoksit anyonu ($\text{O}_2^{\bullet-}$) oluşturdıkları reaksiyon (Eşitlik 3.27) oldukça önemlidir. $\text{O}_2^{\bullet-}$ radikali de ya hidrojen peroksiti (Eşitlik 3.28) ya da organik peroksitleri (Eşitlik 3.29) oluşturmaktadır. Oluşan H_2O_2 ise yine elektronlar ile reaksiyona girerek $\bullet\text{OH}$ radikallerini oluşturlar (Eşitlik 3.25). İB'daki elektronlar ile oluşturulan $\bullet\text{OH}$ radikallerinin miktarı DB'daki boşlukların oluşturduğu $\bullet\text{OH}$ miktardan az olsa da, oksijensiz ortamlarda oksidasyon veriminin düştüğü görülmüştür [149], [150].

PcO prosesinin gerçekleşebilmesi için gerekli olan temel iki parametreden birincisi ışık kaynağı diğeri de bu ışık ile radikal oluşturacak veya radikale dönüşecek yarıiletken maddedir.

3.2.1. Işık Kaynakları

Işık kaynağı fotonun, elektronlara veya atoma sağladığı fotoelektrik enerji ile $\bullet\text{OH}$ radikali oluşturmaktadır. Fotokimyasal proseslerde dalga boyu aralığı genellikle 100-1000 nm'dir [151]. Fotonların dalga boyu 1000 nm'den büyük ise, foton enerjisi absorplandığında kimyasal reaksiyona ve değişime sebep olamayacak kadar düşüktür. Ayrıca, fotonların dalga boyu 100 nm'den küçük olması durumunda ise foton enerjisi radyasyona ve iyonizasyona neden olacak kadar yüksek olur [152]. Fotokimyasal proseslerde ışık fotonlar halinde yayılır ve fotonların bir frekansı ve dalga boyu vardır [153]. Elektromanyetik dalgaların frekansa ve dalga boyuna göre sınırlandırılmasıyla elektromanyetik spektrum elde edilir. Elektromanyetik spektrumda soldan sağa gidildikçe frekans büyümekte ve dalga boyu küçülmektedir. Bir elektromanyetik spektrumun en uzun dalga boyundan en kısa dalga boyuna kadar

sıralanması; radyo dalgaları, mikrodalga, kızılötesi (Infrared), görünür bölge (visible), ultraviyole (morötesi), X-ışınları ve Gamma ışınları biçiminde olur (Şekil 3.5) [152].



Şekil 3.5: Elektromanyetik spektrum.

Fotokimyasal proseslerde genellikle, elektromanyetik spektrumda X ışınları ile görünür ışınlar arasında yer alan, ultraviyole (UV) ışık kaynağı kullanılmaktadır. Uluslararası Aydınlatma Komisyonu'na (The International Commission on Illumination – CIE) göre UV ışınlarının dalga boyu dağılımı; UVA (315-400 nm), UVB (280-315 nm) ve UVC (200-280 nm) olmak üzere üç bölüme ayrılmaktadır [152]. Güneş ışınlarının UVA kısmı, uzun dalga boylu ışık veya siyah ışık diye de adlandırılmakta ve yüksek oranda yeryüzüne ulaşmaktadır. Büyük oranda stratosferde ozon tabakası tarafından tutulan UVB ışınları, orta dalga boylu ışık olarak da adlandırılmaktadır ve canlılar için tehlikelidir. UVC ışınları ise, UV ışınları içerisinde enerjisi en yüksek ancak dalga boyu en kısa olan ışınlardır. Güneş ışınlarının UVC kısmı, ozon tabakası ve/veya atmosferdeki diğer gazlar tarafından tutulmaktadır. Tıpkı UVB ışınları gibi UVC ışınları da canlılar için tehlikelidir.

PcO prosesinde ışık kaynağı olarak daha çok UVA kullanılmaktadır. Ancak, UVA spektral dağılım bakımından Güneş ışınlarının sadece % 4'lük kısmını oluşturmaktadır [154]. Bu sebeple, UVA lambalarının etkisi gün ışığından daha düşük olmaktadır. Güneş ışığı, 310-410 nm dalga boyu aralığında ortalama 2,3 mW/cm² şiddetinde ışık

verirken, 30 cm boyundaki 40 Watt'lık bir UVA floresan lambanın verdiği ışık şiddeti ortalama $0,03 \text{ mW/cm}^2$ 'dir [155].

Fotokimyasal reaksiyonların verimi, ışık kaynaklarının çözeltiye sağladıkları ışık dozuna yani ışın yoğunluğuna (W/m^2) ve temas süresine göre değişmektedir. Işın yoğunluğunu etkileyen parametreler; kullanılan lamba tipi, proses şartları, cam/kuvars reaktör yüzeyinin temiz olması, suyun sıcaklığı ve karakteristiğidir (renk, bulanıklık, çözünmüş maddeler vb.). Temas süresini etkileyen faktörler ise reaktör hacmi, suyun debisi ve suyun akım şeklidir (laminer/türbülans). Temas süresi arttıkça ışınların etkinliği artar ve verim artar [156]. Aynı zamanda, ışınların çözelti içerisinde homojen bir şekilde dağılması da önemli bir faktördür.

3.2.2. Yarıiletken Katalizörler

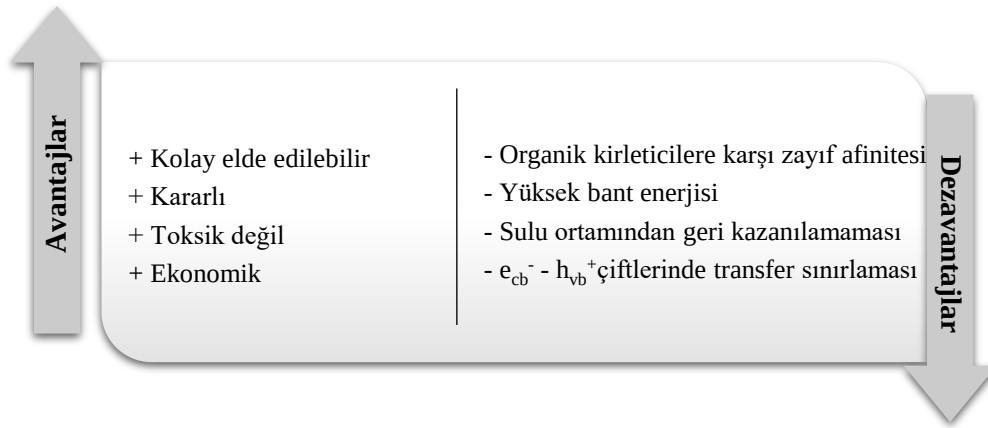
Fotokatalitik oksidasyon prosesinin verimini etkileyen en önemli parametrelerden biri de eşik enerjisidir. Bu sebeple, kullanılacak yarıiletken katalizör ile ışık kaynağının uyumlu olması istenir. Fotokatalitik oksidasyon prosesinde, oksidasyon tepkimelerinin gerçekleşebilmesi için fotokatalizörlerin değerlik bandı oksidasyon potansiyelinin, yükseltgenecek olan maddenin oksidasyon potansiyelinden yüksek olması gerekir. Tablo 3.1'de fotokatalitik reaksiyonlarda kullanılan yarıiletken katalizör maddelerin DB, İB ve eşik enerjileri ile birlikte ilgili katalizörleri aktive etmek için gereken radyasyonun dalga boyları belirtilmiştir [149].

Tablo 3.1: Sulu çözeltideki yarıiletken fotokatalizörlerin band pozisyonları (pH: 1).

Yarıiletken	Değerlik Bandı	İletim Bandı	Eşik Enerjisi (eV)	Dalga Boyu (nm)
TiO ₂	+3,1	- 0,1	3,2	380
ZnO	+3	-0,2	3,2	390
SnO ₂	+4,1	+0,3	3,8	318
ZnS	+1,4	-2,3	3,7	336
WO ₃	+3	+0,2	2,8	443
CdS	+2,1	-0,4	2,5	497

Yarıiletken fotokatalizörlere ait bu veriler ışığında, uygun eşik enerjisine sahip olan TiO₂, ZnO, ZnS, CdS maddeleri fotokatalitik reaksiyon çalışmalarında sıklıkla kullanılmaktadır [157]–[159].

Bu yarıiletken katalizörler arasında yüksek eşik enerji seviyeleri (3,2 eV) ile yüksek fotoaktiviteye sahip olan TiO_2 (anataz) ve ZnO , kolay elde edilebilir olmaları, kararlı yapıları, toksik olmamaları ve ekonomik olmaları gibi nedenlerle fotokatalitik oksidasyon proseslerinde tercih edilmektedirler [160], [161]. Ancak, TiO_2 kullanılarak atıksulardaki organik kirleticilerin giderimi ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde, TiO_2 fotokatalizörünün kullanımına ilişkin sınırlamalar olduğu görülmüş ve bunlar Şekil 3.6’da özetlenmiştir.



Şekil 3.6: TiO_2 bazlı fotokatalizörlerin atıksudaki organik bileşikler üzerindeki sınırlamaları.

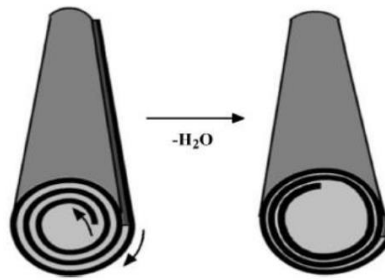
(i) Fotokatalizörün organik kirleticilere (yani hidrofobik organik kirleticilere) karşı zayıf afinitesi, TiO_2 yüzeyine organik kirleticilerin düşük adsorpsiyonu ve yavaş fotokatalitik bozunma oranlarına sebep olmaktadır. (ii) Fotokatalitik bozunma sırasında, nanoboyutlu TiO_2 parçacığının kararsızlığı nedeniyle katalizörde kümelenme gözlemlenebilir, bu da katalizörün ışık ile etkileşimini engeller ve sonuç olarak da TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesini engelleyebilir. (iii) TiO_2 'in ışık ile etkileşimi sonrası electron-boşluk çiftinin rekombinasyon hızının yüksek olması ve fotokatalitik reaksiyon sırasında düşük kuantum verimi görülebilir. (iv) Atıksulardan organik kirleticilerin giderimi için, üstesinden gelinmesi gereken bir diğer önemli zorluk da, nano boyutlu TiO_2 parçacıklarını arıtılmış sudan verimli ve güvenli bir şekilde geri kazanılmasıdır. Bunun için de ayrı bir proses gerekmektedir. (v) TiO_2 fotokatalizörünün yüksek bant enerjisine sahiptir ve yalnızca güneş ışığı ışınlama spektrumunun sadece % 4'ünü temsil eden 387 nm'den daha kısa UV dalga boylarını emebilir [154], [162], [163].

Bu sınırlamaların üstesinden gelmek için, TiO_2 parçacık boyutunun, katkı maddesinin ve konsantrasyonunun, görünür ışığa dalga boyunu kullanmak ve organik bileşiklere

afiniteyi arttırmak için modifiye edilmesi gerekir. Ayrıca, TiO_2 nanopartiküllerinin yüksek ayırma kapasitesine sahip uygun substratların etkili bir şekilde geri kazanılması ve yenilenmesi gerekir. Tüm bu modifikasyonların yanında, fotokataliz ortamı veya ışık yoğunluğu, kalsinasyon sıcaklığı, pH ve katkı maddeleri gibi diğer faktörlerin de fotokataliz optimizasyonu için değerlendirilmesi gerekmektedir. Bu doğrultuda, akademik Ar-Ge çalışmalarında hem etkili, hem ekonomik, hem de geri dönüşüme uygun katalizörlerin geliştirilmesine ve fotokatalitik uygulamalarına yer verilmektedir. Yapılan çalışmalarda, çeşitli metaller/bileşiklerle modifiye edilmiş doğal kil mineralleri de, atıksulardaki organik kirleticilerin parçalanmasında heterojen katalizörler olarak yaygın bir şekilde kullanıldığı görülmektedir. Örneğin, RO16 boyar maddesinin gideriminde demir değişimli zeolite [164], Kongo kırmızısının (CR) fotokatalitik oksidasyonunda $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO/Bentonit}$ kil kompozit katalizörü [165], Rodamin-B boyar maddesi, tetrasiklin ve parasetamol antibiyotiklerinin gideriminde Hallosit Nanotüp (HNT) ve sepiolit- TiO_2 nanokompozitleri [166], tetrasiklin maddesinin fotokimyasal olarak parçalanması için CdS/HNT nanopartikülleri kullanılmıştır [167]. Bununla birlikte, fotokatalitik süreçler, doğal ışık kaynaklarını kullanarak enerji verimliliğinin sağlanamaması ve yenilikçi katalizörlerin geliştirilmesinde ek kimyasalların kullanılması gibi yaygın sorunlarla karşı karşıyadır. Fotokatalitik oksidasyon prosesler ile atıksuyun arıtılması ve tekrar kullanımı için yenilikçi ve çevre dostu çözümlerin geliştirilmesi gereklidir. Son zamanlarda yapılan çalışmalar, katalizörlere metal iyonların, yarı iletken oksitlerin ve metal olmayan atomların (N, S, I, C) yüklenmesiyle, absorpsiyon spektrumunu görünür ışığa genişletmeye, electron-boşluk çiftlerinin rekombinasyon hızını yavaşlatmaya ve ara yüzey yükü transfer verimliliğini ve fotokatalizörlerin etkinliğini artırmaya odaklanmıştır [168], [169]. Geliştirilen bu katalizörler ile görünür ışık/güneş ışığı aydınlatması altında fotokatalitik verimlilik oldukça artırılabilir ve böylece elektrik gücü ve işletme maliyetleri de önemli ölçüde azaltılabilir.

4. HALLOSİT NANOTÜP (HNT)

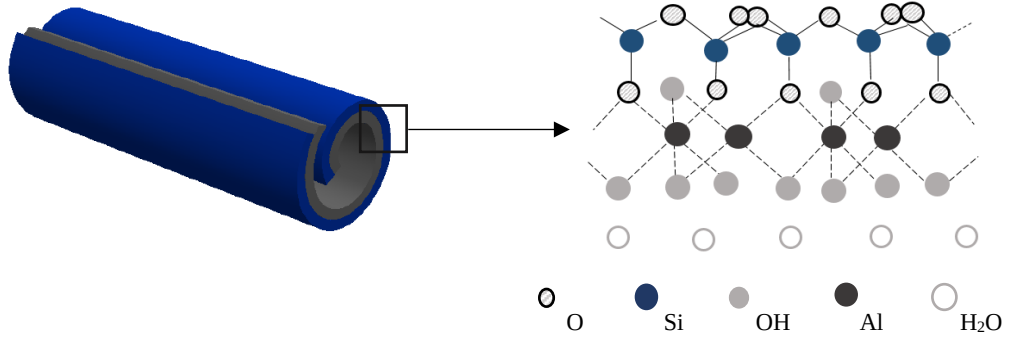
İlk olarak Berthier (1826) tarafından kaolin grubunun dioktahedral 1:1 kil minerali olarak tanımlanan Hallosit Nanotüp (HNT); Al, Si, H ve O atomlarından oluşan, kimyasal formülü $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ olan, yapısında yaklaşık % 40 Al_2O_3 bulunan, çift katmanlı nanotübüler yapıya sahiptir [170]. HNT, kimyasal formülü bakımından doğal bir alüminosilikat kil olan kaolinite benzemektedir. Topraklarda bulunan bir dioktahedral kil mineralidir. Çeşitli magmatik ve magmatik olmayan kayaçların ayrışmasıyla oluşur ve bu nedenle esas olarak ıslak tropikal ve subtropikal bölgelerde ve yıpranmış kayalarda bulunabilir. Tabii ki, her tortu farklı saflık dereceleri, karakteristik boyutlar ve hidrasyon durumları ile karakterize edilir [171]. HNT minerali, delikli tüp morfolojisi bakımından karbon nanotüpleri anımsatmaktadır ancak tabakalı, silika kimyasal yapısına sahip jeolojik yapılardır. Silika tetrahedronlarının (SiO_4) tepeleri ile alümina tabakasındaki oktahedronların (AlO_6) bir yüzeyindeki köşelerden bazılarının oksijen köprüleri ile birbirine bağlanmasından kaolinit mineralinin birim katmanı oluşmaktadır. Kaolinit katmanları arasına su moleküllerinin girmesi ile katman kalınlığı 1,0 nm olan HNT minerali oluşmaktadır [172]. Şekil 4.1’de de gösterildiği gibi HNT hidrat formunda olduğunda HNT-10Å olarak adlandırılırken, susuz formda olduğunda ise HNT-7Å olarak adlandırılır [172], [173].



Şekil 4.1: HNT mineralinin dehidrasyon sonrası şematik görünümü [173].

Hallosit mineraline doğada sıklıkla tüp şeklinde rastlansa da küre şeklinde de bulunabilir [174]. HNT mineralinin uzunluğu 0.2 ila 5 μm arasında değişirken, iç ve dış çaplar sırasıyla 10-40 nm ve 40-70 nm arasındadır [171]. Şekil 4.2’de gösterildiği gibi HNT mineralinde, çoklu yüzeyler (dış yüzey, ara katman yüzeyi ve iç lümen

yüzeyi) potansiyel olarak değiştirilebilir. Dış yüzey, siloksan (Si-O-Si) gruplarından, kenarlarında ve yüzey kusurlarında maruz kalan az sayıda alüminol (Al-OH) ve silanol (Si-OH) grubundan oluşur [172]. Ara katman yüzeyi ve iç lümen yüzeyi, gibbsit benzeri bir alüminol (Al-OH) grupları dizisinden oluşur.

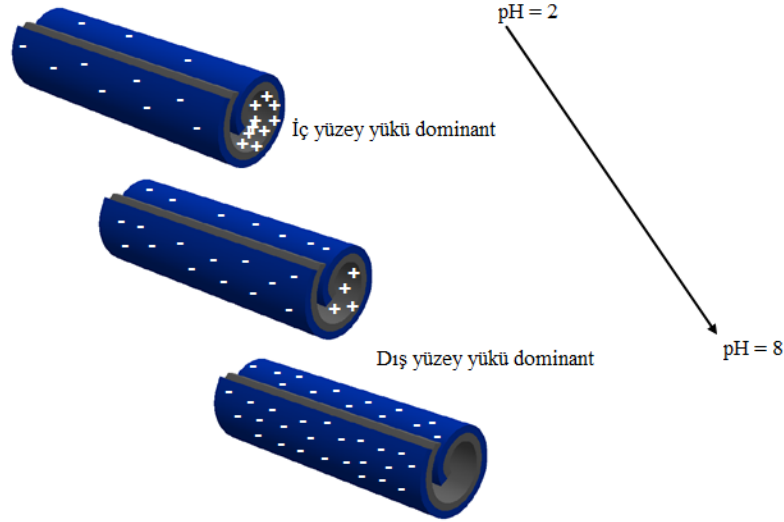


Şekil 4.2: HNT minerali ve atomik yapısı.

HNT'ler doğal nanomalzemeler olduğu için boyutları ve özellikleri kaynağa bağlı olarak değişmektedir. Bu durum, HNT bazlı kompozitlerin termal kararlılığını ve diğer fiziko-kimyasal özellikleri güçlü bir şekilde etkileyebilir [175], [176]. Son yapılan çalışmalarda, HNT bazlı nanokompozitlerin katmanlı mezoskopik yapısının, polimerlerin termal stabilitesini ve yanıcılık özelliklerini daha da değiştirebileceği görülmüştür [177], [178].

HNT minerali, geniş yüzey alanı, yüksek gözeneklilik ve ayarlanabilir yüzey kimyasının çok yönlü özellikleri nedeniyle küçük metal ve metal oksit agregalarının (kümeler ve nanopartiküller) yüklenmesi için çekici bir destek olarak kullanılabilir olması malzeme bilimi tarafından özel ilgi görmektedir [179]–[181]. HNT mineralinin fiziksel özellikleri (çözünürlük, dağılım, hidrofilisite/hidrofobiklik, vb.) ve kimyasal özellikleri (reaktivite, biyotoksisite, vb.) belirli bir yüzey modifikasyonu için dikkatlice uyarlanabilir ve sonuç olarak bazı uygulamalarda performansı artırılabilir. HNT mineralinin yüzey modifikasyonu, fonksiyonel grupların mineral yüzeyine fiziksel modifikasyonlarla (van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağı ve elektrostatik çekim) veya kimyasal modifikasyonlarla (kovalent olarak bağlayarak) sokulmasını şeklinde gerçekleşebilir. Ayrıca, HNT'nin iç ve dış yüzeylerindeki yükler, içinde bulunduğu sulu çözeltinin pH'ına bağlı olarak da değişir. Bu yük ayrımı kesinlikle

HNT'lerin asit-baz özelliklerine bağlıdır. Veerabadran ve ark. (2007), çözeltinin pH değerini 3 ila 8 arasında değiştirmiş ve pH 3 değerinde HNT'nin dış yüzeyinin negatif yüklü olduğunu, iç yüzeyin ise pozitif yüklü olduğunu göstermiştir. pH değerinin artmasıyla iç yüzeyin pozitif yükünün azaldığı, dış yüzeyin negatif yükünün arttığı ve pH 8 değerinde de iç yüzey yükünün nötr olduğu ve dış yüzeyin negatif yükünün arttığı belirlenmiştir (Şekil 4.3) [182], [183].



Şekil 4.3: pH değerine bağlı HNT mineralinin iç ve dış yüzeylerindeki yük değişimi.

HNT minerali, bol miktarda bulunması ve ucuz olması, toksik olmaması, yüksek stabiliteye sahip, organik çözücülere karşı dirençli olması ve yeniden kullanılabilir olması gibi avantajlara da sahiptir [184], [185]. Ayrıca, HNT'nin her iki yüzeyinin (iç ve dış yüzey) modifikasyonu, nanotüpün özelliklerini ayarlamak ve geliştirmek için bir stratejidir [171]. Hallositin bir fotokatalizör olmadığı bilinmektedir, ancak bir substrat olarak veya fotokatalizörlerle kombinasyon halinde kullanıldığında, çeşitli organik kirleticilerin gideriminde fotokatalitik aktivitelerinin geliştiği yapılan çalışmalarla görülmüştür. Bunun nedeni, HNT mineralinin yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve BET yüzey alanına sahip olması ile birlikte görünür ışık katalitik yeteneğinin sinerjik etkisidir. HNT'nin TiO_2 , ZnO vb. fotokatalizörler ile veya meta iyonları ile madifikasyonu sonrası fotokatalitik özellik kazanması, HNT'nin görünür ışık ışınlaması altında organik kirleticilerin giderimi uygulamalarında kullanımına teşvik etmektedir [10], [186], [187].

Huo ve ark. (2014), antibiyotiklerin (tetrasiklin, siprofloksasin, klorometin ve rifamisin) parçalanması ve giderimi için TiO_2/HNT 'lerin ve Metal/ TiO_2/HNT 'lerin fotokatalitik aktivitelerini araştırmıştır. Fe^{+3} 'ün test edilen en etkili metal olduğu bulunmuştur ($\text{Fe}^{+3}/\text{TiO}_2/\text{HNT}$) [188]. Xing vd. (2012) yürüttükleri bir çalışmada, hidro-termal yöntemi kullanarak HNT yüzeyinde CdS nanopartiküllerin büyütülmesi ile CdS/HNT nano-katalizörü sentezlemişlerdir. Katalizörün fotokatalitik aktivitesini belirlemek için Tetrasiklin (TC) çözeltisi kullanarak görünür ışık altında organik maddenin bozunmasını incelemişlerdir. Fotokatalitik bozunma işlemi için 500W'lık Ksenon lamba ($\lambda \geq 420$ nm) kullanmışlardır ve 60 dakikalık proses süresi sonucunda %93'lük giderim verimi elde etmişlerdir [167]. Zheng vd. (2016) yılında HNT yüzeyine TiO_2 ve $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ yüklemesi yaparak nanokompozit heterojen katalizörler elde etmişlerdir. Sentezlemiş oldukları katalizörlerin fotokatalitik etkilerini görmek için UV-A ($\lambda = 365$ nm) ışık kaynağı kullanarak Metilen Blue (MB) boyar maddesinin ve 4-nitrophenol giderimini incelemişlerdir. 12 saatlik proses süresi sonunda HNT- TiO_2 ve HNT- $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanokompozit katalizörler ile MB giderim verimlerini sırasıyla % 80 ve % 100 olarak bulmuşlardır. 4-nitrophenol giderimi için proses süresini 4,5 saat olarak belirlemişler ve tıpkı MB gideriminde olduğu gibi yüksek bozunma verimini HNT- $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanokompozit katalizörü ile elde etmişlerdir [189]. Cheng ve Sun (2016) yılında yaptıkları bir çalışmada, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ve HNT mineral tozu kullanarak CuO yüklü HNT nano partikül yarıiletken katalizör geliştirmişlerdir ve fotokatalitik etkisini araştırmak adına 10 mmol sikloheksan çözeltisi kullanarak organik maddenin parçalanmasını ve giderimini incelemişlerdir. Sikloheksanın % 99'unun $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ 'a dönüştüğünü gözlemlemişlerdir [190]. Szczepanik vd. (2017) yılında yürüttükleri bir çalışmada sentezledikleri hallosit- TiO_2 (hidro-termal metot) ve hallosit- Fe_2O_3 (sol-gel metot) nanopartikül heterojen katalizörlerin fotokatalitik etkilerini anilin, 2-chloroanilin (2CA) ve 2,6-dichloroanilin (26DCA) giderimi üzerinde araştırmışlardır. Fotokatalitik oksidasyon prosesinde ışık kaynağı olarak UV-C ($\lambda = 254$ nm) kullanmış olup, proses süresini 300 dakika olarak seçmişlerdir. TiO_2 , hallosit, Hal- TiO_2 ve Hal- Fe_2O_3 kullanılarak anilin için giderim verimlerini sırasıyla % 60,3; 11,9; 75,3 ve 70,8 olarak bulmuşlardır. 2CA ve 26DCA giderim verimlerinde de en iyi sonuçları Hal- TiO_2 (% 84,9 ve % 81,7) ve Hal- Fe_2O_3 (% 83,8 ve % 84,6) nanokompozit heterojen katalizörler ile elde etmişlerdir [191]. Tsoufis vd. (2017), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve hallosit kili kullanarak geliştirdikleri manyetit-hallosit hibrit nanopartikül yarıiletken katalizörün fotokatalitik etkinliğini araştırmak

adına sulu çözeltilerden pentaklorofenol giderimi üzerine çalışmışlardır. Geliştirdikleri katalizörün manyetik özelliği ile mıknatıs kullanılarak ortamdan kolaylıkla uzaklaştırılmasını sağlamışlardır. Fotokatalitik oksidasyon prosesi için konsantrasyonu 30 µM olan PCP çözeltisini kullanmışlardır. Oksidant olarak da NaIO₄, demir iyonlarını okside edebilecek yan ürünlerin oluşumunu engellemek ve PCP'nin çözünürlüğünü arttırmak için de asetonitril kullanmışlardır. 90 dakikalık çalışma süresi sonunda yaklaşık %60'lık giderim verimi sağlamalarının yanı sıra yarıiletken katalizörün temizlenip tekrar kullanımında da çok küçük verim kaybı gözlemlenmiştir [192]. Gerçekleştirilen literatür çalışmaları ışığında kompozit heterojen katalizör üretiminde ekstra kimyasal tüketimine gidilmiş ve geliştirilen katalizörlerin endüstriyel bir atıksuyun arıtımında performansları araştırılmamıştır.

4.1. HNT Mineralinin Avantajları

HNT'nin tüp yapısı, iç ve dış yüzey kimyası, aktif maddelerin yüzeyine yüklenmesine ve salınımına izin vermektedir. Bu özelliği sayesinde anti-mikrobiyal malzemeler, ilaç salımı ve yara örtüleri gibi uygulamalarda polimerler ile kullanılmaktadır. HNT yüzeyine yükleme işlemi gerçekleştirilirken, yüklenecek materyalin çözelti konsantrasyonunun yüksek, viskozitesinin ise düşük olması gerekir. Hazırlanan çözeltinin pH değerinin ayarlanarak ortama kuru HNT ilave edilir ve karıştırma sonrasında, kurutma işlemi uygulanır [173], [193]. Yükleme işlemi ile HNT'nin yüzey özellikleri iyileştirilerek kimyasal, mekanik ve termal aktivasyonu geliştirilir [194]. Yükleme işleminde, fonksiyonel grupların HNT yüzeyine bağlanması fiziksel veya kimyasal şekilde olabilir. Fiziksel modifikasyon ile dağılım, çözünürlük, hidrofilibilite/hidrofobilité gibi özellikler geliştirilirken; kimyasal modifikasyon ile toksik, reaktivite vb. özellikler geliştirilir. Geliştirilecek malzemenin sahip olması istenilen özellikler ve kullanım alanı dikkate alınarak modifiye kimyasalı seçilir [27].

Toplam gözenek hacmi ve özgül yüzey alanı diğer kil minerallerine oranla daha yüksektir [194]. Ağırlıkça % 15-20 yükleme kapasitesi olan HNT mineralinin kimyasal madde salımı ise 5-10 saat arasındadır. HNT'nin polar yapıdaki biyopolimerler ile arasındaki güçlü etkileşimiyle ilaç salım sistemlerinde sıklıkla kullanımını sağlamaktadır [193].

HNT'nin hidrofilik yapısı ve dış yüzeyindeki negatif yükler suda ve polimer çözeltilerde homojen bir şekilde dağılımına imkân sağlamaktadır [172]. Böylece, HNT'nin üstün özelliklerinden yararlanılarak polimerik kompozit malzemeler geliştirilebilmektedir. Ayrıca, Polimer-HNT kompozit malzemelerde termal dayanımın, kopma ve bükülme direncinin arttırdığı görülmektedir [193].

4.2. HNT Mineralinin Kullanım Alanları

HNT fiziko-kimyasal özellikleri, tübüler yapısı, yüzeylerindeki yükler, hidrofilitesi ve iyon değişim kapasitesi ile birçok farklı alanda kullanılmaktadır.

HNT, karbon nanotüplerine (CNT) göre maliyeti daha düşük ve biyouyumlu olması sebebiyle nanoteknoloji alanında sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca, çevre dostu ve hücreler için de toksik değildir. Bu avantajları ile HNT minerali farmakoloji, medikal vb. alanlarda yoğun ilgi görmektedir [172], [193]. Biyomedikal alanda iç yüzeyine yüklenen enzimler ile HNT'nin hücre seçiciliği amacıyla kullanıldığı görülmektedir. Negatif yüklü hücre yüzeyi ile HNT arasında elektrostatik bağ oluşmasına rağmen HNT'nin hücre içine nüfusu söz konusu değildir. Bu özelliği ile HNT, kanser tedavilerinde hücrelerin seçiciliği görevinde tercih edilebilir [193].

Ayrıca, HNT minerali seramik üretiminde, antibakteriyal malzemelerin geliştirilmesinde, katalizör, manyetik, elektrik ve enerji depolama, tarım, gıda, paketleme, kozmetik, ilaç salımı, diş dolgusu, kemik doku implantları, optik gibi birçok uygulamada kullanılmaktadır [173].

5. MATERİYAL VE METOT

5.1. Materyal

5.1.1. Fotokatalizör Üretimi İçin Kullanılan Hammaddeler

Fotokatalitik oksidasyon prosesi çalışmalarında fotokatalizör olarak kullanmak için heterojen yarıiletken katalizörler geliştirilmiştir. Geliştirilen yarıiletken katalizörler toz ve ağ yapılı (retiküle) olmak üzere iki farklı yapı ve özelliktedir. Toz heterojen yarıiletken katalizörün geliştirilmesinde hammadde olarak HNT minerali kullanılmış ve ticari olarak ESAN Eczacıbaşı firmasından temin edilmiştir.

Toz kompozit yarıiletken heterojen katalizörün geliştirilmesinde; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Hain) ve $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck) kimyasallarının yanı sıra ilaç endüstrisine ait atıksuyun elektro-Fenton prosesi (EF) ile arıtımı sonrası oluşan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ atık çamuru da kullanılmıştır. Katalizörlerin üretimi aşamasında pH değerlerinin ayarlanması için 4N sülfürik asit (H_2SO_4) ve 2N sodyum hidroksit (NaOH) çözeltileri kullanılmıştır.

Ağ yapılı Al_2O_3 destek tabakalarının geliştirilmesi için yüksek saflıkta Al_2O_3 tozu (Almatis CT300, $d_{50} = 0,4 \mu\text{m}$, saflık $\geq \% 99$), amonyum poliakrilat dispersan (Darvan 821A), % 25'lik amonyak (Merck) çözeltisi ve ağ yapısındaki formu elde edebilmek için de 24 ppi'lik poliüretan (PU) filtre köpükleri (Recticel) kullanılmıştır. Katalizörlerin üretimi ve çözeltilerin hazırlanmasında deiyonize su (saf su) kullanılmıştır.

Ayrıca, geliştirilen katalizörlerin görünür ışık altındaki etkinliğinin karşılaştırılması adına fotokatalitik oksidasyon proseslerinde sıklıkla tercih edilen toz TiO_2 (<50 nm, Degussa P-25) yarıiletken katalizörü de kullanılmıştır.

5.1.2. Fotokatalitik Oksidasyon Prosesinde Kullanılan Organik Kirleticiler

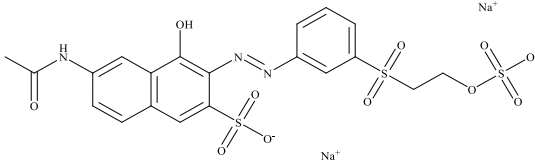
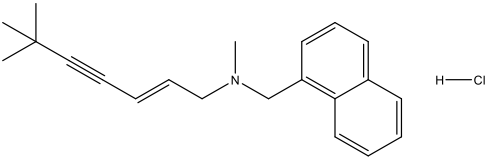
Geliştirilen Fe/HNT katalizörünün görünür ışık altında fotokatalitik performansını belirleyebilmek için laboratuvarında Remazol Brilliant Orange 3B (Reaktif Turuncusu 16 - RO16) tekstil boyar maddesi ve saf su ile hazırlanan sentetik boyar madde çözeltisi kullanılmıştır. Azo boyar maddeler grubunda yer alan reaktif boyar maddeleri, ekonomik olmaları ve etkin boyama verimliliklerinden dolayı tekstil

endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, kimyasal yapılarındaki aromatik aminler kansere yol açabilmekte ve çevre için yüksek derecede risk oluşturmaktadır. Tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan RO16 boyar maddesi Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

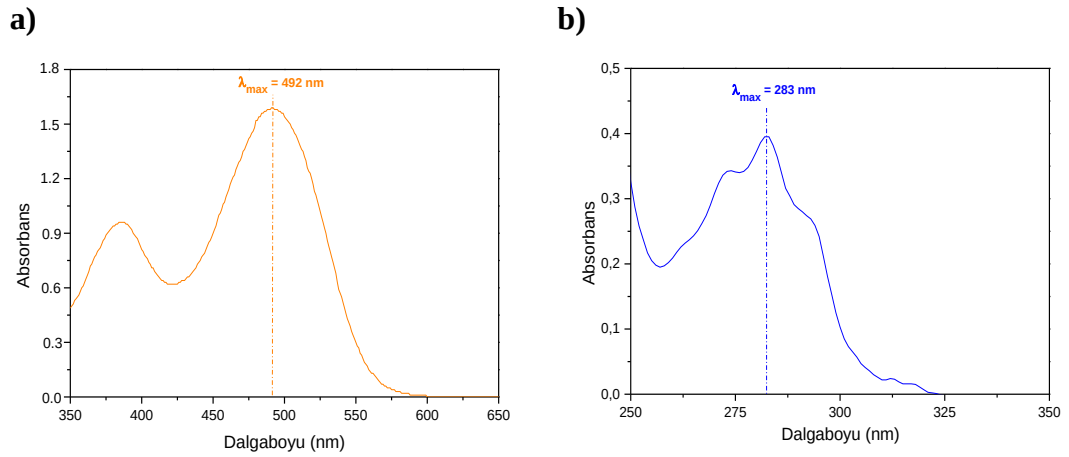
Geliştirilen katalizörlerin üretim şartlarının ve fotokatalitik oksidasyon proses koşullarının optimize edilmesinden sonra, ilaç endüstrisinde dermatolojik rahatsızlıkların tedavisinde kullanılan ilaç etken maddesi olan Terbinafine Hidroklorür (TerHCl) [(E)-N-(6,6-dimetil-2-hepten-ynyl)- Nmethyl-1-naphthalenementhanamin hydrochloride] çözeltisi kullanılmıştır. İlaç etken maddesi Gebze, KOCAELİ’de yer alan bir ilaç firmasından temin edilmiştir.

Fotokatalitik oksidasyon prosesinde kullanılan RO16 boyar maddesinin ve TerHCl ilaç etken maddesinin genel özellikleri Tablo 5.1’de verilmiştir. Her iki kimyasalın molekül yapılarına bakıldığında uzun zincirli oldukları ve aromatik yapıları içerdikleri görülmektedir.

Tablo 5.1: Reaktif Turuncusu 16 boyar maddesi ve Terbinafine Hidroklorür ilaç etken maddesinin genel özellikleri.

Reaktif Turuncusu 16	Terbinafine Hidroklorür
Molekül formülü ve ağırlığı	
$C_{20}H_{17}N_3O_{11}S_3 \cdot 2Na$ 617,54 g/mol	$C_{21}H_{25}N \cdot HCl$ 327,89 g/mol
Molekül yapısı	
	

RO16 boyar maddesinin ve TerHCl ilaç etken maddesinin UV spektrofotometrede yapılan dalga boyu taramalarına göre UV ışığını absorpladıkları maximum dalga boyları (λ_{max}) sırasıyla 492 ve 283 olarak belirlenmiş ve Şekil 5.1’de gösterilmiştir. Bu organik kirleticilerin başlangıç ve zaman içerisindeki konsantrasyon değerlerinde değişim bu dalga boyu değerleri kullanılarak takip edilmiştir.



Şekil 5.1: a) RO16 boyar maddesinin ve b) TerHCl ilaç etken maddesinin UV Spektrofotometre ile dalga boyu taraması.

5.1.3. Diğer Kimyasal Maddeler

Elektro-Fenton ve fotokatalitik oksidasyon çalışmaları sırasında ihtiyaç duyulan H_2O_2 Sigma Aldrich marka olup ağırlıkça % 34,5-36,5 saflıktadır. Her iki proseste de belirli zaman aralıklarında alınan numunelere reaksiyonu sonlandırmak için eklenen sodyum tiyosülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) yine Merck firmasından temin edilmiştir. Çözeltilerin pH değerleri % 95-98’lik konsantre H_2SO_4 ile düşürülmüştür. TerHCl ilaç etken maddesinin HPLC (Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi) analizleri için %99,9 saflıkta Asetonitril (Sigma Aldrich), %97’lik Trietilamin (Fluka) ve %85’lik konsantre H_3PO_4 (Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Çalışmalar sırasında kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflıktadır.

5.1.4. Arıtımı Gerçekleştirilen İlaç Endüstrisi Atıksuyu ve Karakterizasyonu

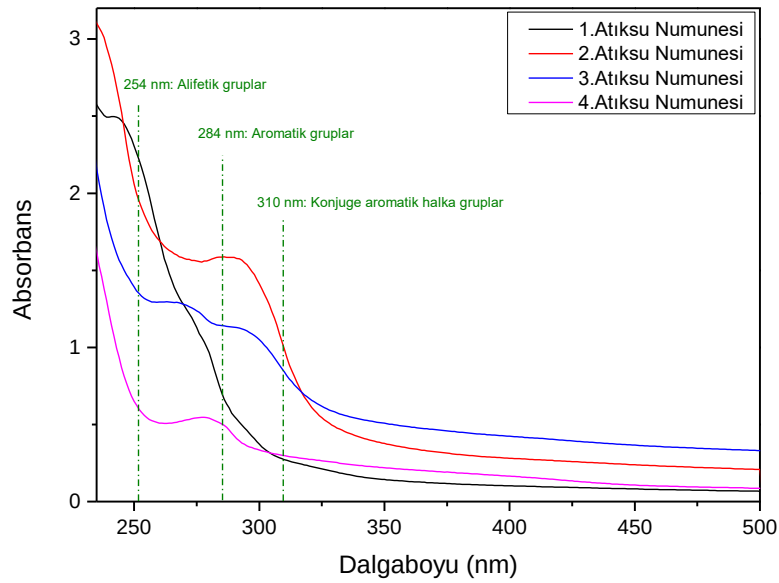
Geliştirilen katalizörlerin yapılarına, özelliklerine ve sentetik atıksuların (RO16 boyar madde ve TerHCl ilaç etken madde çözeltisi) giderimindeki fotokatalitik performanslarına göre optimum üretim şartlarının belirlenmesinin ardından endüstriyel bir atıksuyun giderimindeki fotokatalitik performansı görmek adına Gebze, KOCAELİ’de faaliyet gösteren farklı ilaç firmalarından atıksu numuneleri temin edilmiştir. Temin edilen atıksu numuneleri, ilaç üretim prosesi sonrası oluşan ham atıksudur. İlaç endüstrisi, geniş bir ürün yelpazesi oluşturmak için birçok farklı hammadde ve üretim süreci kullanmaktadır. Bu sebeple oluşan atıksuların miktarı ve

karakterizasyonu ürün türüne, üretim prosesine ve tesis içi kazanım uygulamalarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. İlaç üretim proseslerinde yüksek miktarda ve çeşitli kimyasal kullanımı söz konusu olduğundan, atıksuyun pH ve iletkenlik değerleri, askıda katı madde (AKM), bulanıklık, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam organik karbon (TOK), biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), sertlik ve Fe^{+2} ve Fe^{+3} metal analizleri yapılmıştır. Farklı zamanlarda temin edilen ilaç üretim prosesi çıkış sularının karakterizasyonu Tablo 5.2’de sunulmuştur.

Tablo 5.2: İlaç endüstrisi proses atıksuyu karakterizasyonu.

Parametre	Metod/Cihaz	1.Numune	2.Numune	3.Numune	4.Numune
pH	Mettler Toledo	5,1 ± 0,2	6,8 ± 0,2	9,7 ± 0,2	7,2 ± 0,2
İletkenlik	Mettler Toledo	689 ± 20 µS/cm	195 ± 20 µS/cm	897 ± 50 µS/cm	433 ± 20 µS/cm
AKM	STM 2540D metodu	57 ± 5 mg/L	20 ± 2 mg/L	72 ± 5 mg/L	15 ± 2 mg/L
KOİ	STM 5220C metodu	2830 ± 50 mg/L	1530 ± 50 mg/L	1295 ± 50 mg/L	1130 ± 50 mg/L
BOİ ₅	STM 5210B metodu	900 ± 50 mg/L	240 ± 10 mg/L	350 ± 10 mg/L	100 ± 10 mg/L
TOK	Shimadzu	955 ± 50 mg/L	510 ± 50 mg/L	410 ± 50 mg/L	460 ± 50 mg/L
Sertlik	STM 2340 metodu	105 ± 5 mg/L	112 ± 5 mg/L	128 ± 5 mg/L	108 ± 5 mg/L
Bulanıklık	Hach Lange /2100 P	83 ± 5 NTU	52 ± 3 NTU	99 ± 5 NTU	45 ± 3 NTU
Fe ⁺²	Hach Lange UV 3800	2,63 ± 0,05 mg/L	1,69 ± 0,05 mg/L	1,93 ± 0,05 mg/L	0,41 ± 0,05 mg/L
Fe ⁺³	Hach Lange UV 3800	2,61 ± 0,05 mg/L	4,74 ± 0,05 mg/L	19,00 ± 0,05 mg/L	3,54 ± 0,05 mg/L

Farklı işletmelerden temin edilen ilaç endüstrisine ait atıksuların UV-Vis spektrumları (Hach Lange, DR 6000) çekilerek dalga boyu taraması da yapılmıştır ve Şekil 5.2’de gösterilmiştir. 254, 284 ve 310 nm’de sırasıyla alifatik, alifatik ve konjuge aromatik halka gruplarının varlığı incelenmiştir. Buna göre, 1 ve 2. atıksu numunelerinde bulunan alifatik gruplar (doymuş/doymamış hidrokarbonlar) 3. ve 4. numuneye göre fazla olmasına karşın, 2. ve 3. atıksu numunesinde bulunan aromatik ve konjuge aromatik gruplar (benzen ve türevleri) ise 1. atıksu numunesine göre çok daha fazladır. Ancak, 1. atıksu numunesinde bulunan aromatik ve konjuge aromatik gruplar 4. atıksu numunesi ile benzerlik göstermektedir. Alifatik bileşikler, molekül yapılarında, çeşitli atomların birbirlerine kovalent bağlanarak oluşmuş düz veya dallanmış zincir şeklinde iskelet içeren organik bileşikler ve bunların türevleridirler. Aromatik bileşikler ise özel bir doymamışlık gösteren benzen (benzol) ve türevleriyle, kondense benzen halkalarının oluşturduğu çeşitli bileşiklerdir.



Şekil 5.2: İlaç endüstrisi atıksu numunelerine ait UV-Vis spektrumları.

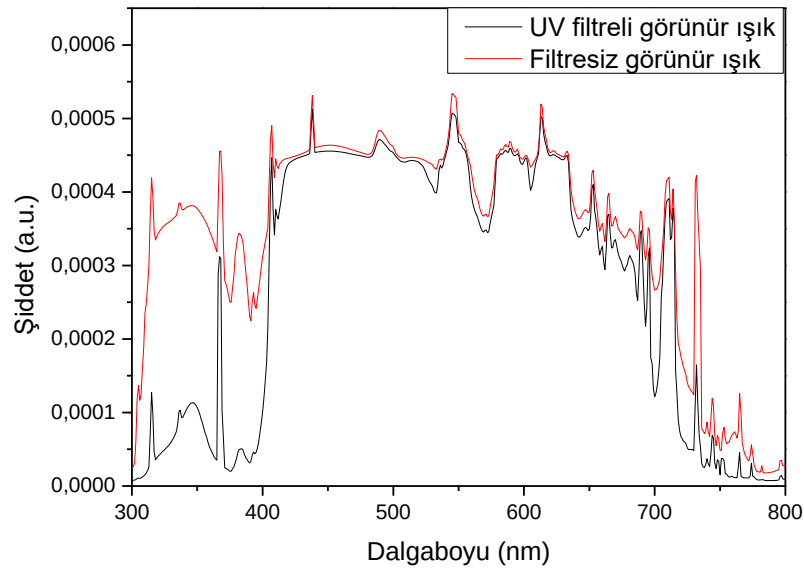
Geliştirilen katalizörlerin ve kullanılan ardışık proseslerin verimlerinin araştırılması kapsamında, proses öncesi, sonrası ve arıtım süreci boyunca belli aralıklarla atıksu numunesi alınıp TOK analizi yapılmıştır. Ayrıca, toz ve ağ yapılı fotokatalizörler demir destekli olduğu için PcO prosesi öncesi ve sonrası demir analizleri de yapılmıştır. Atıksuyun ardışık prosesler öncesi ve sonrası UV-VIS spektrumları da

çekilerek dalga boyu taraması yapılmıştır ve aromatik, alifatik ve konjuge aromatik halka gruplarının varlığı ve konsantrasyonları incelenmiştir.

5.1.5. Fotokatalitik Oksidasyon Prosesinde Kullanılan Işık Kaynakları

Fotokatalitik oksidasyon prosesinde reaksiyonların gerçekleştirilebilmesi için her biri Philips (8W-840T) marka ve uzunluğu 30 cm olan 6 adet görünür lamba kullanılmıştır. Lambaların toplam ışık şiddeti (6 lamba açıkken) wattmetre enerji ölçer (HiS 230V-250V) cihazı kullanılarak 44W olarak ölçülmüştür. Aradaki ışık şiddeti farkı zamana ve kullanıma bağlı azalma olarak ifade edilebilir.

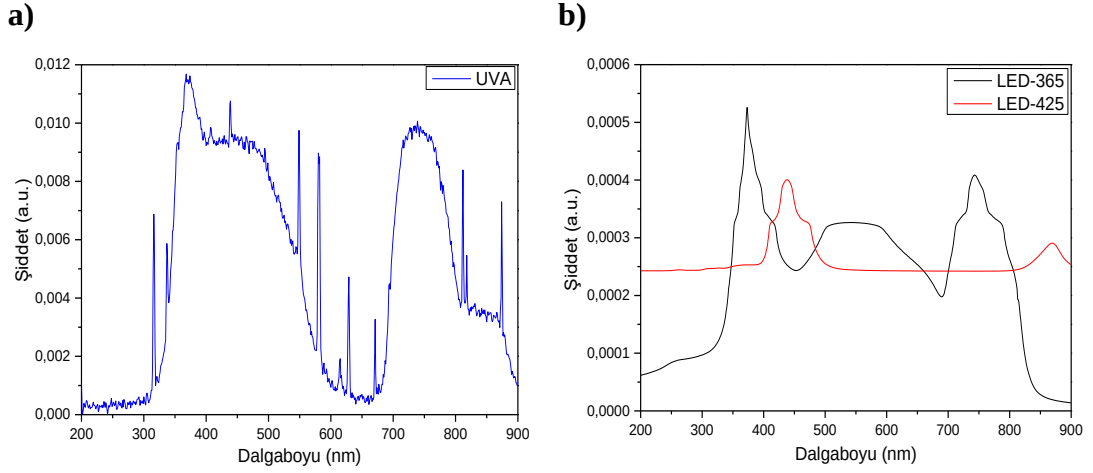
Geliştirilen katalizörün görünür ışık altındaki etkinliğinin araştırılması adına UV ışığını engellemek için lambaların önünde filtreler kullanılmıştır. Kullanılan lamba türünün filtreli ve filtresiz dalga boyu dağılımı Şekil 5.3'te gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere kullanılan filtreler ile <400nm dalgaboyu elimine edilmiştir.



Şekil 5.3: Philips 840T görünür ışığın filtreli ve filtresiz dalgaboyu dağılımı.

HNT minerali üzerine yüklenecek demir türüne karar verilmesi sırasında, ilk deneme çalışmaları RO16 boyar maddesi ve UV filtreli görünür ışık ile gerçekleştirilmiştir. Ancak, ilaç endüstrisine ait atıksuyun arıtımında kirlilik yükü sebebiyle ve yüksek verim sağlamak adına UV filtreler kullanılmamıştır. Bunun yanı sıra, optimum katalizör ve proses şartlarında UVA (Philips TL-D/Actinic BL), LED-365 ve LED-

425 ışık kaynakları ile de çalışılmıştır. Bu ışık kaynaklarına ait dalgaboyu dağılım grafikleri Şekil 5.4'te gösterilmiştir.



Şekil 5.4: a) UVA, b) LED 365 ve 425 ışık kaynaklarına ait dalgaboyu dağılımı.

5.2. Metot

5.2.1. Fe/HNT Heterojen Yarıiletken Katalizörün Geliştirilmesi

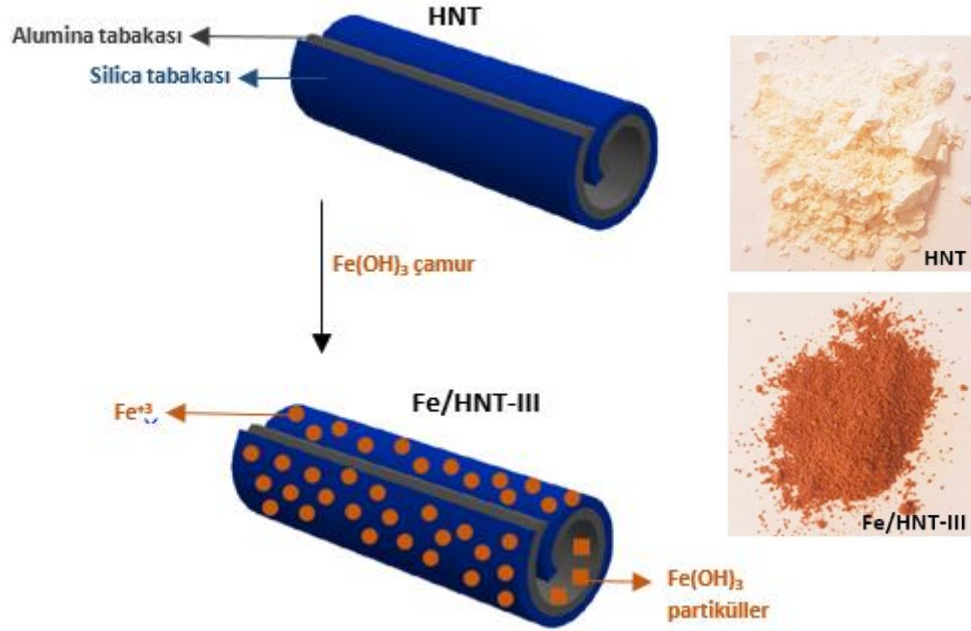
Nano boyutta ve tübüler yapıda olan HNT minerali, birçok önemli kullanım alanına sahip gelecek vaat eden doğal bir kil mineralidir. Tez çalışması kapsamında ticari olarak kullanılan HNT, ESAN Eczacıbaşı firmasından temin edilmiştir. HNT mineralinin iç ve dış yüzeylerinde bulunan yükler, HNT'nin bulunduğu ortamın pH değerine göre değişiklik göstermektedir. Asidik pH koşullarında HNT'nin iç yüzeyinin pozitif dış yüzeyinin de negatif yüklü olduğu, pH değeri arttıkça içteki pozitif yükün azaldığı dıştaki negatif yükün ise arttığı ve bazik koşullarda nanotüpün iç yüzey yükünün nötr olduğu dıştaki negatif yükün de arttığı yapılan çalışmalarca tespit etmişlerdir [182], [183]. Bu doğrultuda, HNT mineralinin demir iyonları ve $\text{Fe}(\text{OH})_3$ partikülleri ile modifiye edilerek yarıiletken katalizör geliştirilmesi işleminde, reaksiyon ortamının pH şartları değiştirilmiştir.

Toz Fe/HNT kompozit yarıiletken heterojen katalizör sol-jel yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Fe/HNT katalizörünün üretiminde $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kimyasallarının yanı sıra elektro-Fenton (EF) prosesi sonrası oluşan atık $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çamuru da kullanılmıştır. HNT minerali yüzeyinde Fe:HNT oranı ağırlıkça 0,25:1

olacak şekilde katalizör üretim prosesi gerçekleştirilmiştir. Örneğin, 1g HNT kullanılarak gerçekleştirilen üretim prosesinde ağırlıkça 0,25g demir olabilmesi için $4,46 \times 10^{-3}$ mol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ reaksiyona tabi tutulmuştur. Miktarı belirlenen demir $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tartılmış ve 30 mL saf suda çözülmüştür. Bu çözelti yavaşça kaynayan 180 mL saf suya ilave edilmiş ve 1 saat boyunca 100°C 'de sürekli karıştırılmıştır. Koyu kırmızı bir çözelti elde etmek (demir hidrolizi) için 1-2 damla 2N NaOH ilave edilmiştir. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ veya $\text{Fe}(\text{OH})_2$ kolloidleri içeren çözelti oda sıcaklığına soğutulmuş ve 2N NaOH kullanarak çözeltilerin pH değeri 9 olacak şekilde ayarlanmıştır. Demir hidroksit kolloid çözeltisine HNT tozu (1g) ilave edilmiş ve karışım bir gün boyunca sürekli olarak $65 \pm 5^\circ\text{C}$ 'de karıştırılmıştır. Bu süre sonunda çöken partiküller filtre edilmiş ve yıkanmıştır. Yıkama öncesi filtrat çözeltisinden numune alınmış ve demir analizi yapılmıştır. Üretilen katalizörler yıkama sonrasında 100°C 'de kurutulmuş ve 180°C 'de de 2 saat kalsine edilmiştir. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak üretilen toz kompozit yarıiletken heterojen katalizörler sırasıyla Fe/HNT-I ve Fe/HNT-II olarak adlandırılmıştır.

Çalışma kapsamında, ilaç endüstrisine ait atıksuyun EF prosesi ile arıtımı sonrası oluşan atık $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çamuru ve HNT minerali kullanılarak başka bir toz kompozit katalizör üretilmiştir. İlk olarak, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çamuru birkaç kez saf su ile yıkanmış ve daha sonra çamur yüzeyinde tutunan organik kirleticilerin ultrases (10 dk) ile sulu çözeltiye geçmesi sağlanmıştır. Sulu faza geçen organik kirleticilerin konsantrasyonu TOK analizi ile tespit edilirken $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çamuru için de FTIR analizi yapılmıştır. Temizlenmiş $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çamuru daha sonra santrifüj edilmiş ve 100°C 'de 1 saat kurutulmuştur. Daha sonra, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çamuru, Fe:HNT oranı ağırlıkça 0,25:1 olacak şekilde tartılmış ve yavaşça kaynayan 180 mL saf suya eklenmiştir. Kırmızı $\text{Fe}(\text{OH})_3$ partikülleri içeren 180 mL çözeltinin pH değeri yaklaşık 9 olarak ölçülmüştür. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ kolloid çözeltisine HNT minerali ilave edilmiş ve karışım bir gün boyunca sürekli olarak $65 \pm 5^\circ\text{C}$ 'de karıştırılmıştır. Bu süre sonunda çöken partiküller filtre edilmiş ve yıkanmıştır. Yıkama öncesi filtrat çözeltisinden numune alınmış ve demir analizi yapılmıştır. Üretilen katalizörler yıkama sonrasında 100°C 'de kurutulmuş ve 180°C 'de de 2 saat kalsine edilmiştir. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çamuru ve HNT minerali ile üretilen heterojen katalizör Fe/HNT-III olarak adlandırılmış ve üretim sonrası son hali Şekil 5.5'te gösterilmiştir. Toz Fe/HNT-III kompozit yarıiletken heterojen katalizörünün

üretimindeki demir oranı, Fe:HNT oranı ağırlıkça 0,25:1; 0,5:1 ve 0,75:1 olacak şekilde ve çözelti pH değeri de 4, 7 ve 9 olacak şekilde değiştirilerek farklı kompozisyonlarda fotokatalizör üretimi gerçekleştirilmiştir.

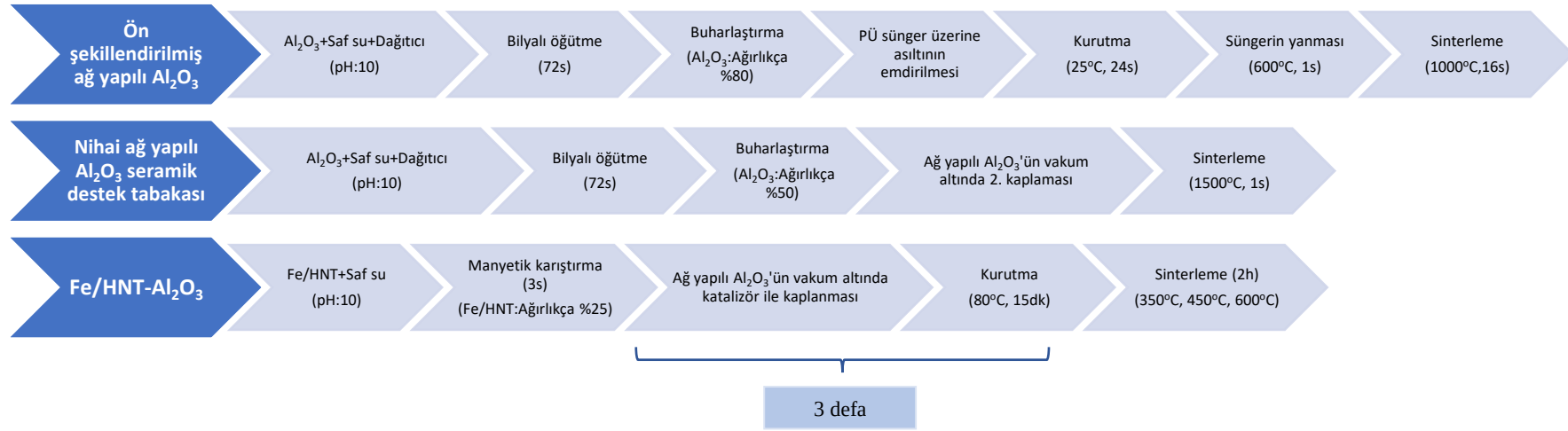


Şekil 5.5: HNT minerali ve kompozit Fe/HNT-III heterojen yarıiletken katalizörü.

5.2.2. Ağ Yapılı Fe/HNT-Al₂O₃ Kompozit Heterojen Yarıiletken Katalizörün Geliştirilmesi

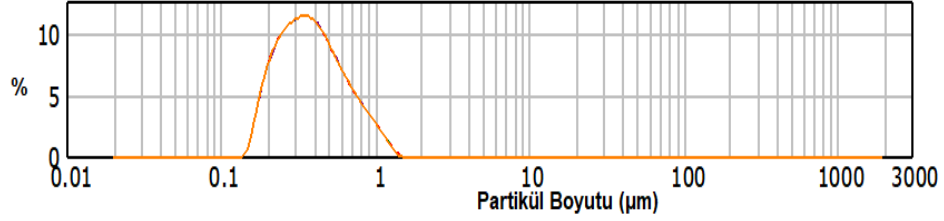
Toz Fe/HNT kompozit yarıiletken heterojen katalizörün geliştirilmesinin ardından, sulu fazdan kolayca ayrılabilmesini sağlamak, katalizörün ömrünü uzatmak ve tekrar kullanılabilirliğini arttırmak adına ağ yapılı bir destek tabakası üzerine yükleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, daha öncesinde ZnO ile geliştirilen bu yapıların daha dayanıklı olması adına alümina kullanılarak geliştirilmiştir [195]. Ağ yapılı Al₂O₃ seramik destek yapılarının oluşturulmasındaki en önemli parametreler ideal asıltı kompozisyonu ve asıltının pH değeridir. Poliüretan süngerlere emdirilen seramik asıltının optimum kompozisyonu ağırlıkça yaklaşık olarak %56 Su, %40 Al₂O₃ ve %4 dağıtıcı amonyum poliakrilat olacak şekilde hazırlanmıştır [196]. Asıltı çözeltisinin pH değeri doğrudan zeta potansiyeli ile ilişkilidir. Yüksek zeta potansiyeli olan (negatif veya pozitif) kolloidler elektriksel olarak kararlı hale gelirken, düşük zeta

potansiyeli olan kolloidler pıhtılaşma veya topaklanma eğilimindedir. Asıltı kararlılığını sağlamak amacıyla, asıltının kararlı olduğu pH değerleri -30 mV'tan daha küçük ve +30 mV'tan daha büyük zeta potansiyel değerleri için saptanır. Bu pH değeri için ortama asidik ya da bazik çözeltiler eklenmelidir. Bu da asidik ortam için örneğin hidroklorik asit, bazik ortam için örneğin amonyak kullanılarak yapılabilir. Al_2O_3 asıltı sistemi, pH=8-9 aralığında sıfır zeta potansiyeline sahiptir [197]. Bu durumda, asıltı kompozisyonun pH değeri %25'lik amonyak çözeltisi kullanarak 10 değerine ayarlanmıştır. Şekil 5.6'da alümina asıltısının hazırlanması ve ön şekil verilmiş ağ yapılı Al_2O_3 seramik destek yapısının üretimi, ön şekillendirilmiş yapının nihai ağ yapılı Al_2O_3 seramik destek tabasına dönüştürülmesi ve nanopartikül Fe/HNT yarı iletken heterojen katalizörü ile Al_2O_3 ağ yapısının kaplamasını içeren süreç gösterilmiştir.



Şekil 5.6: Ağ yapılı Al_2O_3 seramik destek yapısı ve Fe/HNT- Al_2O_3 kompozit yarıiletken katalizörünün üretim akım şeması.

Al₂O₃ asıltı çözeltisi kaplamadan önce homojen boyut dağılımının sağlanması adına 72 saat boyunca değirmende bilyeli öğütmeye tabi tutulmuş ve partikül boyut dağılımı analizi yapılmıştır (Şekil 5.7).



Şekil 5.7: Öğütme işlemi sonrası Al₂O₃ çözeltisinin partikül boyut dağılımı.

Değirmenden alınan seramik asıltı çözeltisinin damlamayı önleyecek kadar viskoz olması adına su miktarı buharlaştırılarak toz oranı ağırlıkça %80 olacak şekilde ayarlanmıştır. Polimer 24 PPI - PU süngerler (boyut: 35mm*35mm*10mm) replika yöntemi kullanılarak, iç gözenekler seramik malzeme ile dolduruluncaya kadar hazırlanan seramik asıltıya batırılmıştır. Daha sonra bu süngerler, fazla asıltıyı uzaklaştırmak ve polimer süngerin orijinal hücreli yapısını korumak için hava kullanılmıştır. Seramik asıltı ile kaplanan polimer numuneler, fırınlama işleminden önce yapıda fazla çekme olmaması ve çatlakların önüne geçilebilmesi amacıyla oda sıcaklığında 24 saat bekletilerek kurutulmuştur. Alümina asıltısı emdirilmiş poliüretan sünger numuneler, oda sıcaklığında bir gece kurutulduktan sonra, 300 ile 600 °C arasında yavaş ısıtma rejimi ile pirolize edilmiştir. Bu işlem ile birlikte polimer sünger yapıyı terk etmektedir. Polimer süngerin yanma aşaması, uygun sıcaklıkta, uygun ısıtma hızı kullanılarak dikkatli bir şekilde gerçekleştirilmelidir. Aksi takdirde kurutulmuş seramik ağ yapı polimerin yanmasıyla oluşan gazın basıncı sebebiyle tahrip olabilir. Piroliz işleminin ardından sıcaklık 1000°C'ye çıkarılıp geride kalan seramik bünzenin kısmi sinterlenmesi sağlanmıştır.

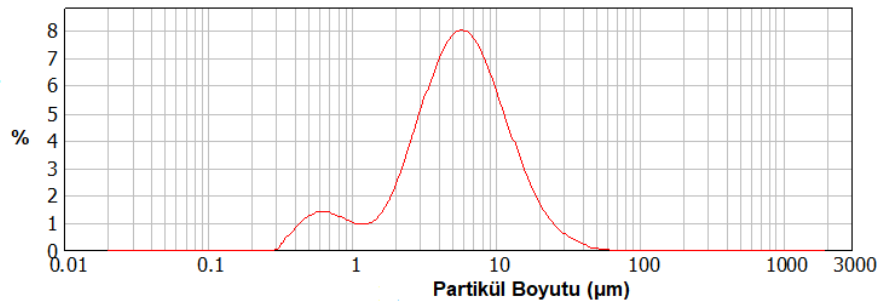
Sinterlenme esnasında çekme ve polimerin uzaklaşması nedeniyle yapıda meydana gelen mikro çatlakların giderilmesi ve bünzenin sağlamlaştırılması amacıyla, ön şekil verilmiş ağ yapılı Al₂O₃ seramik destek yapısı ikinci defa alümina asıltısıyla kaplanmıştır. Bu aşamada, makro gözeneklerin kapanmaması ve kaplamanın ince olabilmesi amacıyla seramik asıltının katı oranı ağırlıkça %50 olacak şekilde suyu buharlaştırılmıştır. Ön şekillendirilmesi yapılmış ağ yapılı seramik destek tabakaları, hazırlanan bu seramik asıltıya daldırılmış ve bu asıltının seramik bünzeye tam olarak

nüfuz edebilmesi için bu işlem vakum altında gerçekleştirilmiştir. Fazla asıltı hava yardımı ile yapıdan uzaklaştırılmış ve tıkanan gözenekler açılmıştır. Bu aşamadan sonra, ağ yapılı seramik numuneler 1500 °C’ de sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Sonuçta, toz Fe/HNT kompozit yarıiletken heterojen katalizör için destek malzemesi olarak kullanılmak üzere nihai ağ yapılı Al₂O₃ seramik malzeme elde edilmiştir. Tüm bu süreç sonrasında poliüretan süngerin ağ yapılı Al₂O₃ seramik destek tabakasına dönüşümü Şekil 5.8’de verilmiştir.



Şekil 5.8: Ağ yapılı Al₂O₃ seramik destek yapısı ve Fe/HNT-Al₂O₃ kompozit yarıiletken katalizörünün görüntüleri.

Ağ yapılı ve açık gözenekli Al₂O₃ seramik destek tabakası üzerine, fotokatalitik özellik kazandırmak amacıyla, pH:4’te üretilen toz Fe/HNT-III kompozit yarıiletken heterojen katalizörü ile kaplama yapılmıştır. Bunun için öncelikli olarak geliştirilen Fe/HNT yarı iletken katalizörünün partikül boyut dağılımı analizi yapılmış ve Şekil 5.9’da görüldüğü gibi homojen dağılım olduğu görülmüştür.



Şekil 5.9: Toz Fe/HNT kompozit yarıiletken katalizörün partikül boyut dağılımı.

Ağırlıkça %25 oranında yarı iletken heterojen katalizör içeren sulu çözelti pH=10 olacak şekilde hazırlanmış asıltıya ağ yapılı Al₂O₃ destek tabakaları daldırılarak vakum altında kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaplama aşamasından sonra, numuneler 80 °C’de etüvde 15 dk kurutulmuştur. Kaplama ve kurutma prosedürü ardışık olarak 3 defa tekrarlanmıştır. Sonuçta elde edilen Fe/HNT-Al₂O₃ numuneleri, 350 °C, 450 °C ve 600 °C’de 2 saat olacak şekilde sinterlenmiş ve nihai fotokatalizör yapılar elde edilmiştir.

5.2.3. HNT, Fe/HNT ve Fe/HNT-Al₂O₃’ün Karakterizasyon Çalışması

Heterojen fotokatalizörlerin geliştirilmesi için kullanılan doğal HNT minerali ve üretilen toz Fe/HNT kompozit katalizörleri UV-vis DRS (Shimadzu 2101) ile analiz edilmiştir. Spektrum sonuçlarına göre, HNT ve toz Fe/HNT kompozit katalizörlerine ait bant aralığı enerjileri (öngörülebilir) Tauc Plot analiz yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Tauc Plot analizi, UV-vis spektroskopisi ile elde edilen optik absorpsiyon spektrumlarından yararlanarak, yarı iletken amorf ve kristalin nanomalzemelerin eşik enerji değerlerinin bulunmasında uygulanabilir [198], [199].

$$(\alpha h\nu)^n = \alpha_0(h\nu - E_g) \quad (5.1)$$

Burada,

α : Absorpsiyon katsayısı

h : Plank sabiti ($6,626 \times 10^{-34} \text{ m}^2\text{kg/s}$)

ν : Frekans (Hz)

E_g : Optik eşik enerjisi (eV)

n : Elektron transfer faktörü (2)

şeklinde ifade edilmektedir. Tauc Plot denkleminde yola çıkarak ve UV-DRS spektrumundaki dalgaboyu (λ) ve absorbans (A) değerlerinden yararlanarak;

$$h\nu = 1240 \text{ (eV*nm)} / \lambda \text{ (nm)} \quad (5.2)$$

$$\alpha = 2,303 \times A \quad (5.3)$$

değerleri hesaplanmaktadır. Eşik enerjisi (eV) değerine karşılık $(ah\nu)^n$ grafiği çizilerek ve enerji eksenini kesecek şekilde bir doğru indirilerek yarıiletken katalizöre ait eşik enerjisi (eV) değeri bulunmaktadır.

HNT minerali ve Fe/HNT, Fe/HNT-Al₂O₃ katalizörlerinin morfolojik ve elementel analizleri SEM, EDS ve XRD cihazları ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, HNT ve toz Fe/HNT kompozit katalizörünün yüzey alanı hesabı (BET analizi), boyut analizi ve zeta potansiyeli ölçümleri ve TGA analizleri yapılmıştır. Analizlerin yapımında kullanılan cihazlar Tablo 5.3'te sunulmuştur. Reaksiyon sonrası çıkış suyuna da demir analizi yapılarak katalizör yüzeyinden ayrışmaların olup olmadığı kontrol edilmiştir.

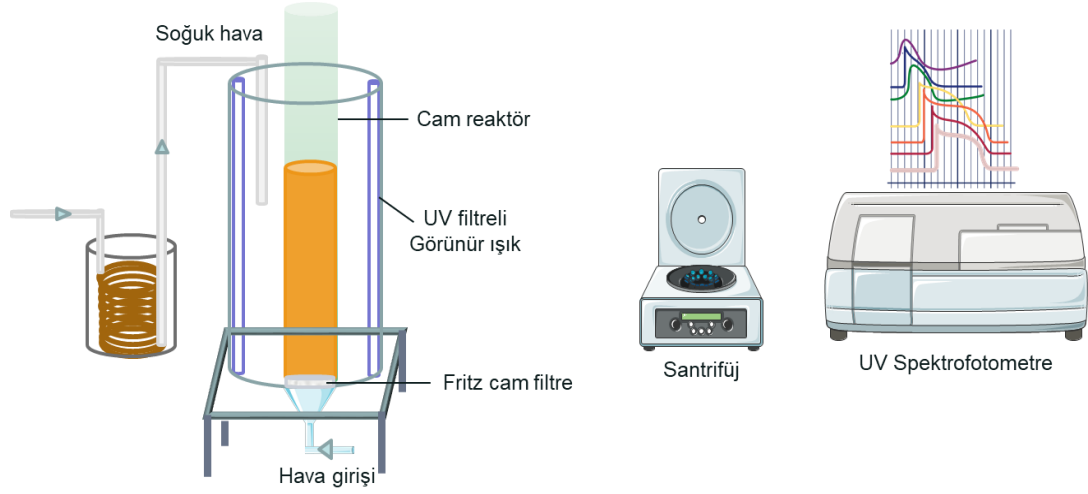
Tablo 5.3: HNT minerali ve Fe/HNT, Fe/HNT-Al₂O₃ yarıiletken katalizörlerinin karakterizasyonu için kullanılan cihazlar.

Analiz	Cihaz
UV- Difüz Reflektans Spektroskopisi (UV-DRS)	Shimadzu UV-2600
Toz Kırınım Difraktometresi (XRD)	Rigaku D-MAX 2200V/PC
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	Philips XL 30 SFEG
Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)	Perkin Elmer Spektrum 100
Yüzey Alanı Ölçümü (BET)	Micromeritics Instrument Corp.
Termogravimetrik analiz (TGA)	Mettler Toledo TGA 2 Star
Boyut analizi	Malvern lazerli zeta-nano sizer
Zeta potansiyeli	Malvern lazerli zeta-nano sizer
Demir analizi	Hach Lange DR3800

5.2.3. Fe/HNT Heterojen Yarıiletken Katalizörünün Fotokatalitik Performansının Araştırılması

Geliştirilen toz Fe/HNT kompozit yarıiletken heterojen katalizörlerin fotokatalitik performanslarını araştırmak adına RO16 tekstil boyar maddesinin giderim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar, Şekil 5.10'da gösterilen 1 L kapasiteli, laboratuvar ölçekli, bora silikat cam, kolon tipi reaktörde yürütülmüştür. Reaktörün etrafı 6 adet görünür ışık kaynağı (Philips 8W-840T) ile çevrelendirilmiş ve UV ışığını engellemek için lambaların önünde filtreler ($\lambda > 400$ nm) kullanılmıştır. Reaktörün altından sisteme hava verilerek homojen bir karışım elde edilmesi ve sisteme beslenen hava ile

oksijen radikallerinin oluşumuna imkan verilerek fotokatalitik parçalanma veriminin artması hedeflenmiştir. Ayrıca, lamba-reaktör düzeneği arasına üstten soğuk hava verilmesi ile de procesten kaynaklı sıcaklık artışının önüne geçilmiştir.



Şekil 5.10: RO16 boyar maddesinin gideriminde kullanılan PcO sistemi.

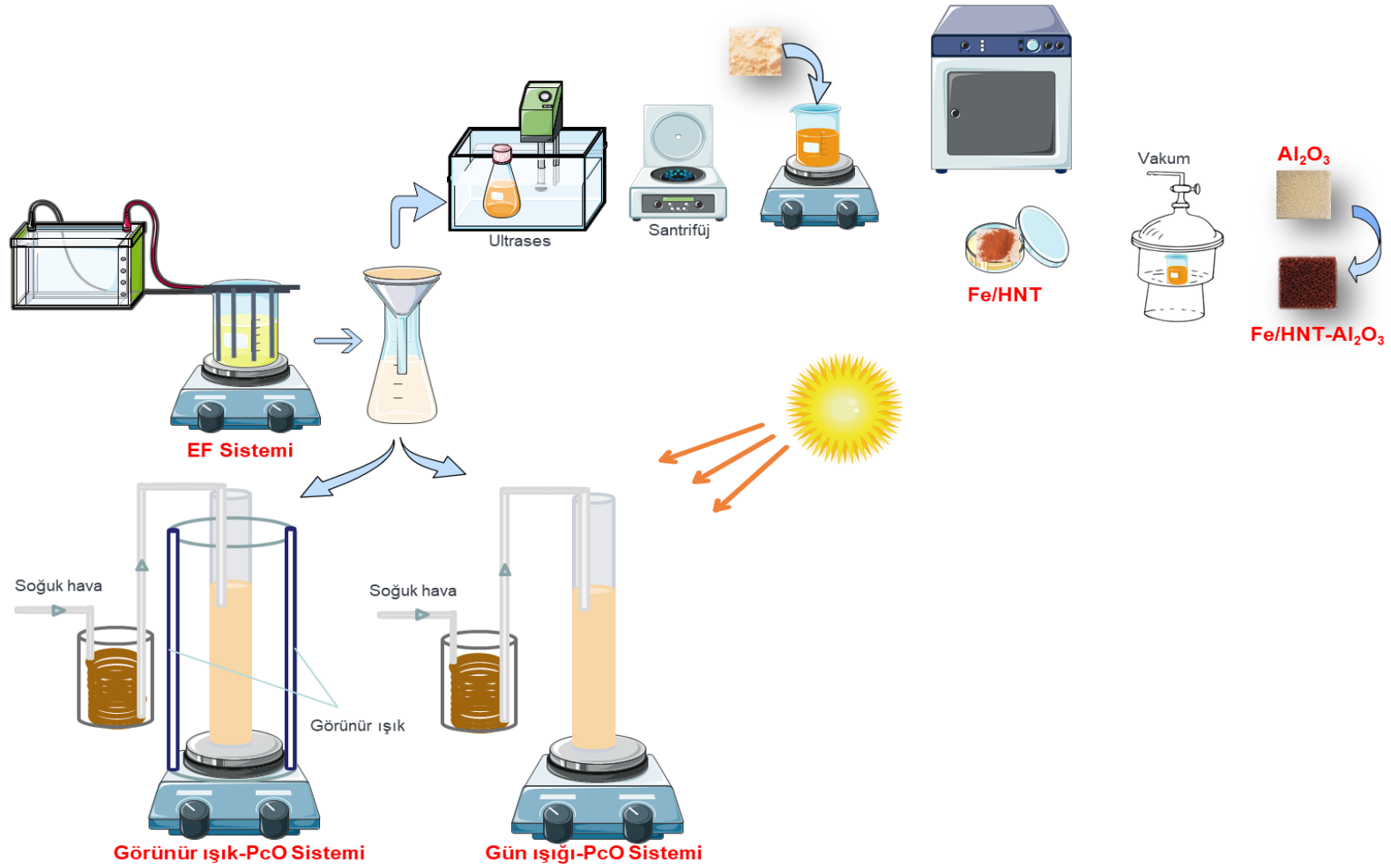
Fe/HNT-I, Fe/HNT-II, Fe/HNT-III ve TiO₂ (P25) katalizörlerinin fotokatalitik performansları 500 mL, 20 mg/L RO16 boyar maddesinin giderimi üzerinden araştırılmıştır. Deneyler sırasında her bir katalizör için 1 g/L katalizör miktarı seçilmiş ve prosesinin ilk 30 dk'lık periyodu, adsorpsiyon-desorpsiyon dengeye ulaşınca kadar ışık kapalı olarak yürütülmüştür. Adsorpsiyon işleminin sonunda 10 mM olacak şekilde %35'lik H₂O₂ eklenmiş ve fotokatalitik işlem için ışıklar açılmıştır. Belirli aralıklarla reaktörün üst kısmından manuel olarak numuneler alınarak 6000 devir/dakikada hızında 5 dakika santrifüj edilmiş (Hettich/EBA 20) ve sulu fazın katalizörden ayrılması sağlanmıştır. RO16 boyar maddesine ait renk giderim verimi UV-Vis spektrofotometresi (Hach Lange, DR 3800) ile takip edilmiştir. Yapılan bu ön çalışma ile katalizörün görünür bölgedeki fotokatalitik etkinliğinin araştırılmasının yanı sıra kompozit katalizördeki demir kaynağının etkisi de araştırılmıştır.

5.2.4. İlaç Endüstrisine Ait Atıksuyun Arıtımı

Bu çalışmanın temel çıkış noktası, EF prosesi ile ilaç endüstrisine ait atıksuda bulunan dirençli organik bileşiklerin ön işlem ile parçalanarak daha kolay parçalanabilir hale getirilmesi ve ardından proses sonrası açığa çıkan Fe(OH)₃ çamurunun katalizör üretiminde ham malzeme olarak kullanımı için malzeme ve proses geliştirme

alışmalarının yapılmasıdır. EF prosesinden oluşan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ amuru ile ülkemizdeki maden sahalarından çıkarılan, çok özel bir morfolojiye sahip HNT mineralinin kullanımıyla gün ışığı altında etkili bir şekilde çalışabilen kompozit heterojen katalizör elde edilmiştir. Ardından, PcO prosesinde kullanılan katalizörün ortamdan kolaylıkla ayrılması ve tekrar kullanılabilmesi için toz halindeki kompozit heterojen katalizör ağ yapılı seramik (Al_2O_3 tabanlı) destek tabakalarına yüklenerek literatürde rastlanmamış bir başka kompozit heterojen katalizör geliştirilmiştir. Bu şekilde uygun ardışık arıtım prosesinin tasarımı ve uygulanan işlemlere ait akım şeması şekil 5.11’de gösterilmiştir.

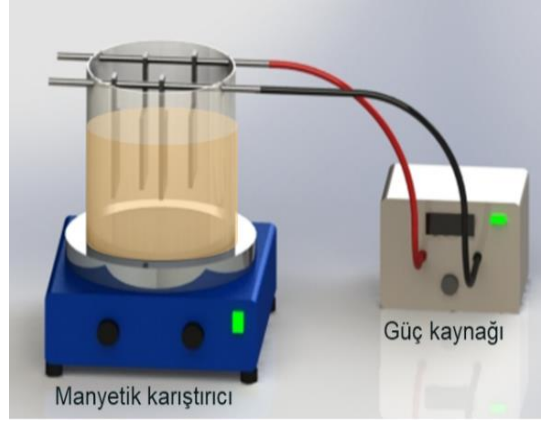
Kompozit katalizörlerin üretim şartlarının ve ardışık arıtım proses koşullarının belirlenmesinin ardından PcO sistemi güneş ışığı altında kurulmuştur (şekil 5.11). Güneş ışığı altında toz Fe/HNT ve ağ yapılı Fe/HNT- Al_2O_3 kompozit katalizörleri ile yürütülen PcO alışmaları Ağustos 2023’te (ışık şiddeti yaklaşık 87750 LUX = 12,8 mW/cm^2 olarak ölçülmüştür) Gebze Teknik niversitesi kampüsünde gerçekleştirilmiştir. Proses sırasında belli aralıklarla numuneler alınıp, organik maddelerin giderimi TOK analizi ile izlenmiştir.



Şekil 5.11: İlaç endüstrisine ait atıksuyun arıtımına ilişkin proses akım şeması.

5.2.4.1. İlaç Endüstrisine Ait Atıksuyun EF Prosesi ile Ön Arıtımı

EF prosesinin gerçekleştirildiği reaktör, 1L hacminde polipropilen (PP) malzemeden oluşmaktadır (Şekil 5.12). Reaktör, anot ve katot olarak kullanılan dört demir elektrottan (her elektrotun yüzey alanı: 22,5 cm²; kalınlık: 0,3 cm; elektrotlar arasındaki mesafe: 2,0 cm) oluşmaktadır. Katot ve anot elektrotları, paralel modda bir DC güç kaynağına (NETES 6303D) bağlanmıştır. Reaktör içinde homojen ortam sağlamak için manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. İşlemlerde kullanılan elektrotlar, hacimce %5'lik HCl çözeltisi ile elle temizlenmiş, ardından distile su ile yıkanarak kurutulmuştur. Her bir deney 0,55 L atıksu işletme kapasitesi ile yapılmıştır.



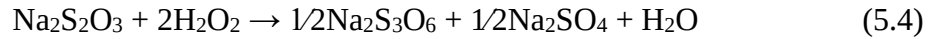
Şekil 5.12: Laboratuvar ölçekli elektro-Fenton reaktörü.

EF prosesi, 5 ve 10 mA/cm² akım yoğunluğunda, pH:3'te (pH ayarlaması 2,5 M H₂SO₄ ile yapılmıştır) 2 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. İstenilen akım yoğunluklarını ayarlayabilmek ve iletkenliği arttırmak adına NaCl kullanılmıştır.

EF prosesi, düşük enerji ve optimum demir miktarını sağlamak adına 1 dakika akım verilip 5 dakika akım kapalı olacak şekilde yürütülmüştür. Proses prosedürü gereğince, öncelikle sisteme 1 dakika akım verilmiş ve ortama salınan demir iyon konsantrasyonu OES-ICP cihazı (Perkin Elmer Optima 7000 DV) ile tespit edilmiştir. Fe:H₂O₂ mol oranı 1:10 olacak şekilde belirlenmiş ve %35'lik H₂O₂ akım kesildikten sonra ortama verilmiştir. EF prosesi, kesikli döngüler halinde gerçekleştirilmiş ve proses sonrası 4N NaOH ilave edilip pH değeri artırılarak Fe(OH)₃ çamurunun oluşması ve çöktürülmesi sağlanmıştır.

Çöktürme işlemi sonrası $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çamuru filtre edilerek ayrılmış ve temizlenip 100°C 'de kurutulmuştur. EF prosesi sırasında belli aralıklarla numuneler alınıp, santrifüj edildikten sonra organik maddelerin giderimi TOK analizi ile tespit edilmiştir.

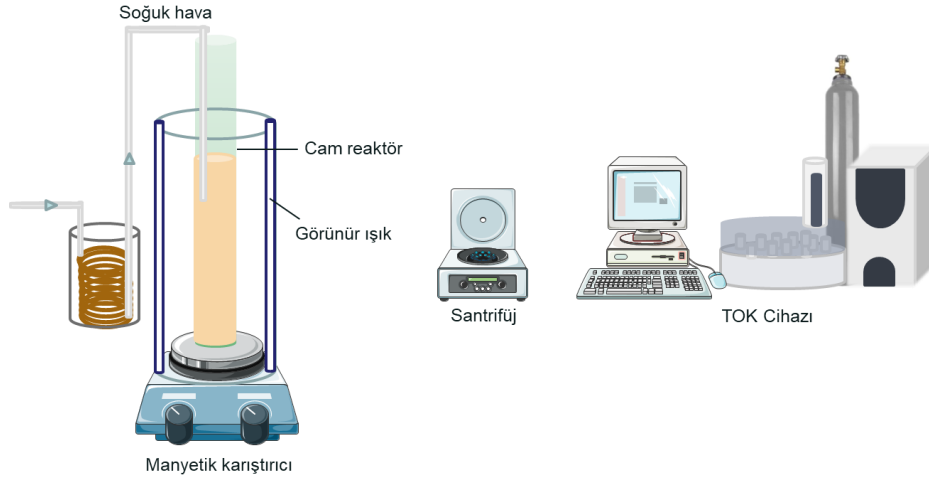
Fenton, elektro-Fenton reaksiyonlarının durdurulmasında en bilinen yöntem, NaOH ilavesi ile çözeltilerin pH değerlerinin 9-10 aralığına getirilmesidir [200]–[202]. Ancak, bazı durumlarda ortamda bulunan H_2O_2 'in ortamda farklı reaksiyonlar gerçekleştiği görülmüştür [122]. Bundan dolayı, ortamdaki H_2O_2 konsantrasyonunun tüketimine dayanan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ilavesi de Fenton reaksiyonlarını durdurmanın bir diğer yolu olarak gösterilmiştir ve bunun için 0.1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisi hazırlanmıştır [203]. Analiz için alınan numunelere, numune hacmine ve H_2O_2 miktarına göre gerekli olan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ miktarı Eşitlik 5.4'teki reaksiyona göre stokiyometrik olarak hesaplanmıştır ve ilave edilmiştir.



5.2.4.2. İlaç Endüstrisine Ait Atıksuyun PcO Prosesi ile Arıtımı

EF prosesi ile ön arıtımı yapılmış atıksu içerisindeki demir iyonlarını çöktürebilmek adına ortama 4N NaOH ilave edilmiş ve çöken $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çamuru filtre edilerek sulu fazdan ayrılmıştır. PcO prosesinin gerçekleştirildiği reaktör, UVA ışığı geçiren bora silikat cam malzemeden oluşmaktadır. Reaktör çalışma koşullarına göre etrafı UVA/UV-Led/görünür lamba düzeneğinin yerleştirilebileceği şekilde tasarlanmıştır. İlaç endüstrisinden temin edilen atıksuyun PcO çalışmaları öncelikle Şekil 5.10'da gösterilen reaktör sisteminde gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Ancak, reaktörün altından hava beslenmesi durumunda numunede köpük oluşumu gözlenmiş ve homojen bir karışım sağlanamamıştır. Bu sebeple, Şekil 5.13'te gösterildiği gibi ikinci bir PcO reaktör sistemi kullanılmış ve karışım manyetik karıştırıcı yardımıyla sağlanmıştır. Proses süresince ışık kaynaklı sıcaklık artışının önüne geçmek adına sistemin sıcaklığı soğuk hava ile kontrol edilmiştir. Reaktördeki suyun tahliyesi ve alınması gereken numuneler manuel olarak reaktörün üst kısmından sağlanmıştır. PcO prosesi için hazırlanan lamba düzeneğinde kullanılan lambalar ise görünür lambalar olup her biri 8 Watt gücündedir. Reaktörün etrafında 6 adet lamba bulunmaktadır ve

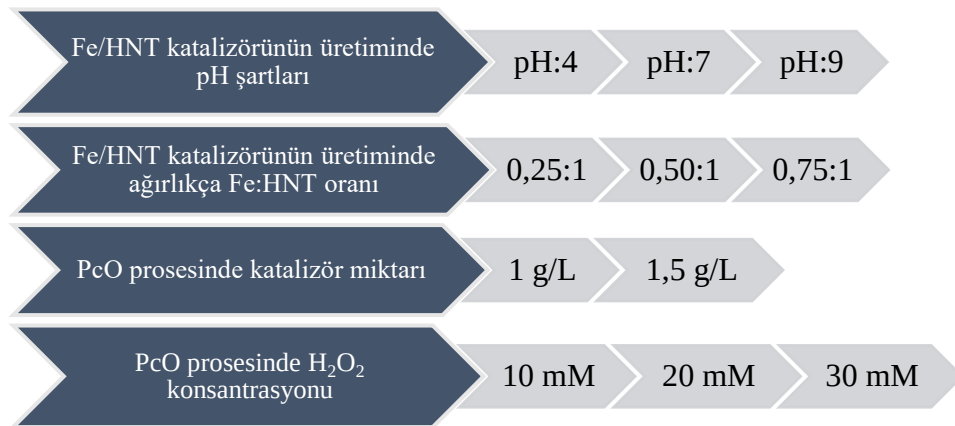
alüminyum folyo kaplanmış pleksi silindir içine hegzagonal olarak yerleştirilmiştir. PcO sisteminde her bir deney 0,5 L atıksu işletme kapasitesi ile yapılmıştır.



Şekil 5.13: İlaç endüstrisine ait atıksuyun gideriminde kullanılan PcO sistemi.

İlaç endüstrisine ait atıksuyun PcO prosesi ile arıtmada uygulanan değişkenler; 1 ve 1,5 g/L katalizör miktarı, pH~3 (atıksuyun ve katalizörün zeta potansiyeli değerlerine göre pH değerine karar verilmiştir ve pH ayarlaması 2,5 M H₂SO₄ ile yapılmıştır) ve H₂O₂ konsantrasyonu 10, 20 ve 30 mM olacak şekilde belirlenmiştir. 4 saat boyunca gerçekleştirilen PcO denemeleri en az 2 tekrarlı olacak şekilde yürütülmüştür.

Partikül Fe/HNT heterojen yarıiletken katalizörün üretim şartları ve PcO prosesinin yürütülmesine ilişkin tüm deney şartlarının özeti şematik olarak Şekil 5.14’te sunulmuştur.



Şekil 5.14: Fe/HNT katalizörünün üretim koşulları ve PcO prosesinin deney şartları.

Toz Fe/HNT kompozit yarıiletken heterojen katalizörün üretiminde pH değeri ve katalizördeki demir içeriğinin oranı, PcO prosesinde kullanılan katalizör ve H₂O₂ miktarındaki değişiklikler göz önüne alındığında ve her bir deney setinin en az 2 tekrarlı yapılması durumunda laboratuvar ölçekli 108 set deney yapılması planlanmıştır. Ancak, enerji, zaman ve kimyasal sarfiyatları düşürebilmek adına Minitab 18 programı kullanılarak deney tasarımı yapılarak hedeflenen deney set sayısı azaltılmıştır. Deney tasarımı sonrası deney planı Tablo 5.4'te verilmiştir. Yapılan deney tasarımı ile deney sayısı 36 sete düşürülmüştür.

Bu doğrultuda gerçekleştirilen çalışmalar ile optimum Fe/HNT katalizör üretim şartları ve PcO proses şartları, arıtım prosesi sırasında belli aralıklarla alınan numunelerin TOK analizi sonuçlarına göre belirlenmiştir. Böylece, ağ yapılı Al₂O₃ yapılar üzerine yüklenecek olan Fe/HNT türüne de karar verilmiştir. Üretilen ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilen ağ yapılı Fe/HNT-Al₂O₃ kompozit katalizörlerin fotokatalitik performansı ilaç endüstrisine ait atıksuyun arıtımında araştırılmıştır. Belirlenen optimum kalsinasyon sıcaklığının ardından ağ yapılı Fe/HNT-Al₂O₃ kompozit katalizörünün ve toz Fe/HNT kompozit katalizörünün kontrol ve tekrar kullanılabilirlik çalışmaları yürütülmüştür.

Tablo 5.4: Arıtım prosesi ve katalizör üretim şartlarına göre deney tasarımı.

Deney No	Fe/HNT üretiminde pH değeri	Katalizör miktarı (g/L)	H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mM)	Ağırlıkça Fe:HNT oranı
1	4	1,0	10	0,25:1
2	4	1,0	20	0,25:1
3	4	1,0	10	0,50:1
4	4	1,0	10	0,75:1
5	4	1,0	10	0,50:1
6	4	1,0	30	0,50:1
7	4	1,5	30	0,75:1
8	4	1,5	30	0,25:1
9	4	1,5	20	0,75:1
10	4	1,5	20	0,75:1
11	4	1,5	20	0,25:1
12	4	1,5	20	0,50:1
13	7	1,0	10	0,50:1
14	7	1,0	20	0,50:1
15	7	1,0	20	0,75:1
16	7	1,0	20	0,25:1
17	7	1,0	10	0,75:1
18	7	1,0	10	0,75:1
19	7	1,5	10	0,25:1
20	7	1,5	10	0,50:1
21	7	1,5	30	0,25:1
22	7	1,5	30	0,25:1
23	7	1,5	30	0,50:1
24	7	1,5	30	0,75:1
25	9	1,0	10	0,75:1
26	9	1,0	30	0,75:1
27	9	1,0	30	0,25:1
28	9	1,0	30	0,50:1
29	9	1,0	20	0,25:1
30	9	1,0	20	0,25:1
31	9	1,5	20	0,50:1
32	9	1,5	20	0,75:1
33	9	1,5	10	0,50:1
34	9	1,5	10	0,50:1
35	9	1,5	10	0,75:1
36	9	1,5	10	0,25:1

5.2.5. TerHCl İlaç Etken Maddesinin Fe/HNT ve Fe/HNT-Al₂O₃ ile Fotokatalitik Oksidasyon Prosesi ile Giderimi

İlaç firmasından temin edilen 2.atıksu numunesinde TerHCl ilaç etken maddesinin bulunması sebebiyle geliştirilen toz Fe/HNT ve ağ yapılı Fe/HNT-Al₂O₃ kompozit katalizörleri ile TerHCl ilaç etken maddesinin fotokatalitik parçalanması/bozunması araştırılmıştır.

Fotokatalitik oksidasyon prosesi için Şekil 5.13'te gösterilen PcO sistemi kullanılmıştır. Bu süreçte 500 mL, 20 mg/L TerHCl çözeltisi hazırlanmış ve 1 g/L toz Fe/HNT veya 3 adet ağ yapılı Fe/HNT-Al₂O₃ kompozit katalizörü kullanılmıştır. Prosesin ilk 30 dk'lık periyodu, adsorpsiyon-desorpsiyon dengeye ulaşınca kadar ışık kapalı olarak yürütülmüştür. Adsorpsiyon işleminin sonunda 10 mM olacak şekilde %35'lik H₂O₂ eklenmiş ve ışıklar açılmıştır. Belirli aralıklarla reaktörün üst kısmından manuel olarak numuneler alınarak 6000 devir/dakikada hızında 5 dakika santrifüj edilmiş (Hettich/EBA 20) ve sulu fazın katalizörden ayrılması sağlanmıştır. TerHCl ilaç etken maddesinin giderim verimi UV-Vis spektrofotometresi (Hach Lange, DR 6000), 254 nm dalga boyunda bir UV dedektörü ile donatılmış HPLC (Shimadzu LC-20AD) cihazı ve TOK (Hach-Lange IL-550 TOK ölçer) cihazı ile takip edilmiştir.

5.3. Enerji Tüketimi

Enerji tüketimi, İOP'lerin ve elektrokimyasal proseslerin işletme maliyetinin önemli bir yüzdesini oluşturur. Bu nedenle görünür ve güneş ışığı kaynakları için ardışık proseslerin (EF ve PcO) optimum çalışma koşullarına bağlı olarak elektrik enerjisi tüketim değerleri hesaplanmıştır. DC beslemesi için optimum çalışma koşullarında EF prosesinin enerji tüketimi hesabı aşağıdaki eşitliğe göre yapılmıştır [204], [205]:

$$E = \frac{U \times I \times t}{V} \quad (5.5)$$

Burada;

E: kWh/m³ cinsinden tüketilen enerji,

U: volt cinsinden hücre voltajı,

I: amper cinsinden akım yoğunluğu,

t: saat cinsinden zaman,

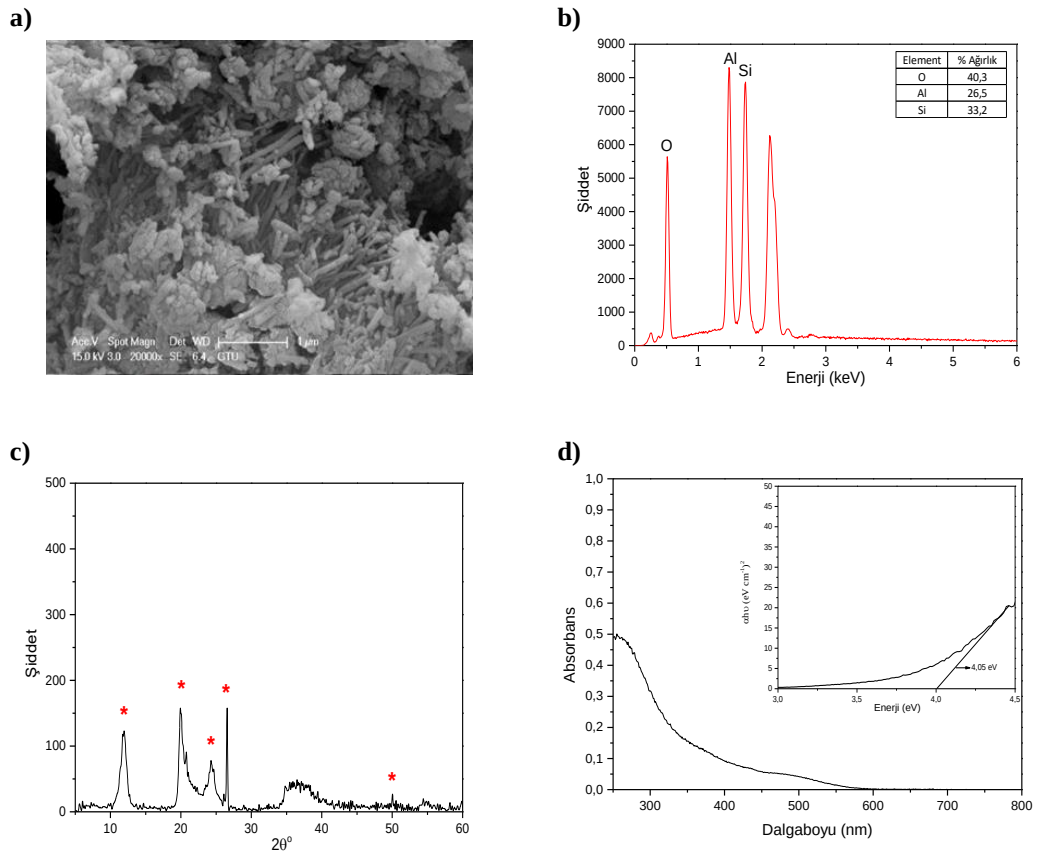
V: atık su örneğinin hacmidir (m^3).

PcO prosesi için enerji tüketimi ise optimum deney koşullarında (4 saatlik işlem süresi ve 500 mL ön işleme tabi tutulmuş ilaç endüstrisi atıksu numunesi) kullanılan görünür ışıkların (6 lamba, 8 W/lamba) enerji tüketimi üzerinden hesaplanmıştır.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. HNT Minerali ve Fe/HNT, Fe/HNT-Al₂O₃ Yarıiletken Katalizörlerinin Karakterizasyon Çalışmasının Sonuçları

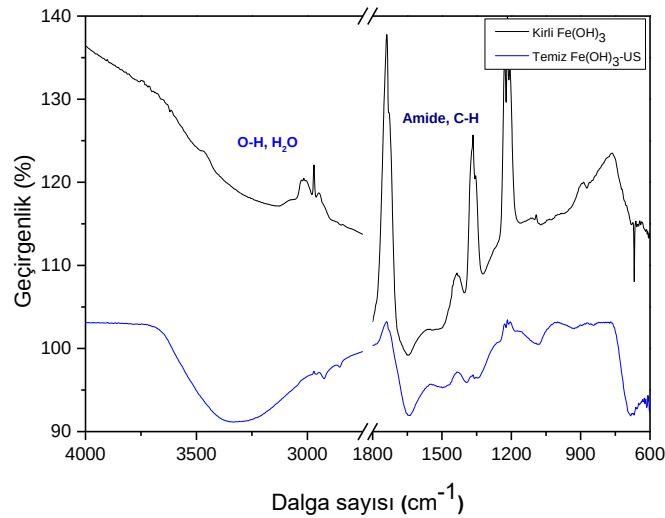
Doğal HNT mineralinin (72,2 m²/g spesifik yüzey alanına sahip) karakterizasyon sonuçları Şekil 6.1’de özetlenmiştir. Analiz sonuçlarına göre HNT'nin SEM görüntüsünden silindirik şekilli tüp formunu görmek mümkündür. EDS spektrumunda da HNT'nin (Al₂Si₂O₅(OH)₄.nH₂O) kimyasal formülündeki, oksijen (0,5 keV), alüminyum (1,8 keV) ve silika (1,9 keV) pikleri belirgin bir şekilde görülmüştür. Doğal HNT mineralinin içeriğindeki SiO₂ ve Al₂O₃'ten kaynaklı metallerin oranı (Si:Al) ortalama %1,33 oranındadır [206]. Tez çalışmasında kullanılan doğal HNT mineralinin içeriğindeki Si:Al oranı ise %1,25 olarak bulunmuştur.



Şekil 6.1: HNT mineralinin a) SEM, b) EDS, c) XRD ve d) UV-DRS analiz sonuçları.

HNT'nin XRD analiz sonucuna göre 12°, 20° ve 26°'ye karşılık gelen pikler HNT'nin kristal yapıda olduğunu göstermektedir. HNT mineraline ait UV-DRS spektrumu ise tek başına görünür bölgede etkili olmadığını ve Tauc's Plot analizlerine göre de öngörülebilir doğrudan bant aralığı (Eg) değerinin 4,05 eV olduğu ve yalıtkan olduğu belirlenmiştir.

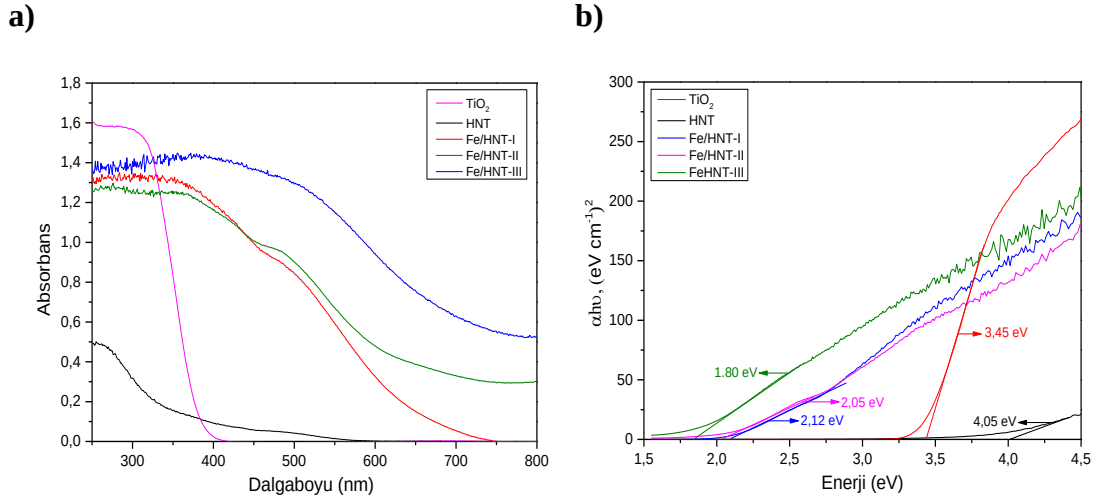
Doğal bir kil minerali olan HNT ile FeCl₃, FeSO₄ ve EF prosesi sonrası oluşan Fe(OH)₃ çamuru kullanılarak pH değerinin 9 olduğu şartlarda, yapısında Fe:HNT oranı ağırlıkça 0,25:1 olacak şekilde üretilen toz kompozit heterojen katalizörler sırasıyla Fe/HNT-I, Fe/HNT-II ve Fe/HNT-III olarak adlandırılmıştır. EF prosesi sonrası oluşan Fe(OH)₃ çamur kurutulduktan sonra 100 mg/L olacak şekilde sulu çözeltisi hazırlanmış ve temizlenmesi için 10 dk boyunca ultrasese maruz bırakılmıştır. Bu süre esnasında aralıklarla numuneler alınarak TOK analizi yapılmıştır. 10. dk itibari ile TOK değerindeki artış durmuş ve son değer 8,6 mg/L olarak ölçülmüştür. Ayrıca, Fe(OH)₃ çamuru yapısındaki kirliliklerin giderildiği Şekil 6.2'de gösterilen FTIR analiz sonucu ile de tespit edilmiştir.



Şekil 6.2: Fe(OH)₃ çamurunun temizlenmesi sonrası FTIR analizi.

Üretilen toz Fe/HNT-I, Fe/HNT-II ve Fe/HNT-III kompozit katalizörlerinin ve PcO proseslerinde sıklıkla tercih edilen TiO₂ ticari katalizörün görünür ışık bölgesinde etkinliklerini araştırmak adına UV-DRS analizi yapılmıştır. Şekil 6.3-a'da verilen UV spektrum dağılımdan da görüldüğü gibi saf TiO₂ nanopartikülleri sadece UV bölgesinde ($\lambda < 400$ nm) iyi bir absorpsiyon performansı gösterirken, Fe/HNT

heterojen katalizörlerinin absorpsiyonu UV bölgesinden görünür bölgeye kadar uzanmıştır. Fe/HNT katalizörleri için görünür bölgedeki absorpsiyon mukavemetlerindeki artış, katalizörlerin gün ışığı altında çalışabileceğini göstermektedir.

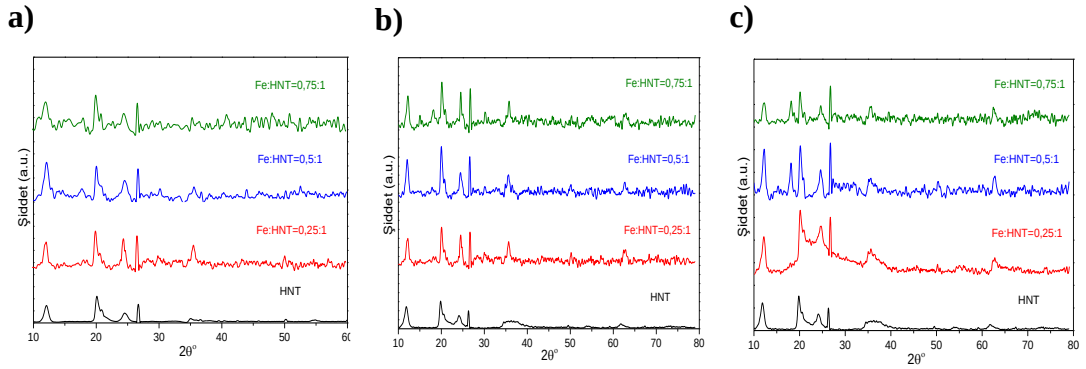


Şekil 6.3: Katalizörlerin a) UV-DRS ve b) Tauc Plot analiz sonuçları.

Ayrıca, katalizörlere ait bant boşluğu enerjileri, Tauc Plot yöntemi kullanılarak hesaplanmış ve analiz sonuçları Şekil 6.3-b’de gösterilmiştir. Saf TiO₂ için bant boşluğu enerji değeri (E_g) 3,45 eV iken, HNT, Fe/HNT-I, Fe / HNT-II ve Fe/HNT-III katalizörleri için E_g değerleri sırasıyla 4,05, 2,12, 2,05 ve 1,80 eV şeklindedir. HNT mineralinin modifikasyonu ile geliştirilen katalizörlerin gün ışığı altında etkili bir şekilde çalışabileceği sonucuna varılmasının yanı sıra, geliştirilen katalizörlerinin birer yarı iletken olduğu da tespit edilmiştir. Aynı zamanda, Fe/HNT-III katalizörünün fotokatalitik performansının da Fe/HNT-I ve Fe/HNT-II’ye kıyasla görünür ışık altında etkili olduğu RO16 boyar maddesinin Şekil 6.10’da verilen giderim verimi sonuçlarında da görülmüştür. Sonraki deneysel çalışmaların yürütülmesinde Fe/HNT-III katalizörü seçilmiştir ve geliştirilen toz kompozit katalizör Fe/HNT şeklinde ifade edilmiştir.

Geliştirilen yarıiletken katalizörün demir kaynağının belirlenmesinin ardında Fe/HNT heterojen yarıiletken katalizörünün üretim şartlarının etkisi araştırılmıştır. Bu doğrultuda, HNT mineralinin iç ve dış yüzeyindeki yüklerin bulunduğu ortamın pH değerine göre farklılık gösterdiğinden dolayı Fe/HNT üretiminde pH değeri 4, 7 ve 9 olacak şekilde değiştirilmiştir. Ayrıca, HNT yüzeyinde tutunan demir miktarının

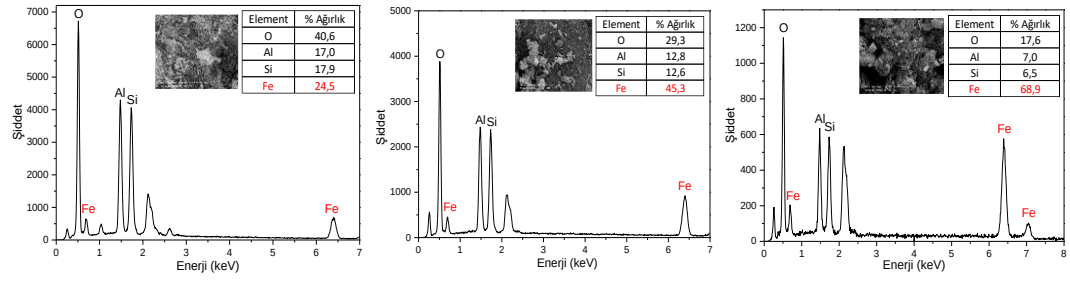
etkisini görmek adına Fe:HNT oranı ağırlıkça 0,25:1; 0,50:1 ve 0,75:1 olacak şekilde Fe/HNT heterojen yarıiletken katalizörler geliştirilmiştir. Geliştirilen Fe/HNT katalizörlerine XRD analizleri yapılmış ve sonuçlar Şekil 6.4'te verilmiştir. HNT mineralinin ve Fe/HNT heterojen yarıiletken katalizörünün XRD sonuçlarında, 12°, 20° ve 26°'deki piklere istinaden hem mineralin hem de katalizörün kristal yapıda olduğu görülmektedir. Ayrıca, Fe/HNT heterojen yarıiletken katalizörünün XRD sonuçlarında 10°-20°, 20°-25°, 30°-35° ve 45°'de de demir pikleri görülmüştür [207], [208].



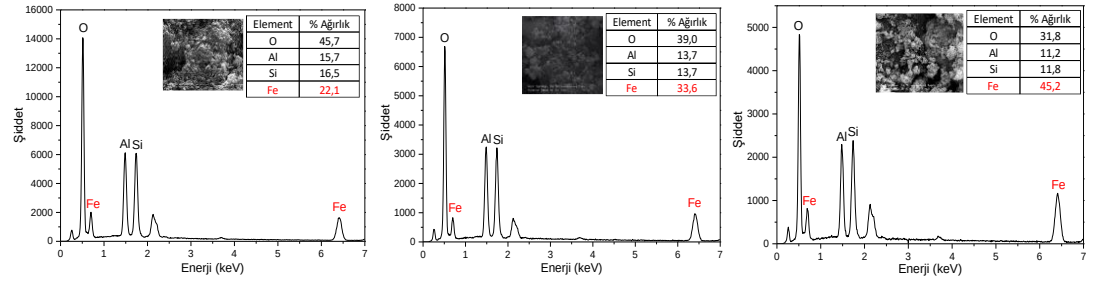
Şekil 6.4: a) pH:4, b) pH:7 ve c) pH:9 koşullarında üretilen Fe/HNT katalizörüne ait XRD analiz sonuçları.

Geliştirilen Fe/HNT katalizörlerine SEM ve EDS analizleri de yapılmış ve sonuçlar Şekil 6.5'te verilmiştir. SEM ve EDS analiz sonuçları incelendiğinde; HNT mineralinin tübüler yapısının korunduğu ve pH değerinin artışıyla HNT minerali üzerine yüklenen ağırlıkça demir oranının azaldığı görülmüştür. Bunu sebebi olarak, HNT mineralinin yüzey yüklerinin değişiyor olması ve pH değerinin artması ile iyon formundaki Fe(III)'ün $\text{Fe}(\text{OH})_3$ şeklinde ortamda bulunmasıdır. Sulu ortamın pH değerinin 4 olması durumunda HNT mineralinin dış yüzey yükü negatif (-) yüklü olması ortamdaki Fe^{+3} iyonlarının burada tutunmasına olanak sağlamaktadır. Ancak, pH değerinin 9'a yükseltilmesi ile HNT mineralinin dış yüzey negatif (-) yükünün artmasına rağmen Fe^{+3} iyonlarının ortamda olmaması sebebiyle yüklenen demir oranında azalma görülmüştür.

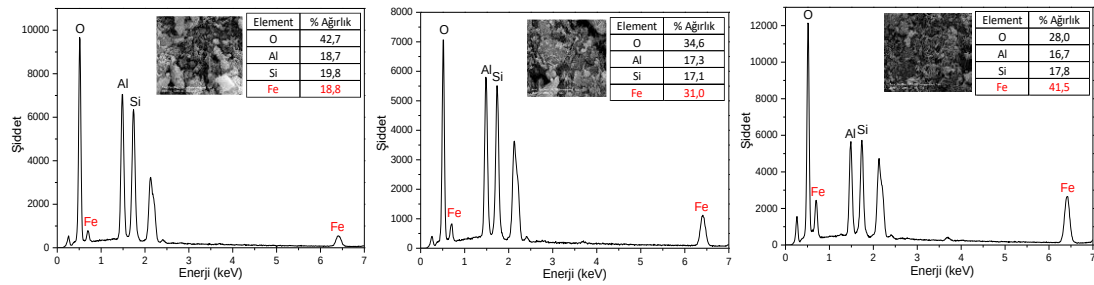
a)



b)



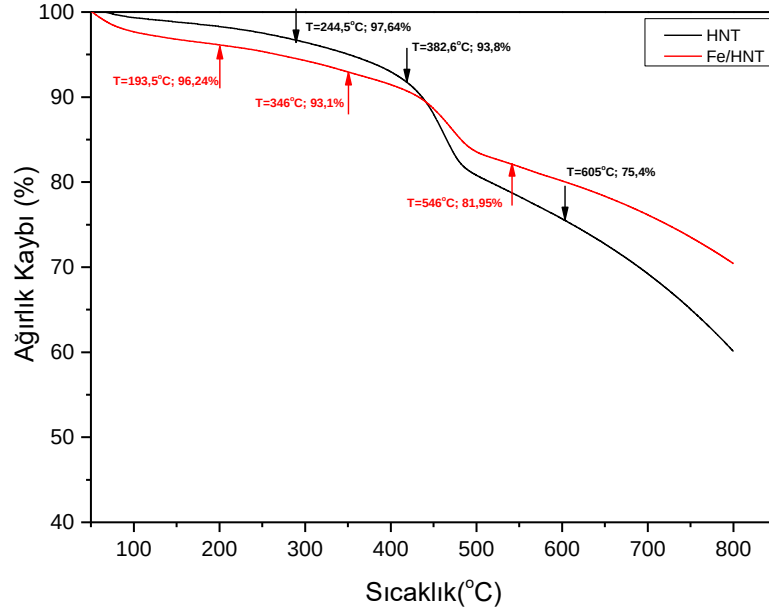
c)



Şekil 6.5: a) pH:4, b) pH:7 ve pH:9 koşullarında üretilen Fe/HNT katalizörüne ait EDS ve SEM analiz sonuçları.

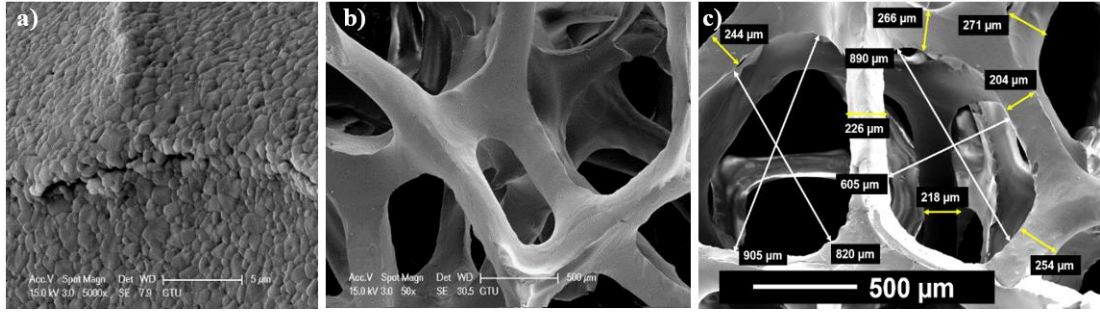
Ayrıca, HNT minerali ve toz Fe/HNT kompozit yarıiletken heterojen katalizörünün TGA analizi 50 ila 800 °C sıcaklık aralığında (10°K/dk ısıtma hızında) gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 6.6'da verilmiştir. TGA analiz sonuçlarına göre 240 °C'den sonra HNT mineralinin yük kaybında artış olduğu görülmüş ve toz Fe/HNT kompozit yarıiletken heterojen katalizör için kalsinasyonu sıcaklığı 180 °C olarak belirlenmiştir. Fe/HNT yarıiletken katalizörüne ait TGA analiz sonucu da ağ yapılı Fe/HNT-Al₂O₃ kompozit katalizörünün kalsinasyonu sıcaklığının belirlenmesinde yol gösterici olmuştur. Buna istinaden, 350 °C'den sonra toz Fe/HNT kompozit yarıiletken heterojen katalizörünün yük kaybında artış olduğu görülmüş ve ağ yapılı katalizörlerin kalsinasyonu için optimum kalsinasyonu sıcaklığının 350 °C olacağı düşünülmüştür.

Ancak, yine de malzemenin yüksek sıcaklıklarda kalsinasyonu sonucu nasıl bir davranış sergileyeceğini görmek adına ağ yapılı katalizörlerin kalsinasyonu sıcaklıkları değiştirilmiş ve etkisi araştırılmıştır. Ağ yapılı Al_2O_3 seramik destek tabasının üretimi sırasında 1500°C sinterleme sıcaklık değerlerine çıktığı için ağ yapılı Fe/HNT- Al_2O_3 katalizörünün TGA analizi yapılmamıştır.



Şekil 6.6: HNT minerali ve Fe/HNT yarıiletken katalizörünün TGA analiz sonuçları.

Ağ yapılı Al_2O_3 seramik yapısının üretimi Şekil 5.6'da özetlendiği gibi iki ana aşamadan oluşmaktadır. Üretilen ağ yapılı Al_2O_3 seramik yapısının SEM mikrografları Şekil 6.7'de verilmiştir. Mikro yapıdaki tanelerin düzgün bir şekilde dağıldığı (Şekil 6.7a) ve seramik yapının 1500°C 'de gerçekleştirilen sinterleme işleminden sonra daha dayanıklı hale geldiği görülmektedir. İki aşamalı şekilde gerçekleştirilen üretim işlemi ile ağ yapının duvarlarındaki olası çatlak ve kusurların giderildiği görülmüştür (Şekil 6.7b). Oldukça gözenekli ağ yapılı Al_2O_3 seramik form açık pencereleri sayesinde akış için olanak sağlamaktadır (Şekil 6.7b ve c). Böylelikle hedef kirletici moleküllerinin hem iç hem de dış yüzeylere difüzyonu kolaylaşmaktadır.



Şekil 6.7: Ağ yapılı Al_2O_3 seramik örneğinin SEM görüntüleri: a) mikro yapısı, b) seramik gövdesi ve c) pencere boyutunun ve dikme çapının ölçekleri.

Ağ yapılı Al_2O_3 seramik yapıların dikme çapı, hücre boyutu ve pencere boyutu açısından makro ölçekli özellikleri, Şekil 6.7c'de gösterildiği gibi SEM görüntüleri aracılığıyla ölçekler kullanılarak tanımlanmıştır. 10 ölçümün aritmetik ortalamaları ve bunlara karşılık gelen standart sapmalar Tablo 6.1'de listelenmiştir.

Tablo 6.1: Ağ yapılı Al_2O_3 seramik örneğinin makro ölçekli özellikleri.

Makro Ölçekli Özellikler	Değer
Pencere boyutu (α)	$840 \pm 140 \mu\text{m}$
Dikme çapı (d_s)	$220 \pm 40 \mu\text{m}$
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ün teorik yoğunluğu	$3,9 \text{ g/cm}^3$
Spesifik kütle hacmi	$2,7 \pm 0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$
Açık gözeneklilik (ϵ)	90%
Spesifik yüzey alanı (A_s)	$1639 \text{ m}^2/\text{m}^3$

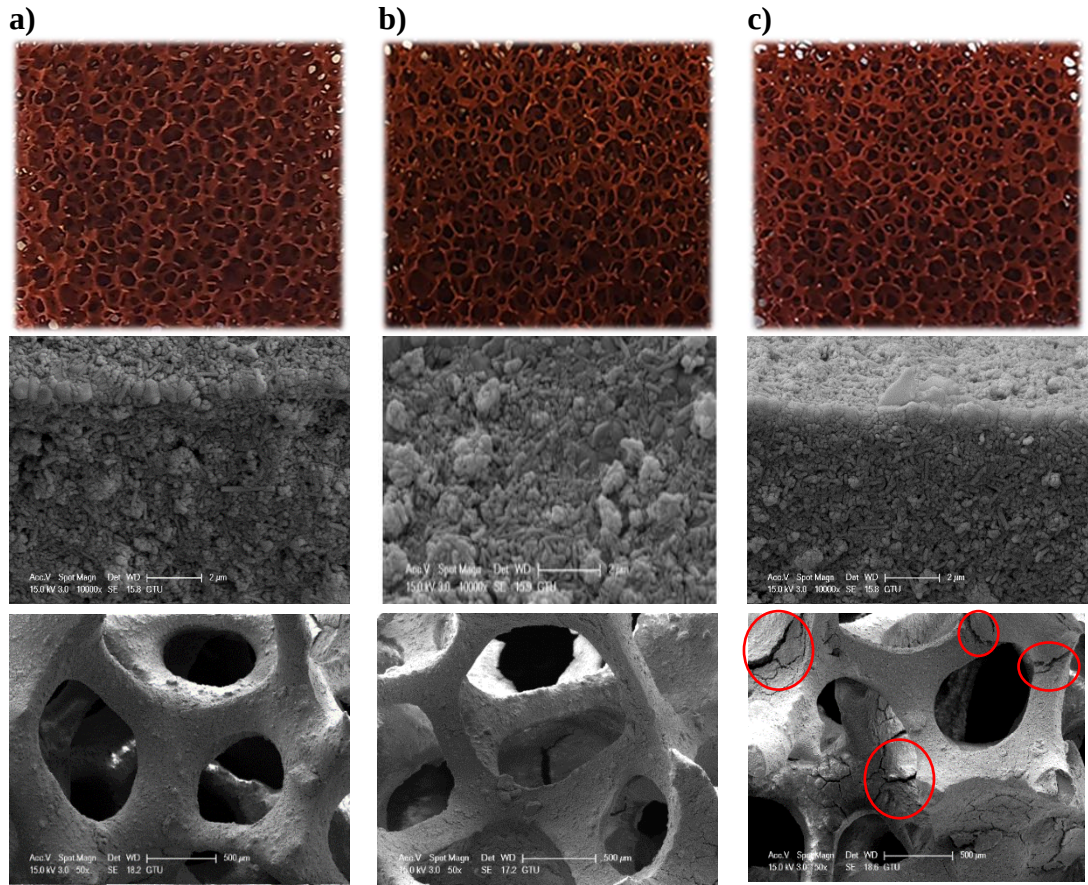
Ortalama açık gözeneklilik (ϵ), dikdörtgen prizma örneğinin toplam yığın hacmi (V_s) aracılığıyla hesaplanmıştır ($V_s = a \times b \times c \text{ cm}^3$) (10 ölçümün aritmetik ortalaması). Teorik hacim (V_T), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ün yoğunluğu ile belirlenmiştir [209]. Numunelerin birim hacmi başına spesifik yüzey alanı ise, Inayat ve diğerleri tarafından geliştirilen Eşitlik 6.1'de verilen formüle göre hesaplanmıştır [210].

$$A_s = 6,49 \times \frac{1 - 0,971 \times (1 - \epsilon)^{0,5}}{\alpha \times (1 - \epsilon)^{0,5}} \times (1 - \epsilon) \quad (6.1)$$

Burada A_s spesifik yüzey alanıdır (m^2/m^3). Her PcO prosesinde katalizör olarak kullanılan yaklaşık 6,84 g'lık üç dikdörtgen prizma yapısına karşılık gelen spesifik yüzey (A_s) alanı $0,03 m^2$ olarak hesaplanmıştır.

Kardeş ve ark. (2022), 20 mg/L Asit Kırmızı 88 (AR88) azo boyar maddesinin fotokatalitik oksidasyonu için ağ yapılı Al_2O_3 seramik destek tabakasını geliştirmiş ve üzerinde saf ZnO ve Ce katkılı ZnO nanoçubuklarını büyütürken fotokatalitik etkilerini araştırmıştır. Bu tür destek tabakaları üzerinde büyütülen ZnO ve Ce-ZnO nanoçubukları ile yüzey alanının artırıldığı ve böylece AR88 boyar maddesinin adsorpsiyonun da arttığı gözlemlenmiştir [211]. Yapılan bu çalışmada da ağ yapılı Al_2O_3 seramik destek tabakası üzerine yarıiletken Fe/HNT ($143,4 m^2/g$ BET yüzey alanına sahip) kompozit katalizörün yüklenmesiyle fotokataliz için nispeten daha yüksek yüzey alanı oluşturması ve tekrar kullanılabilir bir kompozit katalizörün geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Ağ yapılı Fe/HNT- Al_2O_3 heterojen yarıiletken katalizörünün kalsinasyonu sıcaklığının etkisini araştırmak adına katalizörler 350, 450 ve 600 °C sıcaklıklarda 2 saat sinterlenmiştir. Ağ yapılı Al_2O_3 yüzeyine yüklenen yarıiletken katalizör miktarının belirlenmesi adına kaplama öncesi ve sonrası ağ yapıların tartımı yapılmıştır. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen ağ yapılı katalizörlerde yüklenen Fe/HNT miktarları 1g Al_2O_3 başına sırasıyla 0,08g; 0,074g ve 0,09g olarak hesaplanmıştır. Üretilen Fe/HNT- Al_2O_3 kompozit yarıiletken katalizörlerin görüntüleri ve SEM mikrografları Şekil 6.8'de gösterilmiştir. Buna göre, kalsinasyonu sıcaklığının $< 600^\circ C$ olması durumunda Fe/HNT parçacıklarında belirgin bir morfolojik değişikliğe neden olmadığı ancak sıcaklığın $> 600^\circ C$ olması ile birlikte HNT'nin termal bozunması nedeniyle katalizör yüzeyinde çatlakların olduğu gözlemlenmiştir [212]. Elde edilen SEM görüntülerinin TGA analiz sonucunu destekler nitelikte olduğu görülmüştür.

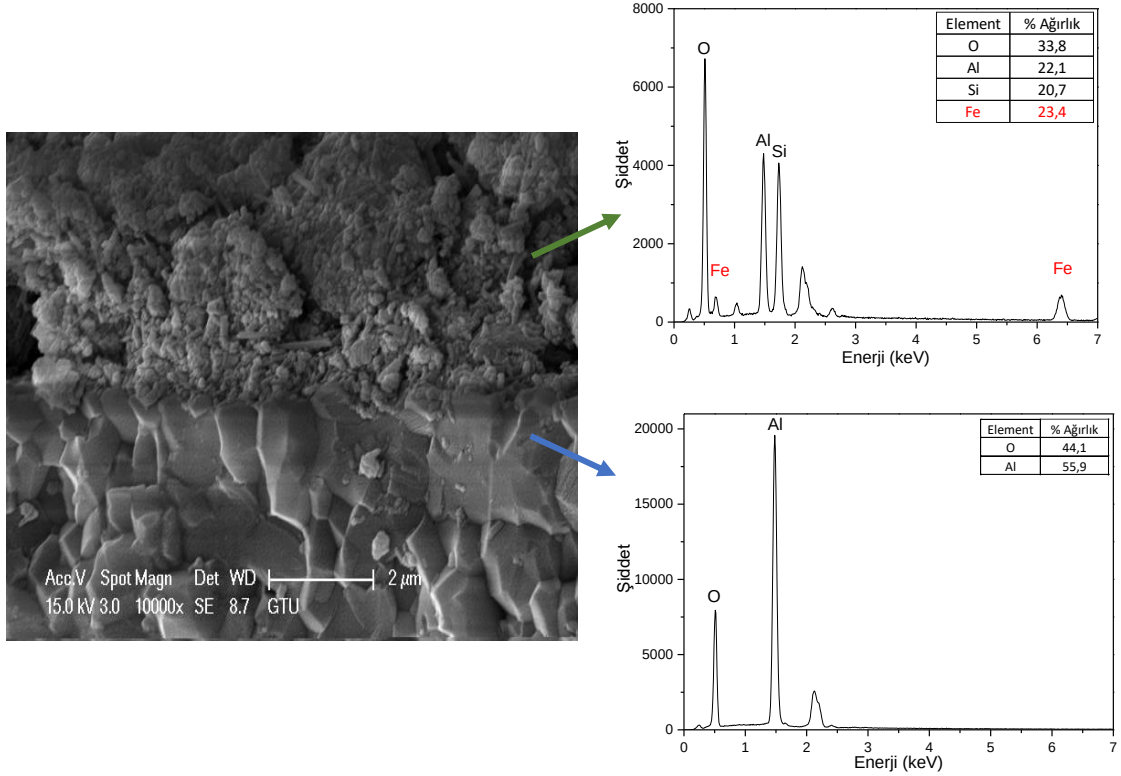


Şekil 6.8: a) 350 °C, b) 450 °C, c) 600 °C’de kalsine edilmiş Fe/HNT-Al₂O₃ katalizörüne ait resim ve SEM görüntüleri.

Yuan ve ark. HNT’nin 500-900°C’deki dehidroksilasyonu sırasında, başlangıçta tetrahedral ve oktahedral tabakalarda bulunan silika ve alüminanın giderek ayrıldığını ve böylece HNT yapısını bozduğunu bulmuşlardır. 120 ve 400 °C’ye ısıtılan HNT’nin XRD desenlerinin benzer olduğunu ancak 500 °C’den sonra HNT yansımalarının önemli ölçüde azaldığını belirtmişlerdir. Ayrıca, Yuan ve ark. HNT’nin DRIFT (Dağıtılmış Yansıma Kızılötesi Fourier-Transform) analizini yapmışlar ve 400°C’ye kadar artan sıcaklıkla belirgin bir değişiklik bulunmadığını, ancak 500°C’den sonra hem iç hem de dış yüzey hidroksil gruplarının O-H titreşimi nedeniyle bantların çok daha küçük olduğunu ifade etmişlerdir [212].

350°C’de kalsine edilmiş ağ yapılı Fe/HNT-Al₂O₃ kompozit yarıiletken katalizörünün EDS analiz sonucu da Şekil 6.9’da verilmiştir. İki katman arasındaki yapısal bütünlük, hiçbir delaminasyon olmaksızın sağlam görünmektedir. Fe/HNT kaplama bölgesinde Fe, Al ve Si pikleri gözlenirken, Al₂O₃ destek tabakası bölgesinde sadece Al ve O

pikleri gözlenmiştir. Ayrıca ağ yapılı Fe/HNT-Al₂O₃ kompozit yarıiletken katalizöründe HNT'nin nanotüp formunun da korunduğu gözlenmiştir.

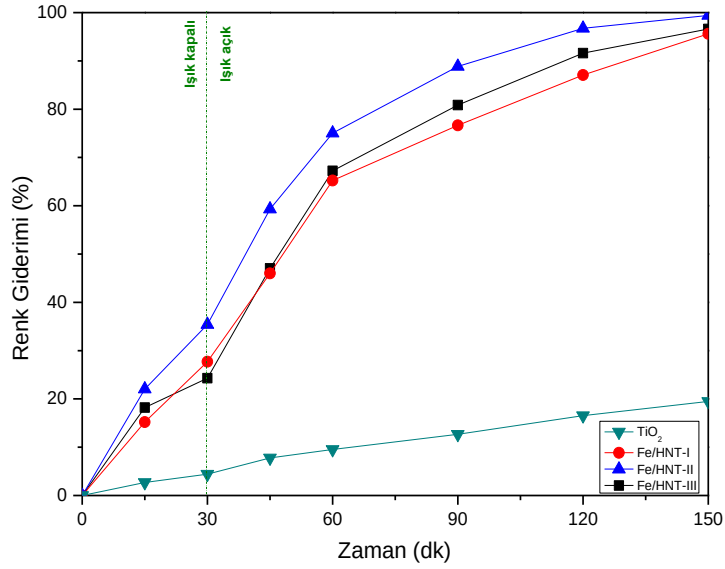


Şekil 6.9: 350°C’de kalsine edilmiş ağ yapılı Fe/HNT-Al₂O₃ kompozit katalizörün kesit görüntüsü ve elemental kompozisyon analizi.

6.2. Fe/HNT Heterojen Yarıiletken Katalizörün RO16 Boyar Maddesinin Gideriminde Fotokatalitik Performansı

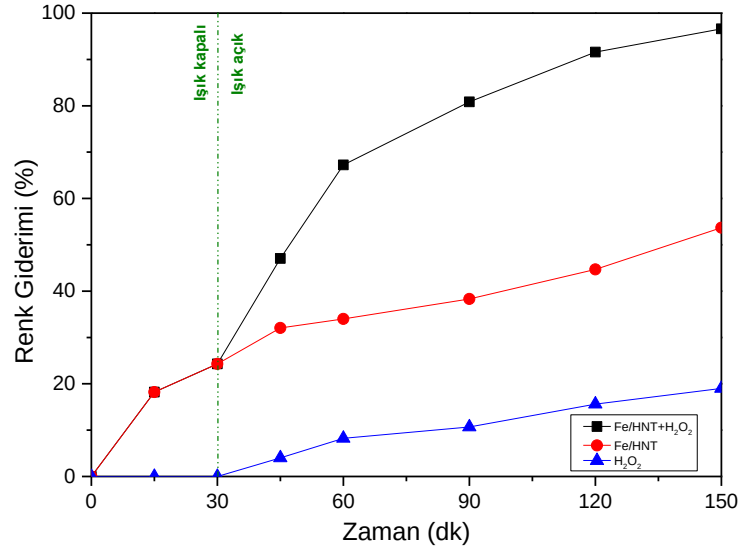
Geliştirilen Fe/HNT-I, Fe/HNT-II, Fe/HNT-III ve ticari TiO₂ (P25) katalizörlerinin görünür ışık varlığında (UV filtreli) fotokatalitik performansları Şekil 5.10’da gösterilen reaktör kullanılarak, 20 mg/L RO16 boyar maddesinin giderimi üzerinden araştırılmıştır. Deneyler sırasında her bir katalizör için 1 g/L katalizör miktarı seçilmiş ve 10mM %35’lik H₂O₂ kullanılmıştır. Fotokatalitik oksidasyon prosesinin ilk 30 dk’lık periyodu adsorpsiyon-desorpsiyon dengeye ulaşınca kadar ışık kapalı olarak yürütülmüştür. Ardından ışıklar açılarak fotokatalitik oksidasyon prosesi gerçekleştirilmiştir. RO16 boyar maddesinin renk giderim verimleri Şekil 6.10’da sunulmuştur. Fe/HNT-I, Fe/HNT-II, Fe/HNT-III ve TiO₂ katalizörleri ile sırasıyla % 95,6; 99,3; 96,6 ve 19,5 renk giderim verimleri elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara

göre, TiO_2 'in görünür ışık altındaki fotokatalitik etkinliğinin düşük kaldığı ancak geliştirilen Fe/HNT katalizörlerinin oldukça etkili olduğu görülmüştür. Bu noktada asıl önemli olan durum atık $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çamuru ile geliştirilen Fe/HNT-III katalizörünün saf demir kaynakları ile üretilen katalizörlerle benzer performans sergilemiş olmasıdır. Böylece, atık çamurun geri dönüştürülmesi ile yeni bir foto-katalizör malzemesi geliştirilmiş ve görünür bölgedeki etkinliği kanıtlanmıştır.



Şekil 6.10: Fe/HNT katalizörleri ve TiO_2 'nin görünür ışık altında RO16 boyar maddesinin gideriminde fotokatalitik etkileri.

Fotokatalitik reaksiyonlar, ana reaktantların, yani ışık kaynağının, katalizörün ve oksijenin varlığında gerçekleşir. Oysa H_2O_2 de oksidasyon potansiyelini arttırmaktadır. Bu sebeple, geliştirilen toz Fe/HNT kompozit katalizörünün tek başına fotokatalitik performansını araştırmak adına kontrol deneyleri yapılmıştır ve sonuçlar Şekil 6.11'de gösterilmiştir.



Şekil 6.11: Fe/HNT-III katalizörünün ve H₂O₂'in görünür ışık altında RO16 boyar maddesinin gideriminde fotokatalitik etkileri.

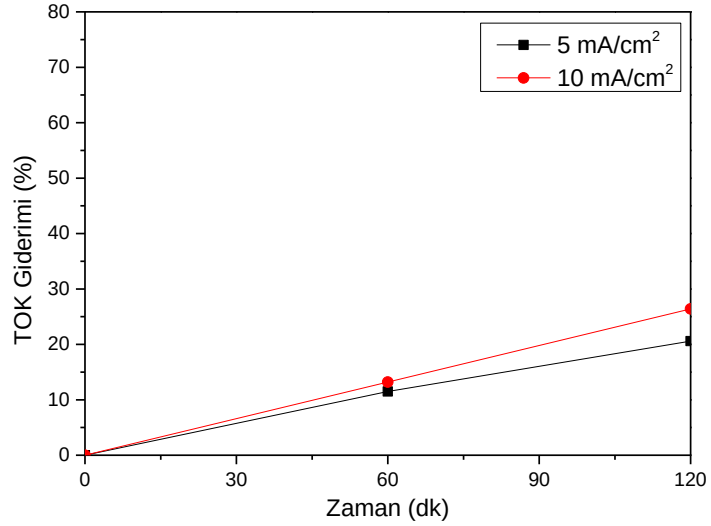
H₂O₂ varlığının tek başına renk giderim verimliliği üzerindeki etkisi ihmal edilebilir olsa da, Fe/HNT katalizörünün tek başına yarı iletken bir etkiye işaret ettiği ve rekabetçi olarak renk giderim verimliliği gösterdiği tespit edilmiştir. Öte yandan, Fe/HNT katalizörünün H₂O₂ ile birlikte kullanılması, renk giderim verimliliğini büyük ölçüde arttırmıştır. Bunun sebebi, Fe/HNT ve H₂O₂'nin kombinasyonuyla, proseste aynı anda hem PcO hem de heterojen foto-Fenton benzeri reaksiyonların gerçekleşmesi şeklinde ifade edilebilir. Katalizör yüzeyi yarı iletken olarak hareket ederken ve dirençli organik kirleticilerin parçalanmasını sağlayan radikaller üretirken, Fe/HNT yüzeyindeki Fe⁺³ de görünür ışık altında Fe⁺²'ye indirgenmektedir. Daha sonra oluşturulan Fe⁺² ve ortamdaki H₂O₂ reaksiyona girerek yüksek oksidatif özelliğe sahip •OH radikalleri üreterek çözelti içindeki organik kirleticilerin parçalanmasını hızlandırmaktadır. Böylece, oluşan •OH radikalleri dirençli organik maddeyi parçamakta ve oluşan ara ürünleri de CO₂ ve H₂O'ya kadar mineralize etmektedir. Benzer sonuçlar, zeolit üzerine yüklenmiş Fe(III) kullanılarak Remazol Brilliant Orange 3R gideriminde ve Al₂O₃ üzerine yüklenmiş Fe(III) ile Acid Violet 7'nin renk gideriminde de tespit edilmiştir [164], [213].

6.3. İlaç Endüstrisine Ait Atıksuyun Ardışık Arıtım Sistemleri ile Arıtımı

Endüstriyel atıksuların içeriği ürün sektörü ve üretim hattına göre çeşitlilik göstermekte ve birçok kimyasal maddenin kullanılıyor olması da arıtım proseslerinin verimini önemli derecede etkilemektedir. Bu sebeple, mevcut arıtım proseslerine yenilikler kazandırmak ve bu sistemlerin ardışık/entegre bir şekilde kullanımı önem kazanmıştır. Yenilikçi ürünlerin/sistemlerin performanslarının değerlendirilmesi sentetik atıksu numuneleri ile gerçekleştiriliyor olsa da elde edilen sonuçlar sadece yol gösterici olmaktadır. Bu çalışmada, dirençli ve çeşitli organik kirletici içeren ilaç endüstrisi atıksu numuneleri Gebze, Kocaeli’nde faaliyet gösteren dört farklı ilaç firmasından temin edilmiş ve atıksu numunelerinin karakterizasyon sonuçları Tablo 5.2’de verilmiştir. Atıksu numuneleri öncelikle EF prosesi ile ön arıtıma tabi tutulmuştur ve çıkış suyunun PcO prosesi ile ileri arıtımı gerçekleştirilmiştir. PcO sisteminde katalizör olarak EF prosesinden çıkan atık çamurdan geliştirilen toz Fe/HNT ve ağ yapılı Fe/HNT-Al₂O₃ heterojen yarıiletken katalizörler kullanılmıştır.

6.3.1. EF Prosesinde Akım Yoğunluğunun Etkisi

İlaç endüstrisinden temin edilen 1. atıksu numunesine öncelikli olarak EF prosesi uygulanmıştır. EF prosesi, 5 ve 10 mA/cm² akım yoğunluğunda, pH:3’te, kesikli olarak (1 dk akım açık, 5 dk akım kapalı) 2 saat boyunca yürütülmüştür. Fe:H₂O₂ mol oranı 1:10 olacak şekilde belirlenmiş ve H₂O₂ akım kesildikten sonra ortama verilmiştir. Belli aralıklarla numuneler alınıp, santrifüj edildikten sonra organik maddelerin giderimi TOK analizi ile tespit edilmiş ve sonuçlar Şekil 6.12’de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, 5 ve 10 mA/cm² akım yoğunlukları için TOK giderim verimi değerleri sırasıyla % 20,6 ve % 26,4 olarak bulunmuştur.



Şekil 6.12: İlaç endüstrisine ait atıksuyun EF prosesi ile arıtımında akım yoğunluğunun TOK giderimine etkisi.

10 mA/cm² akım yoğunluğu ile daha yüksek TOK giderim verimi elde edilmesine rağmen elektrot malzemesi ve tüketilen elektrik enerjisi, elektrokimyasal işlemlerin işletme maliyetinin önemli bir yüzdesini oluşturmaktadır. Bu sebeple, optimum akım yoğunluğunun belirlenmesinde enerji ve elektrot tüketimi verileri de göz önüne alınması gerekmektedir. EF süreci (120 dk proses süresi; 5 mA/cm² ve 10 mA/cm²) için teorik elektrot tüketimi Denklem 6.2’de verilen Faraday Yasası denklemi kullanılarak hesaplanmıştır [214], [215];

$$m_{anot} = \frac{I \times t \times M_{elektrot}}{z \times F} \quad (6.2)$$

Burada;

m_{anot} : Çözülmüş elektrot malzemesinin miktarı, g/L

I : Akım yoğunluğu, A

t : Zaman, sn.

$M_{elektrot}$: Elektrot malzemesinin moleküler ağırlığı, g/mol

z : Metal iyonlarının değeri, e⁻/mol

F : Faraday sabiti, 96500 Coulomb/mol olarak ifade edilmektedir.

Belirlenen deney koşullarında proseslerin enerji tüketim değerleri ise Denklem 5.5’te verilen eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

Her iki akım yoğunluğu için tüketilen teorik demir elektrodu ve enerji tüketimi verileri Tablo 6.2'de sunulmuştur. Hesaplanan elektrot ve enerji tüketim değerlerinin 5 mA/cm² akım yoğunluğunda daha düşük olduğu görülmüştür.

Tablo 6.2: İlaç endüstrisi atıksuyunun EF prosesi ile ön arıtımında akım yoğunluğunun elektrot ve enerji tüketimine etkisi.

		Elektrot Tüketimi	Enerji Tüketimi	TOK Giderimi Başına Enerji Tüketimi
EF	5 mA/cm ² , 120 dk	0,39 kg/m ³	6,8 kWh/m ³	61,44 kWh/kg TOK
	10 mA/cm ² , 120 dk	0,76 kg/m ³	14,4 kWh/m ³	101,36 kWh/kg TOK

EF prosesinde, 5 ve 10 mA/cm² akım yoğunlukları için giderilen TOK başına enerji tüketim değerleri de hesaplanmış ve Tablo 6.2'de sonuçlar belirtilmiştir. Her iki akım yoğunluğu ile % TOK giderimi ve dirençli organik maddelerin parçalanmaları benzerlik gösterdiğinden, elektrik ve elektrot tüketimi de göz önüne alındığında, EF prosesi için optimum akım miktarı 5 mA/cm² olarak tercih edilmiştir.

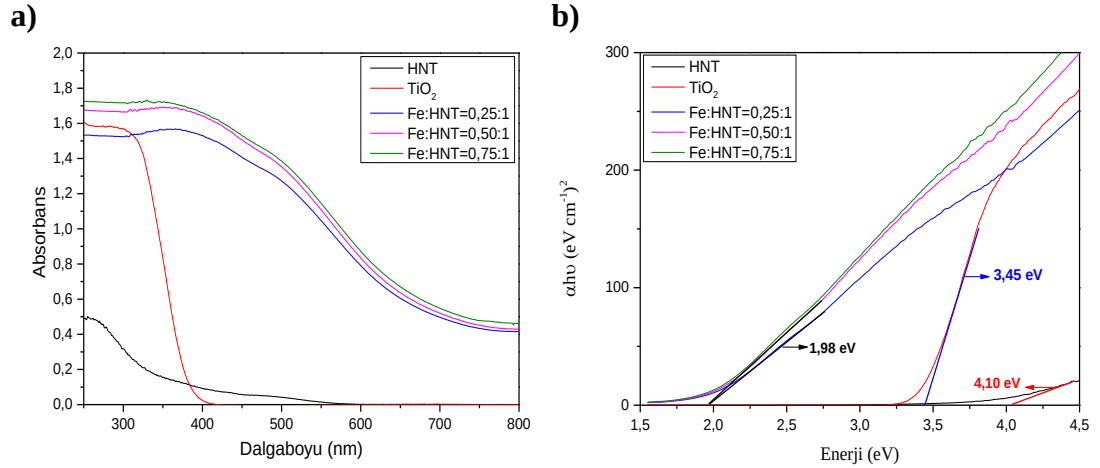
Ayrıca, 2 saatlik 5 mA/cm² akım yoğunluğunda gerçekleştirilen EF prosesi sonucunda, giderilen 1 mg TOK başına yaklaşık 8,4 mg katı (Fe(OH)₃ çamuru (temizlendikten sonra distile su ile yıkanıp 100 °C'de kurutulan) olduğu gözlenmiştir.

6.3.2. Fe/HNT Katalizörünün Üretimi ve PcO Proses Şartlarının Etkisi

Toz Fe/HNT kompozit yarıiletken heterojen katalizörün üretiminde ve PcO prosesinde uygulanacak şartlarındaki değişkenler Şekil 5.14'te özetlenmiştir. Tüm bu değişkenler doğrultusunda, deneylerin iki tekrarlı yapılması hedeflenerek, enerji, zaman ve kimyasal sarfiyatları düşürebilmek adına Minitab 18 programı ile Tablo 5.4'te verilen deney tasarımı doğrultusunda çalışmalar yürütülmüştür. Yapılan her bir deney setinin sonrasında TOK giderim verimleri dikkate alınarak etki model denklemleri geliştirilmiştir. Bu denklemler kullanılarak, katalizör üretim ve PcO proses koşulları istenildiği gibi değiştirilerek, deney yapmadan %90'ın üzerinde doğruluk payı ile TOK giderim verilerini elde etmek mümkündür.

6.3.2.1. İlaç endüstrisine ait atıksuyun arıtımında pH:4'te üretilen Fe/HNT katalizörünün kullanımı

Deney tasarımı doğrultusunda öncelikli olarak ilaç endüstrisine ait atıksuyun arıtımında pH:4'te üretilen Fe/HNT katalizörü kullanılmıştır. Toz Fe/HNT kompozit yarıiletken heterojen katalizörün üretim prosedüründe katalizör yapısındaki Fe:HNT oranı değiştirilerek görünür ışık altında etkinliği araştırılmıştır. Üretilen katalizörlerin UV-DRS analizleri yapılmış ve Şekil 6.13-a'da spektrum dağılımları verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre fotokatalitik proseslerde sıklıkla kullanılan ticari TiO_2 (P25) ve HNT'nin görünür bölgede etkinliğinin olmadığı görülürken, geliştirilen katalizördeki demir oranının artışı, katalizörün görünür bölgedeki etkinliğini arttırdığı sonucunu göstermiştir. Aynı zamanda, geliştirilen katalizörün yarıiletken sınıfına girdiği kullanılan Tauc Plot metodu (Şekil 6.13-b) ile ispatlanmıştır.



Şekil 6.13: pH:4'te üretilen Fe/HNT kompozit yarıiletken heterojen katalizörün a) UV-DRS ve b) Tauc Plot analiz sonuçları.

pH:4 koşullarında üretilen Fe/HNT kompozit heterojen katalizörler kullanılarak EF sonrası PcO prosesi ile 1.atıksu numunesinin arıtımı deney tasarımı planlaması doğrultusunda gerçekleştirilmiştir. PcO prosesi, laboratuvar ortamında gün ışığını temsil eden ışık kaynağının kullanımı ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma hacmi 0,5 L olup, kullanılan katalizör miktarı ve %30'luk H_2O_2 konsantrasyonu sırasıyla 1-1,5 g/L ve 10-20-30 mM olarak değiştirilmiştir. Belli aralıklarla alınan numunelerin TOK analizleri yapılarak % TOK giderim verimi tespit edilmiş ve sonuçlar Tablo 6.3'te verilmiştir.

Tablo 6.3: İlaç endüstrisine ait atıksuyun arıtımında pH:4'te üretilen Fe/HNT katalizörünün deney tasarımı sonuçları.

Katalizör miktarı, mg/L	H ₂ O ₂ konsantrasyonu, mM	Ağırlıkça Fe:HNT oranı	TOK Giderimi, %
1,0	10	0,25:1	51,70
1,0	20	0,25:1	49,85
1,0	10	0,50:1	52,30
1,0	10	0,75:1	52,70
1,0	10	0,50:1	52,23
1,0	30	0,50:1	48,50
1,5	30	0,75:1	50,75
1,5	30	0,25:1	48,00
1,5	20	0,75:1	52,30
1,5	20	0,75:1	52,30
1,5	20	0,25:1	49,50
1,5	20	0,50:1	49,73

Minitab 18 programı ile geliştirilen ve pH:4'te üretilen Fe/HNT yarıiletken katalizörler ile uygulanan deney tasarımı verileri kullanılarak %90 doğruluk payına ($\alpha=0,1$) göre elde edilen etki model eşitliği Denklem 6.3'te verildiği gibidir. Regresyon analizi sonrası determinasyon katsayısı (R^2) ve düzeltilmiş determinasyon katsayısı (adj.- R^2) değerleri sırasıyla %96,9 ve %94,3 olarak elde edilmiştir. Buna göre, elde edilen model ile (pH:4 koşullarında üretilen Fe/HNT katalizörü ve 1.atıksu numunesi için) deney yapmaksızın çalışma şartları değiştirilerek % TOK giderim verimi sonucunu görmek mümkün olacaktır.

$$\% \text{ TOK Giderimi} = 58,95 - 5,88X - 0,3151Y - 5,50Z + 0,1288XY + 7,54XZ \quad (6.3)$$

Burada;

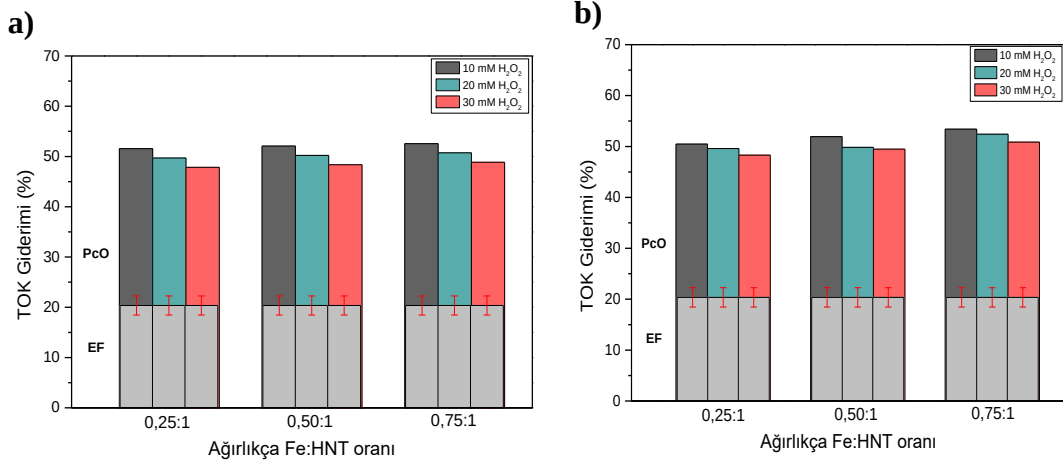
X:Katalizör miktarı, mg/L

Y:H₂O₂ konsantrasyonu, mM

Z:Fe/HNT katalizöründe ağırlıkça Fe:HNT oranı şeklindedir.

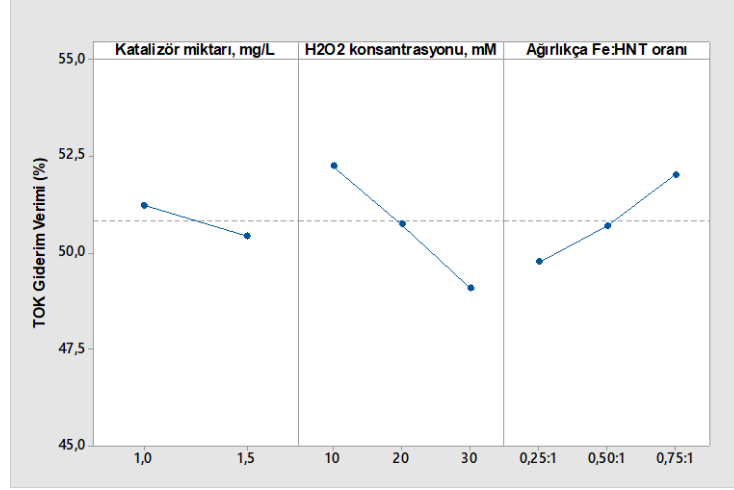
İlaç endüstrisine ait atıksuyun arıtımına ilişkin deney tasarımı sonrası elde edilen sonuçlar ve model denklemi kullanılarak her bir değişken için % TOK giderim verileri elde edilmiş ve sonuçlar Şekil 6.14'te verilmiştir. Grafiklerden de görüldüğü gibi HNT minerali ile reaksiyona giren demir miktarındaki artış görünür bölgedeki etkinliği çok

az etkilediği gibi TOK gideriminde de verim farkının az olduğu görülmüştür. Ayrıca, H_2O_2 miktarına göre TOK giderim verimlerine bakıldığında, H_2O_2 konsantrasyonunun artışı ile arıtım veriminde düşüş gözlenmiştir. Bunun sebebi de fazla H_2O_2 kullanımının oluşan $\bullet OH$ radikallerini elimine etmesidir [216].



Şekil 6.14: İlaç endüstrisine ait atıksuyun EF prosesi sonrası pH:4'te üretilen a) 1 g/L b) 1.5 g/L Fe/HNT katalizörü kullanılarak PcO prosesi ile giderimi (EF proses şartları: 5mA/cm², Fe:H₂O₂=1:10, 2h).

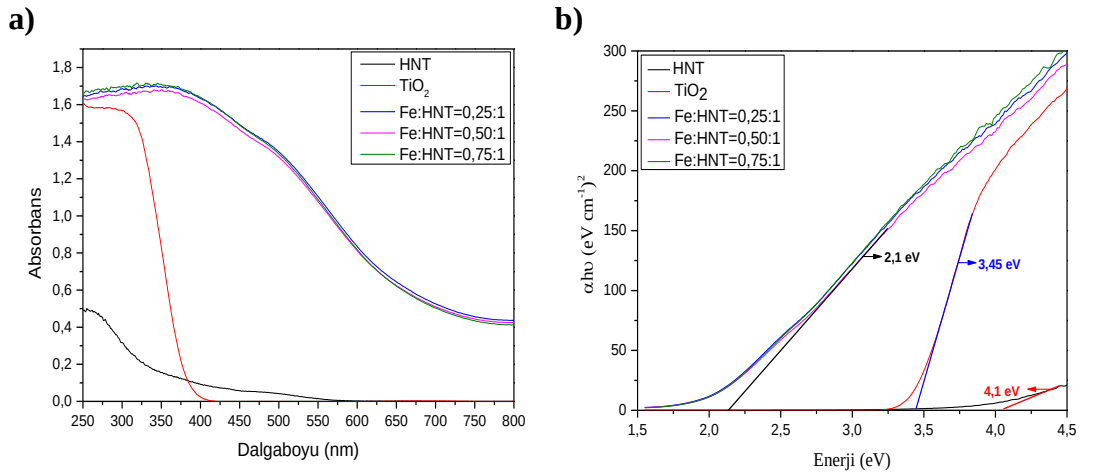
EF sonrası PcO prosesi uygulanan ilaç endüstrisine ait atıksuyun içerisindeki organiklerin giderimine ilişkin pH:4'te üretilen Fe/HNT katalizörünün kullanımıyla elde edilen veriler birlikte değerlendirildiğinde Şekil 6.15'te gösterilen etki grafiği ortaya çıkmıştır. Buna göre, pH:4'te üretilen Fe/HNT katalizörü kullanarak en iyi TOK giderim verimi, PcO prosesinde 1 g/L katalizör, 10 mM H_2O_2 ve Fe:HNT oranı ağırlıkça 0,75:1 olan Fe/HNT katalizörünün kullanılmasıyla elde edildiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 6.15: İlaç endüstrisine ait atıksuyun arıtımında pH:4'te üretilen Fe/HNT katalizörünün kullanımına ilişkin etki değerlendirme grafiği.

6.3.2.2. İlaç endüstrisine ait atıksuyun arıtımında pH:7'de üretilen Fe/HNT katalizörünün kullanımı

Deney tasarımı doğrultusunda öncelikli olarak ilaç endüstrisine ait atıksuyun arıtımında pH:7'de üretilen Fe/HNT katalizörü kullanılmıştır. Toz Fe/HNT kompozit yarıiletken heterojen katalizörün üretim prosedüründe katalizör yapısındaki Fe:HNT oranı değiştirilerek görünür ışık altında etkinliği araştırılmıştır. Üretilen katalizörlerin UV-DRS analizleri yapılmış ve Şekil 6.16-a'da spektrum dağılımları verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre geliştirilen katalizördeki demir oranının artışı, katalizörün görünür bölgedeki etkinliğini az da olsa arttırdığı sonucunu göstermiştir. Aynı zamanda, geliştirilen katalizörün yarıiletken sınıfına girdiği kullanılan Tauc Plot metodu (Şekil 6.16-b) ile ispatlanmıştır.



Şekil 6.16: pH:7'de üretilen kompozit Fe/HNT heterojen yarıiletken katalizörün a) UV-DRS ve b) Tauc Plot analiz sonuçları.

pH:7 koşullarında üretilen Fe/HNT kompozit heterojen katalizörler kullanılarak EF sonrası PcO prosesi ile 1.atıksu numunesinin arıtımı deney tasarımı planlaması doğrultusunda gerçekleştirilmiştir. Belli aralıklarla alınan numunelerin TOK analizleri yapılarak % TOK giderim verimi tespit edilmiş ve sonuçlar Tablo 6.4'te verilmiştir.

Tablo 6.4: İlaç endüstrisine ait atıksuyun arıtımında pH:7'de üretilen Fe/HNT katalizörünün deney tasarımı sonuçları.

Katalizör miktarı, mg/L	H ₂ O ₂ konsantrasyonu, mM	Ağırlıkça Fe:HNT oranı	TOK Giderimi, %
1,0	10	0,50:1	49,60
1,0	20	0,50:1	47,70
1,0	20	0,75:1	51,00
1,0	20	0,25:1	46,60
1,0	10	0,75:1	51,80
1,0	10	0,75:1	51,80
1,5	10	0,25:1	49,60
1,5	10	0,50:1	49,90
1,5	30	0,25:1	45,65
1,5	30	0,25:1	45,65
1,5	30	0,50:1	46,90
1,5	30	0,75:1	47,60

Minitab 18 programı ile geliştirilen ve pH:7'de üretilen Fe/HNT yarıiletken katalizörler ile uygulanan deney tasarımı verileri kullanılarak %90 doğruluk payına ($\alpha=0,1$) göre elde edilen etki model eşitliği Denklem 6.4'te verildiği gibidir. Regresyon analizi sonrası R^2 ve adj.- R^2 değerleri sırasıyla %97,4 ve %95,2 olarak elde edilmiştir. Buna göre, elde edilen model ile (pH:7 koşullarında üretilen Fe/HNT katalizörü ve 1.atıksu numunesi için) deney yapmaksızın çalışma şartları değiştirilerek % TOK giderim verimi sonucunu görmek mümkün olacaktır.

$$\% \text{ TOK Giderimi} = 39,30 + 7,25X - 0,053Y + 19,26Z - 0,082XY - 10,46XZ \quad (6.4)$$

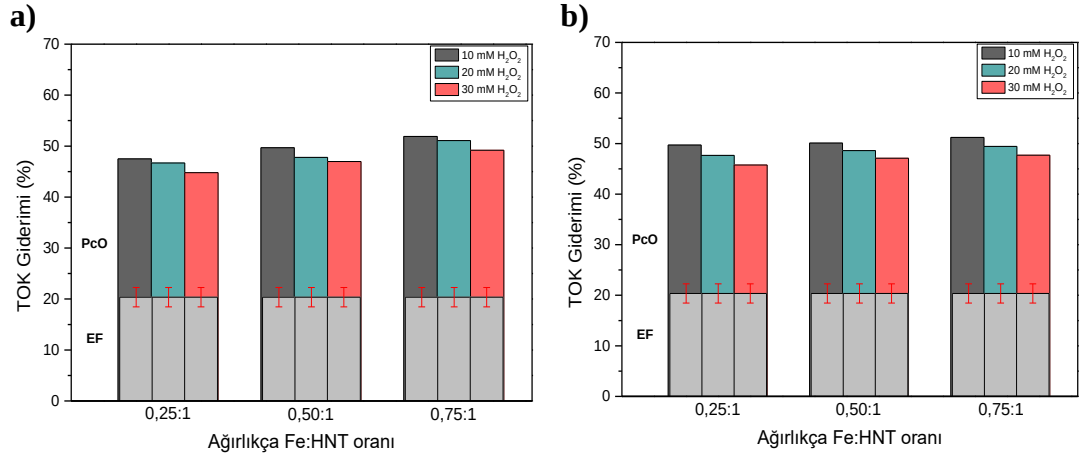
Burada;

X:Katalizör miktarı, mg/L

Y:H₂O₂ konsantrasyonu, mM

Z:Fe/HNT katalizöründe ağırlıkça Fe:HNT oranı şeklindedir.

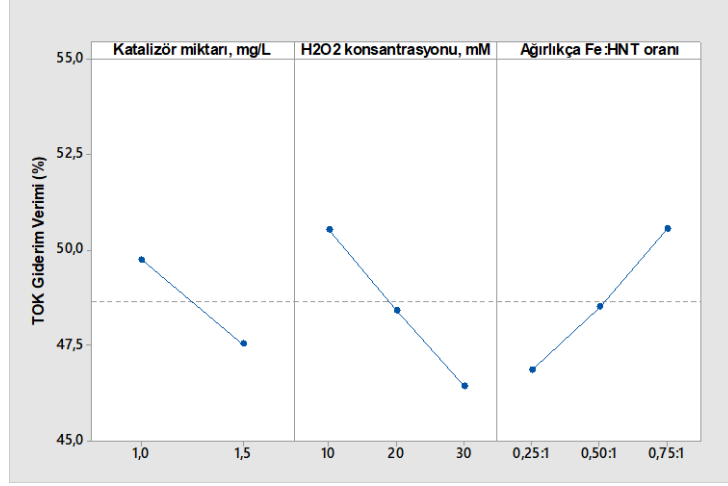
İlaç endüstrisine ait atıksuyun arıtımına ilişkin deney tasarımı sonrası elde edilen sonuçlar ve model denklemi kullanılarak her bir değişken için % TOK giderim verileri elde edilmiş ve sonuçlar Şekil 6.17’de verilmiştir.



Şekil 6.17: İlaç endüstrisine ait atıksuyun EF prosesi sonrası pH:7’de üretilen a) 1g/L b) 1.5 g/L Fe/HNT katalizörü kullanılarak PcO prosesi ile giderimi (EF proses şartları: 5mA/cm², Fe:H₂O₂=1:10, 2h).

Grafiklerden de görüldüğü gibi HNT minerali ile reaksiyona giren demir miktarındaki artış görünür bölgedeki etkinliği çok az etkilediği gibi TOK gideriminde de verim farkının az olduğu görülmüştür. Ayrıca, H₂O₂ miktarına göre TOK giderim verimlerine bakıldığında, H₂O₂ konsantrasyonunun artışı ile arıtım veriminde düşüş gözlenmiştir. Bunun sebebi de fazla H₂O₂ kullanımının oluşan •OH radikallerini elimine etmesidir [216].

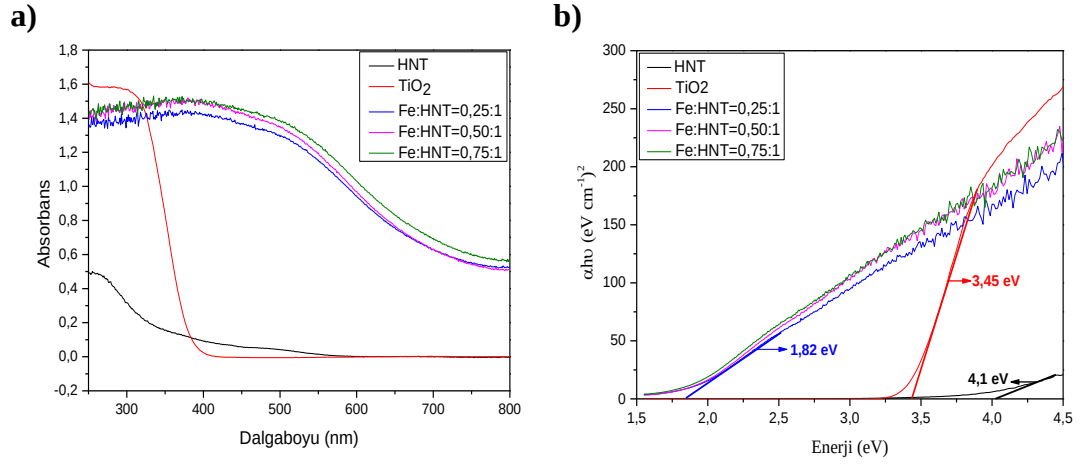
EF sonrası PcO prosesi uygulanan ilaç endüstrisine ait atıksuyun içerisindeki organiklerin giderimine ilişkin pH:7’de üretilen Fe/HNT katalizörünün kullanımıyla elde edilen veriler birlikte değerlendirildiğinde Şekil 6.18’de gösterilen etki grafiği ortaya çıkmıştır. Buna göre, pH:7’de üretilen Fe/HNT katalizörü kullanarak en iyi TOK giderim verimi, PcO prosesinde 1 g/L katalizör, 10 mM H₂O₂ ve Fe:HNT oranı ağırlıkça 0,75:1 olan Fe/HNT katalizörünün kullanılmasıyla elde edildiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 6.18: İlaç endüstrisine ait atıksuyun arıtımında pH:7'de üretilen Fe/HNT katalizörünün kullanımına ilişkin etki değerlendirme grafiği.

6.3.2.3. İlaç endüstrisine ait atıksuyun arıtımında pH:9'da üretilen Fe/HNT katalizörünün kullanımı

Deney tasarımı doğrultusunda öncelikli olarak ilaç endüstrisine ait atıksuyun arıtımında pH:9'da üretilen Fe/HNT katalizörü kullanılmıştır. Toz Fe/HNT kompozit yarıiletken heterojen katalizörün üretim prosedüründe katalizör yapısındaki Fe:HNT oranı değiştirilerek görünür ışık altında etkinliği araştırılmıştır. Üretilen katalizörlerin UV-DRS analizleri yapılmış ve Şekil 6.19-a'da spektrum dağılımları verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre geliştirilen katalizördeki demir oranının artışı, katalizörün görünür bölgedeki etkinliğini az da olsa arttırdığı sonucunu göstermiştir. Aynı zamanda, geliştirilen katalizörün yarıiletken sınıfına girdiği kullanılan Tauc Plot metodu (Şekil 6.19-b) ile ispatlanmıştır.



Şekil 6.19: pH:9’da üretilen kompozit Fe/HNT heterojen yarıiletken katalizörün a) UV-DRS ve b) Tauc Plot analiz sonuçları.

pH:9 koşullarında üretilen Fe/HNT kompozit heterojen katalizörler kullanılarak EF sonrası PcO prosesi ile 1.atıksu numunesinin arıtımı deney tasarımı planlaması doğrultusunda gerçekleştirilmiştir. Belli aralıklarla alınan numunelerin TOK analizleri yapılarak % TOK giderim verimi tespit edilmiş ve sonuçlar Tablo 6.5’te verilmiştir.

Tablo 6.5: İlaç endüstrisine ait atıksuyun arıtımında pH:9’de üretilen Fe/HNT katalizörünün deney tasarımı sonuçları.

Katalizör miktarı, mg/L	H ₂ O ₂ konsantrasyonu, mM	Ağırlıkça Fe:HNT oranı	TOK Giderimi, %
1,0	10	0,75:1	50,2
1,0	30	0,75:1	47,4
1,0	30	0,25:1	46,8
1,0	30	0,50:1	47,2
1,0	20	0,25:1	47,0
1,0	20	0,25:1	47,2
1,5	20	0,50:1	47,4
1,5	20	0,75:1	49,8
1,5	10	0,50:1	48,3
1,5	10	0,50:1	48,3
1,5	10	0,75:1	50,2
1,5	10	0,25:1	48,6

Minitab 18 programı ile geliştirilen ve pH:9’da üretilen Fe/HNT yarıiletken katalizörler ile uygulanan deney tasarımı verileri kullanılarak %90 doğruluk payına

($\alpha=0,1$) göre elde edilen etki model eşitliği Denklem 6.5'te verildiği gibidir. Regresyon analizi sonrası R^2 ve adj.- R^2 değerleri sırasıyla %90,8 ve %79,7 olarak elde edilmiştir. Buna göre, elde edilen model ile (pH:9 koşullarında üretilen Fe/HNT katalizörü ve 1.atıksu numunesi için) deney yapmaksızın çalışma şartları değiştirilerek % TOK giderim verimi sonucunu görmek mümkün olacaktır. Ancak, adj.- R^2 değeri %80'nin altında kaldığı için hatalı sonuç elde edilebilir.

$$\% \text{ TOK Giderimi} = 52,6 - 0,47X + 0,37Y - 48Z - 0,557XY + 29XZ + 0,64YZ \quad (6.5)$$

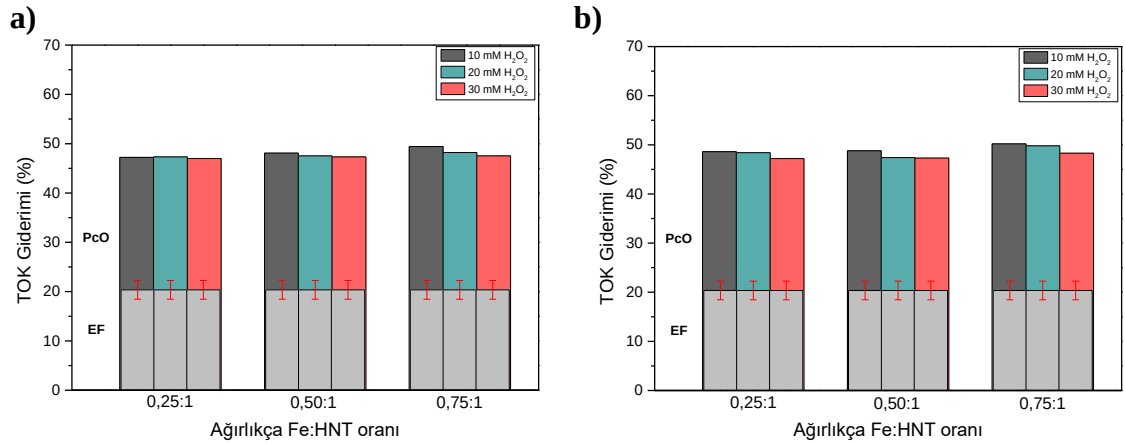
Burada;

X:Katalizör miktarı, mg/L

Y:H₂O₂ konsantrasyonu, mM

Z:Fe/HNT katalizöründe ağırlıkça Fe:HNT oranı şeklindedir.

İlaç endüstrisine ait atıksuyun arıtımına ilişkin deney tasarımı sonrası elde edilen sonuçlar ve model denklemi kullanılarak her bir değişken için % TOK giderim verileri elde edilmiş ve sonuçlar Şekil 6.20'de verilmiştir.

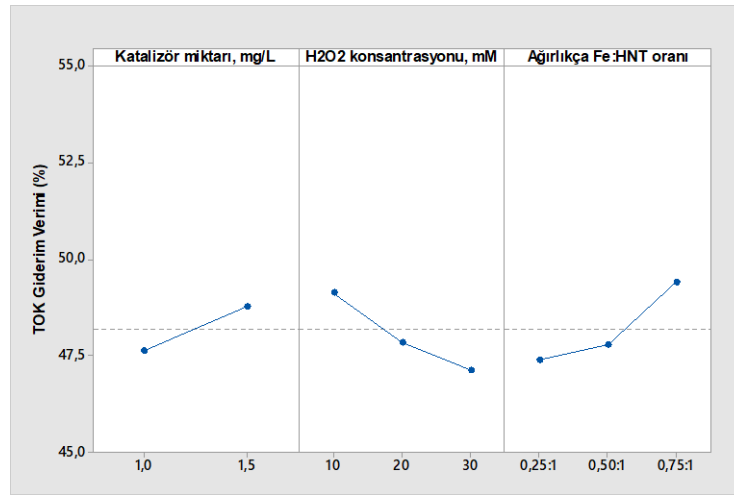


Şekil 6.20: İlaç endüstrisine ait atıksuyun EF prosesi sonrası pH:9'da üretilen a) 1g/L b) 1.5 g/L Fe/HNT katalizörü kullanılarak PcO prosesi ile giderimi (EF proses şartları: 5mA/cm², Fe:H₂O₂=1:10, 2h).

Grafiklerden de görüldüğü gibi HNT minerali ile reaksiyona giren demir miktarındaki artış görünür bölgedeki etkinliği çok az etkilediği gibi TOK gideriminde de verim farkının az olduğu görülmüştür. Ayrıca, H₂O₂ miktarına göre TOK giderim verimlerine bakıldığında, H₂O₂ konsantrasyonunun artışı ile arıtım veriminde düşüş

gözlenmiştir. Bunun sebebi de fazla H_2O_2 kullanımının oluşan $\bullet OH$ radikallerini elimine etmesidir [216].

EF sonrası PcO prosesi uygulanan ilaç endüstrisine ait atıksuyun içerisindeki organiklerin giderimine ilişkin pH:9’da üretilen Fe/HNT katalizörünün kullanımıyla elde edilen veriler birlikte değerlendirildiğinde Şekil 6.21’de gösterilen etki grafiği ortaya çıkmıştır. Buna göre, pH:9’da üretilen Fe/HNT katalizörü kullanarak en iyi TOK giderim verimi, PcO prosesinde 1,5 g/L katalizör, 10 mM H_2O_2 ve Fe:HNT oranı ağırlıkça 0,75:1 olan Fe/HNT katalizörünün kullanılmasıyla elde edildiği sonucuna varılmıştır.



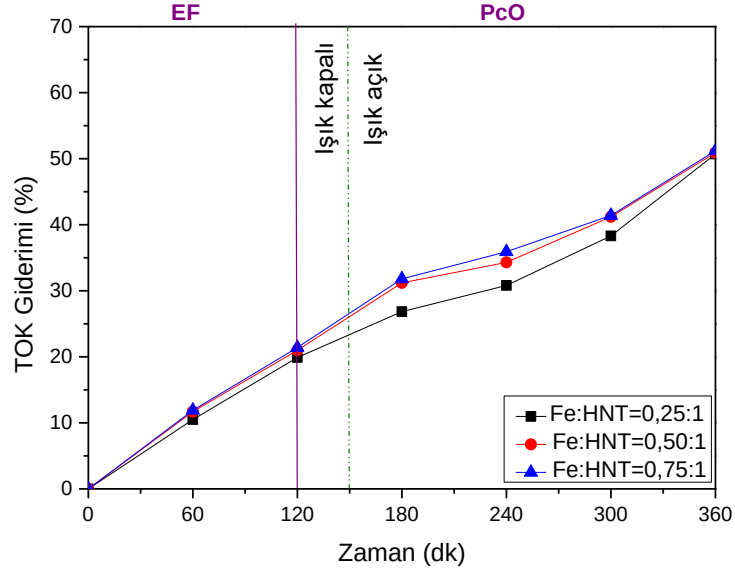
Şekil 6.21: İlaç endüstrisine ait atıksuyun arıtımında pH:9’da üretilen Fe/HNT katalizörünün kullanımına ilişkin etki değerlendirme grafiği.

Elde edilen karakterizasyon, %TOK giderim verimi sonuçları ve oluşturulan modeller doğrultusunda toz Fe/HNT kompozit yarıiletken heterojen katalizör üretimi ve PcO proses şartları için optimum koşullar şu şekilde belirlenmiştir;

- ✓ Fe/HNT katalizör üretim pH değeri:4
- ✓ PcO prosesinde kullanılacak katalizör miktarı:1 g/L
- ✓ PcO prosesinde kullanılacak H_2O_2 miktarı: 10 mM

Geliştirilen Fe/HNT yarıiletken katalizöründeki ağırlıkça Fe:HNT oranının etkisini daha net görebilmek adına belirlenen koşullarda denemeler yapılmış ve TOK giderim verimi sonuçları Şekil 6.22’de gösterilmiştir. Her ne kadar ağırlıkça Fe:HNT oranın 0,75:1 olan Fe/HNT katalizörü ile parçalanma süreci hızlı başlasa da proses sonunda

Fe:HNT oranı 0,25:1 olan Fe/HNT katalizörü ile benzer performans sergilenmiştir. Bu sebeple Fe/HNT katalizörü üretiminde optimum ağırlıkça Fe:HNT oranı 0,25:1 olacak şekilde belirlenmiştir.



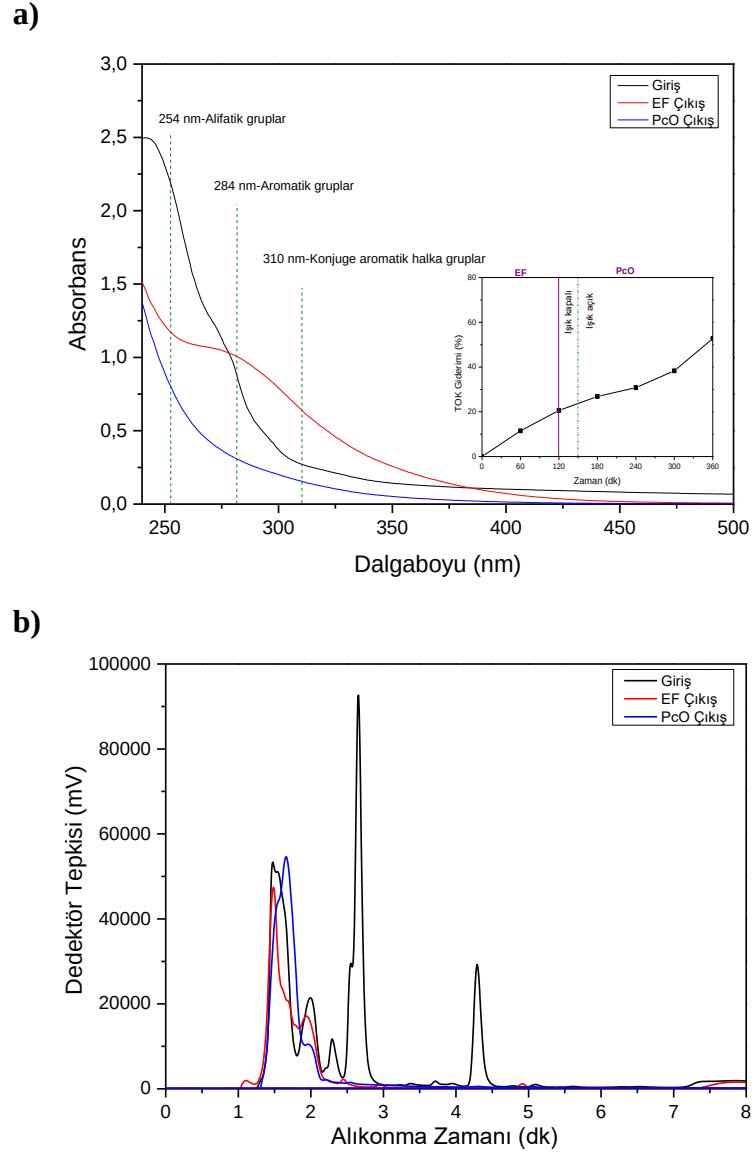
Şekil 6.22: Fe/HNT yapısındaki ağırlıkça demir oranının görünür ışık altında fotokatalitik etkisi (EF proses şartları: 5mA/cm², Fe:H₂O₂=1:10, 2h; PcO şartları: 1 g/L Fe/HNT, pH~3, 10 mM H₂O₂).

6.3.2.4. İlaç endüstrisine ait atıksuyun arıtımında optimum Fe/HNT katalizörünün ve proses şartlarının etkilerinin araştırılması

Yapılan deney tasarımı ve bu doğrultuda gerçekleştirilen laboratuvar çalışmaları kapsamında optimum Fe/HNT üretim şartları ve endüstriyel atıksuyun arıtımına ilişkin proses şartları (EF: 5mA/cm², Fe:H₂O₂=1:10, 2h, PcO: 1g/L pH:4'te üretilen Fe/HNT katalizör, 10mM H₂O₂) belirlenmiştir. Bu şartlar altında gerçekleştirilen EF ve PcO prosesleri öncesi ve sonrası ilaç endüstrisine ait 1. atıksu numunesine ait UV spektrum dağılımları ve %TOK giderim verimi Şekil 6.23-a'da verilmiştir.

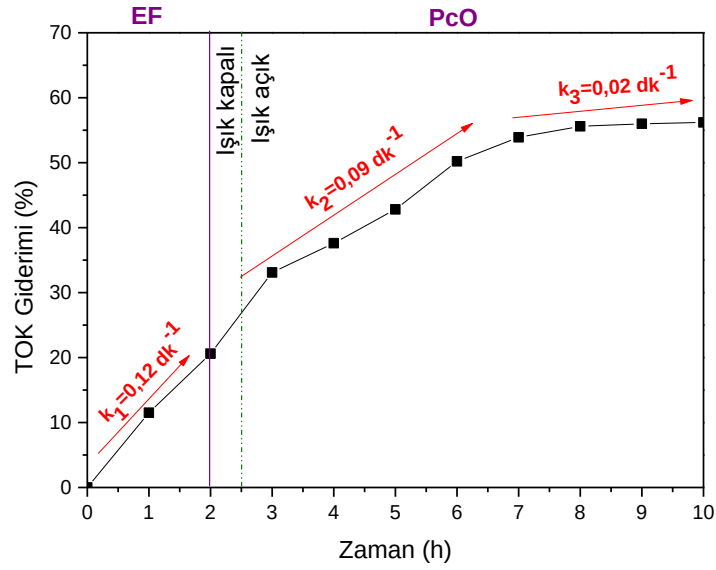
Elde edilen sonuçlardan anlaşılabacağı üzere; EF prosesi sonrası alifatik gruplarda azalma olsa da aromatik ve konjuge aromatik halka yapılarında parçalanma/giderim gözlenememiştir. Ancak, EF prosesi sonrası yürütülen PcO prosesinde alifatik, aromatik ve konjuge aromatik halka yapıların parçalanma/giderimine ilişkin sırasıyla % 64,2; 61,4 ve 43 verim elde edilmiştir. Ayrıca, toplamda yaklaşık %53 TOK giderim verimi elde edilmiştir. İlaç endüstrisine ait 1. atıksu numunesinin, EF ve PcO prosesleri arıtımı öncesi ve sonrası HPLC analizi de yapılmış ve spektrumu Şekil 6.23-b'de

gösterilmiştir. Buna göre, organik kirleticilerin bir kısmının mineralize olduğu bir kısmının da yan ürünlere dönüştüğü görülmüştür.



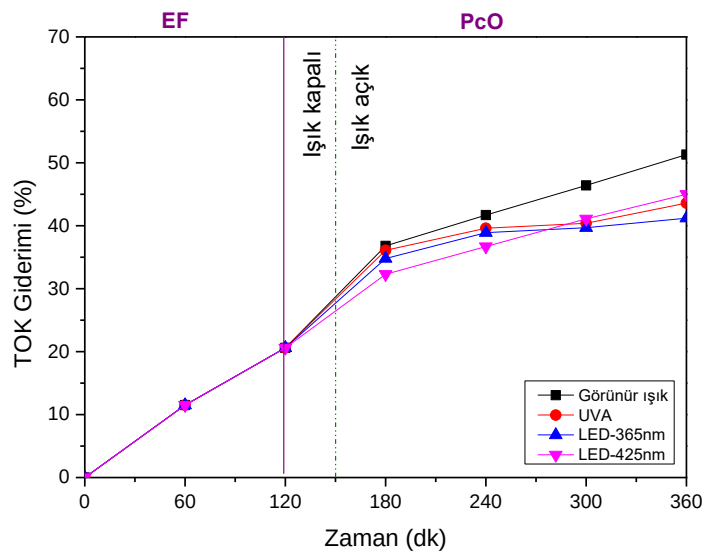
Şekil 6.23: İlaç endüstrisine ait atıksuyun arıtım prosesleri öncesi ve sonrası a) UV spektrum dağılımı ve TOK giderimi b) HPLC analizi.

İlaç endüstrisine ait atıksuyun arıtımında PcO proses süresinin %TOK giderim verimine etkisi de araştırılmıştır ve sonuçlar Şekil 6.24'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, 4 saatlik PcO prosesi sonrasında organik karbonun parçalanma ve giderim hız sabitinin yaklaşık %80 oranında azaldığı görülmüştür. Enerji maliyeti de göz önüne alındığında PcO prosesi 4 saatin sonunda sonlandırılmıştır.



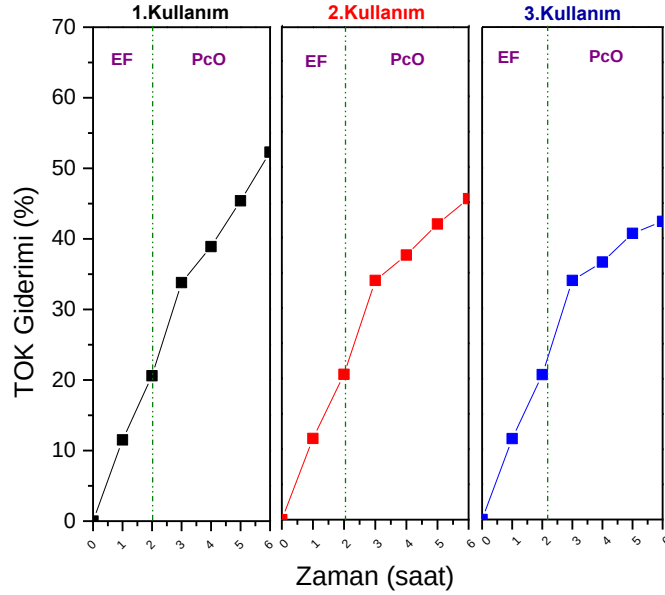
Şekil 6.24: İlaç endüstrisine ait 1.atıksu numunesinin gideriminde Fe/HNT'nin görünür ışık altındaki fotokatalitik etkisi.

PcO prosesinde kullanılan ışık kaynağının, toz Fe/HNT kompozit yarıiletken heterojen katalizörünün fotokatalitik performansına etkisini araştırmak adına görünür ışık, UVA, LED-365 nm ve LED-425 nm ışık kaynakları kullanılmıştır. Optimum şartlarda (EF koşulları: 5 mA/cm^2 , $\text{Fe:H}_2\text{O}_2=1:10$, 2h, PcO koşulları: 1 g/L pH:4'te üretilen Fe/HNT katalizör, $10 \text{ mM H}_2\text{O}_2$) gerçekleştirilen deneysel çalışmaların sonucu Şekil 6.25'te gösterilmiştir. En iyi giderim verimi görünür ışık ile elde edilmiştir. Bunun sebebi de geniş bir dalgaboyu spektrumuna sahip olmasıdır.



Şekil 6.25: PcO prosesinde kullanılan ışık kaynağının TOK giderimine etkisi.

Görünür ışık kullanılarak yürütülen PcO çalışmalarında katalizörün yapısındaki demir içeriği yerçekiminin etkisiyle çöktürülüp dipte birikmesine ve tekrar kullanımına olanak sağlamaktadır. Bu doğrultuda, katalizörün tekrar kullanım çalışmaları 1. atıksu numunesi ile gerçekleştirilmiş ve sonuçları Şekil 6.26’da verilmiştir.

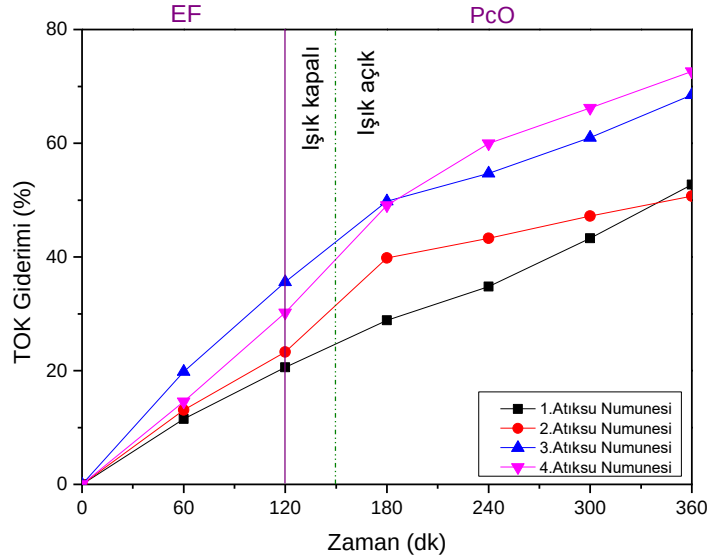


Şekil 6.26: PcO prosesinde kullanılan Fe/HNT yarıiletken heterojen katalizörün tekrar kullanımının TOK giderimine etkisi.

Giderim verimindeki azalmanın sebebi olarak katalizör yüzeyindeki demir iyonlarındaki kopmalar, katalizör yüzeyindeki deformasyonlar gösterilebilir. PcO prosesi öncesi ve sonrası yapılan demir analizleri sonucunda da su ortamındaki toplam demir iyonu ($Fe^{+2} + Fe^{+3}$) konsantrasyon değerleri 1., 2. ve 3. kullanımda sırasıyla 1,02 mg/L, 1,86 mg/L ve 2,58 mg/L olarak bulunmuştur.

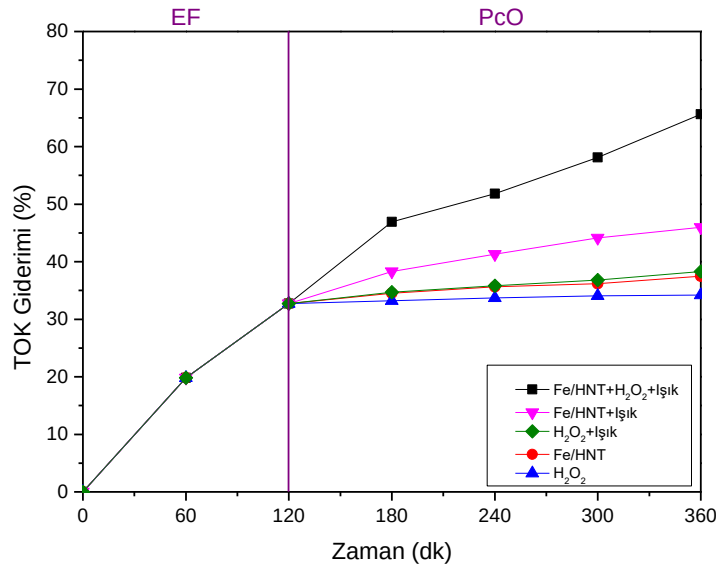
Geliştirilen toz Fe/HNT kompozit yarıiletken heterojen katalizörünün kararlılığını araştırmak adına çalışma süresi boyunca farklı ilaç firmalarından temin edilen 4 adet atıksu numunesinin arıtımında kullanılmıştır. Optimum proses şartlarında (EF koşulları: 5 mA/cm², pH=3, Fe:H₂O₂=1:10; PcO koşulları: pH:4’te üretilen Fe/HNT katalizörü miktarı:1,0 g/L, 10 mmol H₂O₂/L) gerçekleştirilen çalışmaların TOK giderim verimi sonuçları Şekil 6.27’de gösterilmiştir. Temin edilen ve arıtılan 1, 2, 3 ve 4 numaralı atıksu numunelerinin % TOK giderim verim değerleri sırasıyla yaklaşık olarak %53, 51, 69 ve 72 şeklindedir. 1. ve 2. Atıksu numunelerinin arıtımında elde

edilen TOK giderim veriminin 3.ve 4. atıksu numunelerine göre düşük olmasının sebebi giriş TOK, KOİ değerlerinin ve alifatik gruplarının konsantrasyonunun yüksek olması şeklinde ifade edilebilir.



Şekil 6.27: İlaç endüstrisine ait atıksu numunelerinin EF ve PcO ardışık prosesler ile arıtımı sonrası TOK giderim verimi.

Geliştirilen Fe/HNT katalizörünün fotokatalitik performansının net bir şekilde görülebilmesi adına kontrol testleri de yapılmıştır ve ilaç endüstrisine ait 3. atıksu numunesinin giderimine ilişkin TOK giderim verimleri Şekil 6.28’de gösterilmiştir.



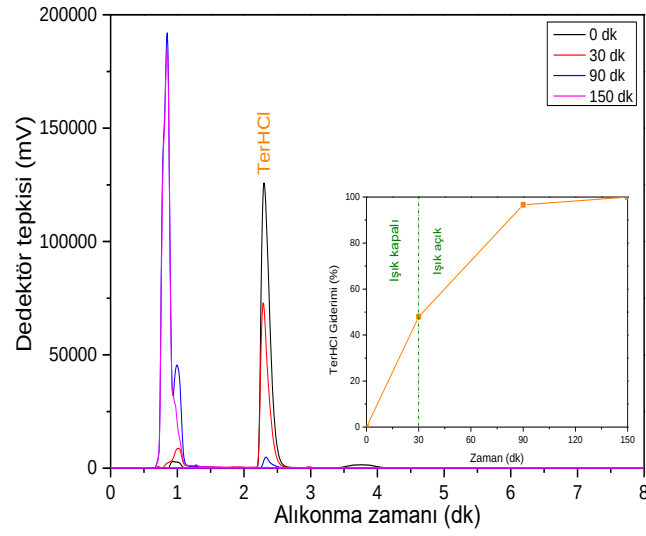
Şekil 6.28: İlaç endüstrisi atıksuyunun EF ve PcO ardışık prosesler ile arıtımı sonrası TOK gideriminde Fe/HNT kontrol deneyi.

Elde edilen sonuçlara göre, geliştirilen katalizörün adsorpsiyon kapasitesinin oldukça düşük olduğu ve H_2O_2 , görünür ışık ile birlikte kullanıldığında sinerjik etki gösterdiği ve fotokatalitik performansının arttığı görülmüştür. Böylece yaklaşık %70 oranında TOK giderim verimi elde edilmiştir.

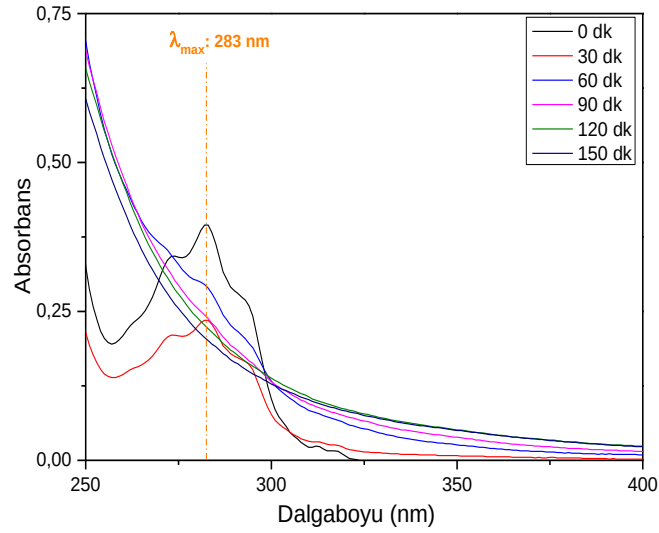
6.3.3. TerHCl İlaç Etken Maddesinin Fe/HNT Katalizörü ile Giderimi

Fe/HNT üretimi ve PcO prosesi için belirlenen koşullar altında 1. ve 2. ilaç atıksuyunun içeriğinde de bulunan TerHCl ilaç etken maddesinin parçalanması incelenmiştir. Bunun için 20 mg/L'lik TerHCl sentetik ilaç çözeltisi hazırlanmış ve 1g/L pH:4'te üretilen Fe/HNT katalizörü, 10 mM H_2O_2 ve UV filtreli görünür ışık kaynağı ile Şekil 5.13'te gösterilen PcO reaktöründe giderim çalışması gerçekleştirilmiştir. İlk 30 dk ışık kapalı bir şekilde gerçekleştirilen proseste organik maddenin parçalanmadığı sadece bir miktar katalizör yüzeyinde adsorbe olduğu Şekil 6.29'da gösterilen UV ve HPLC spektrumlarında görülmüştür. Ancak, ışığın açılmasıyla maddenin parçalanarak azaldığı ve toz Fe/HNT kompozit yarıiletken heterojen katalizör ile yaklaşık %100 TerHCl, %38 TOK giderimi elde edildiği görülmüştür.

a)



b)



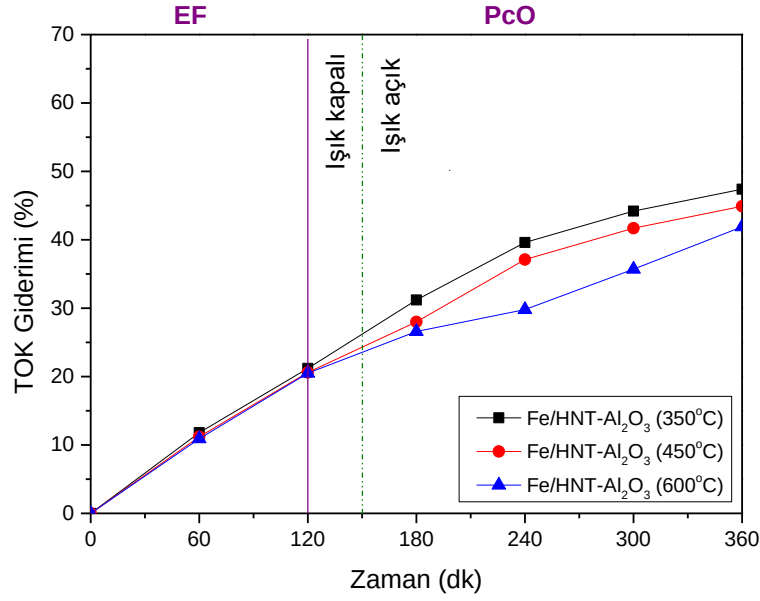
Şekil 6.29: TerHCl ilaç etken maddesinin Fe/HNT ile fotokatalitik parçalanmasında a)HPLC kromatografisi ve b)UV spektrumu.

6.3.4. Ağ Yapılı Fe/HNT-Al₂O₃ Katalizörünün Üretim Şartlarının İlaç Endüstrisine Ait Atıksuyun Arıtımına Etkisi

Ağ yapılı Fe/HNT-Al₂O₃ heterojen yarıiletken katalizörün üretim şartlarındaki değişkenler Şekil 5.6’da özetlenmiştir. Ağ yapılı ve açık gözenekli Al₂O₃ seramik destek tabakasına fotokatalitik özellik kazandırmak amacıyla, pH:4’te üretilen Fe/HNT heterojen yarıiletken katalizörü ile vakum altında kaplama yapılmıştır. Kaplama sonrası numuneler 80 °C’de etüvde 10 dk kurutulmuştur. Kaplama ve kurutma prosedürü ardışık olarak 3 defa tekrarlanmıştır. Sonuçta elde edilen Fe/HNT-

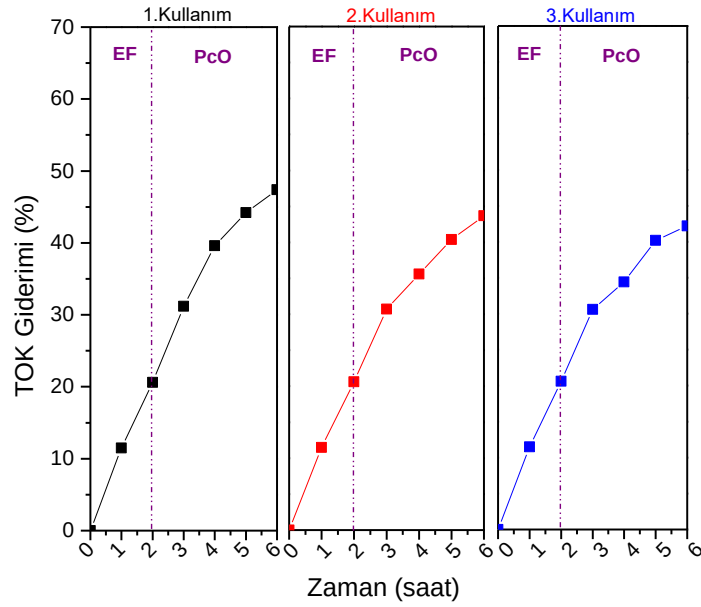
Al_2O_3 numuneleri, 350 °C, 450 °C ve 600 °C’de 2 saat olacak şekilde sinterlenmiş ve nihai fotokatalizör yapılar elde edilmiştir. Üretilen Fe/HNT- Al_2O_3 kompozit yarıiletken katalizörlerin görüntüleri ve SEM mikrografları Şekil 6.8’de gösterilmiştir. Buna göre, kalsinasyonu sıcaklığının <600°C olması durumunda Fe/HNT parçacıklarında belirgin bir morfolojik değişikliğe neden olmadığı ancak sıcaklığın 600°C ≤ olması ile birlikte HNT’nin termal bozunması nedeniyle katalizör yüzeyinde çatlakların olduğu gözlenmiştir [212]. Ancak, yine de farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş 3 adet Fe/HNT- Al_2O_3 numunenin de ilaç endüstrisi atıksuyunun arıtımında fotokatalitik etkileri araştırılmıştır.

Ağ yağlı Fe/HNT- Al_2O_3 kompozit heterojen katalizörlerin fotokatalitik etkileri optimum proses şartlarında (EF koşulları: 5mA/cm², Fe:H₂O₂=1:10; PcO koşulları: 3 adet ağ yapılı Fe/HNT- Al_2O_3 kompozit heterojen katalizör, 10mM H₂O₂) araştırılmıştır. İlaç endüstrisine ait 2.atıksu numunesi kullanılmıştır ve EF prosesi sonrası PcO prosesine tabi tutulmuştur. Bu aşamada, 3 adet ağ yağlı Fe/HNT- Al_2O_3 kompozit heterojen katalizör kullanılmıştır. Optimum şartlarda gerçekleştirilen EF+PcO ardışık prosesleri sonrası belirli aralıklarla alınan numunelerin TOK analizleri ile giderim verimi elde edilmiştir. TOK giderim verimi sonuçları Şekil 6.30’da gösterilmiştir. Buna göre, 350, 450 ve 600 °C’de kalsine edilmiş Fe/HNT- Al_2O_3 katalizörleri ile sırasıyla %47, 45 ve 42 TOK giderim verimi elde edilmiştir. Karakterizasyon ve fotokatalitik oksidasyon ile giderim sonuçlarına göre hem enerji sarfiyatı hem de yapısal bozulmaları engellemek adına optimum kalsinasyon sıcaklığı 350°C olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.30: Ağ yapılı Fe/HNT-Al₂O₃ katalizörünün kalsinasyon sıcaklığının TOK giderimine etkisi.

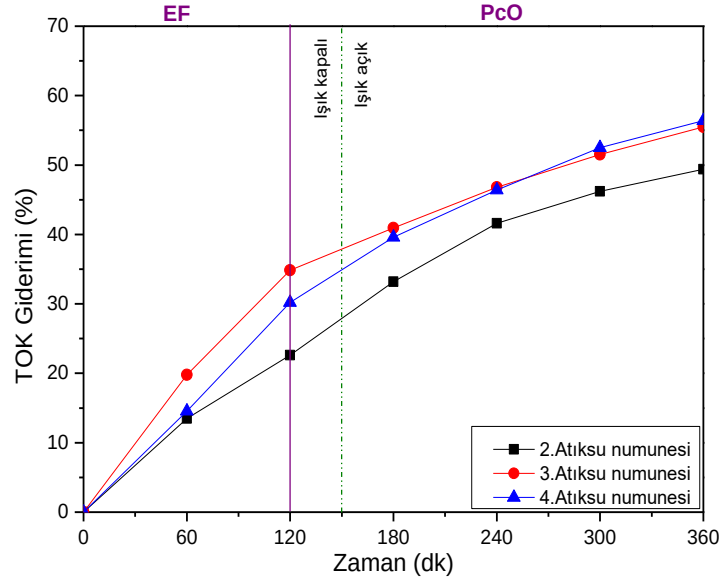
Görünür ışık kullanılarak yürütülen PcO çalışmalarında ağ yapılı katalizörün ortamdan kolayca ayrılabilir olması tekrar kullanımına olanak sağlamaktadır. Bu doğrultuda, 350°C’de kalsine edilmiş Fe/HNT-Al₂O₃ katalizörünün tekrar kullanım çalışmaları 2. atıksu numunesi ile optimum proses şartlarında (EF koşulları: 5mA/cm², Fe:H₂O₂=1:10; PcO koşulları: 3 adet ağ yapılı Fe/HNT-Al₂O₃ kompozit heterojen katalizör, 10mM H₂O₂) gerçekleştirilmiş ve TOK giderim verimi sonuçları Şekil 6.31’de verilmiştir. Katalizörün ardışık kullanımı arasında yalnızca saf su ile yıkama ve oda sıcaklığında kurutma şeklinde işlemler uygulanmıştır. Ayrıca, her bir aşamada giriş ve çıkış sularına demir analizi uygulanmıştır. PcO prosesi öncesi ve sonrası ağ yapılı Fe/HNT-Al₂O₃ yapıların tartımı yapıldığında ve demir analizleri sonrasında da kayıpların çok olmadığı görülmüştür.



Şekil 6.31: İlaç endüstrisine ait atıksuyun gideriminde ağ yapılı Fe/HNT-Al₂O₃ katalizörünün tekrar kullanımının TOK giderimine etkisi.

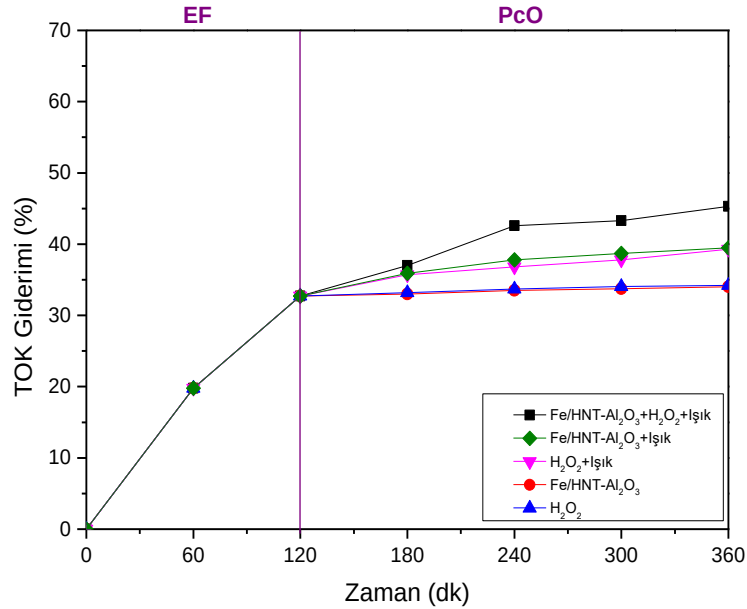
Giderim verimindeki azalmanın sebebi olarak katalizör yüzeyindeki demir iyonlarındaki kopmalar, katalizör yüzeyindeki deformasyonlar gösterilebilir. PcO prosesi öncesi ve sonrası yapılan demir analizleri sonucunda da su ortamındaki toplam demir iyonu ($Fe^{+2} + Fe^{+3}$) konsantrasyon değerleri 1., 2. ve 3. kullanımda sırasıyla 0,80 mg/L, 0,77 mg/L ve 0,98 mg/L olarak bulunmuştur.

Geliştirilen ağ yapılı Fe/HNT-Al₂O₃ heterojen yarıiletken katalizörünün kararlılığını araştırmak adına çalışma süresi boyunca farklı ilaç firmalarından temin edilen 3 adet atıksu numunesinin arıtımında kullanılmıştır. Optimum proses şartlarında (EF koşulları: 5 mA/cm², pH=3, Fe:H₂O₂=1:10; PcO koşulları: 3 adet ağ yapılı Fe/HNT-Al₂O₃ kompozit heterojen katalizör, 10mM H₂O₂) gerçekleştirilen çalışmaların TOK giderim verimi sonuçları Şekil 6.32'de gösterilmiştir. Temin edilen ve arıtılan 2, 3 ve 4 numaralı atıksu numunelerinin % TOK giderim verim değerleri sırasıyla %49, 55 ve 56 şeklindedir. Benzer sonuçlar elde edilmesine rağmen 3. ve 4. atıksu numunelerinin giderim verimlerinin daha iyi olduğu görülmüştür. Bunun sebebi olarak, atıksu içeriğinde dirençli organik kirleticilerin çeşitliliği olabilir.



Şekil 6.32: İlaç endüstrisine ait atıksu numunelerinin EF ve PcO ardışık prosesler ile arıtımı sonrası TOK giderim verimi.

Geliştirilen Fe/HNT- Al_2O_3 katalizörünün fotokatalitik performansının net bir şekilde görülebilmesi adına kontrol testleri de yapılmıştır. Fe/HNT- Al_2O_3 ve H_2O_2 'in performanslarının araştırılması kapsamında ilaç endüstrisine ait 3. atıksu numunesi kullanılmıştır ve TOK giderim verimleri Şekil 6.33'te gösterilmiştir.

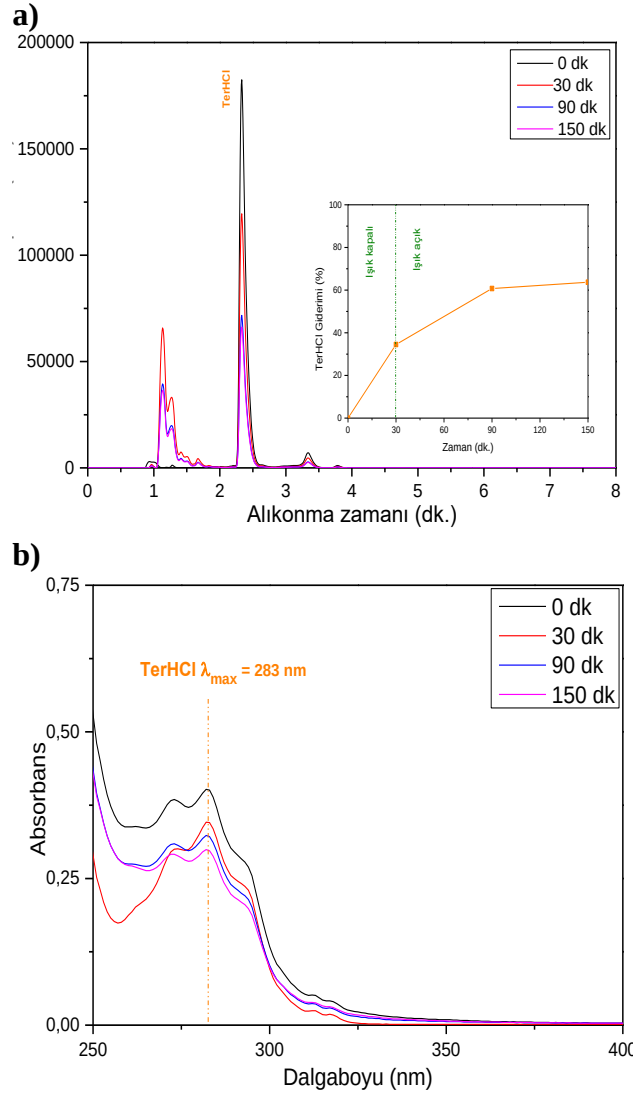


Şekil 6.33: İlaç endüstrisi atıksuyunun EF ve PcO ardışık prosesler ile arıtımında Fe/HNT- Al_2O_3 kontrol deneyi.

Elde edilen sonuçlara göre, geliştirilen katalizörün adsorpsiyon kapasitesinin oldukça düşük olduğu ve H_2O_2 , görünür ışık ile birlikte kullanıldığında sinerjik etki gösterdiği ve fotokatalitik performansının arttığı görülmüştür.

6.3.5. TerHCl İlaç Etken Maddesinin Fe/HNT- Al_2O_3 Katalizörü ile Giderimi

Fe/HNT- Al_2O_3 üretimi ve PcO prosesi için belirlenen koşullar altında ilaç atıksuyunun içeriğinde de bulunan TerHCl ilaç etken maddesinin parçalanması incelenmiştir. Bunun için 20 mg/L'lik TerHCl sentetik ilaç çözeltisi hazırlanmış ve 3 adet ağ yapılı Fe/HNT- Al_2O_3 katalizörü, 10 mM H_2O_2 ve UV filtreli görünür ışık kaynağı ile Şekil 5.13'te gösterilen PcO reaktöründe giderim çalışması gerçekleştirilmiştir. İlk 30 dk ışık kapalı bir şekilde gerçekleştirilen proste organik maddenin parçalanmasına ilişkin UV ve HPLC spektrumları Şekil 6.34'te gösterilmiştir. Ağ yapılı Fe/HNT- Al_2O_3 ile %64 TerHCl, %22 TOK giderimi elde edildiği görülmüştür.

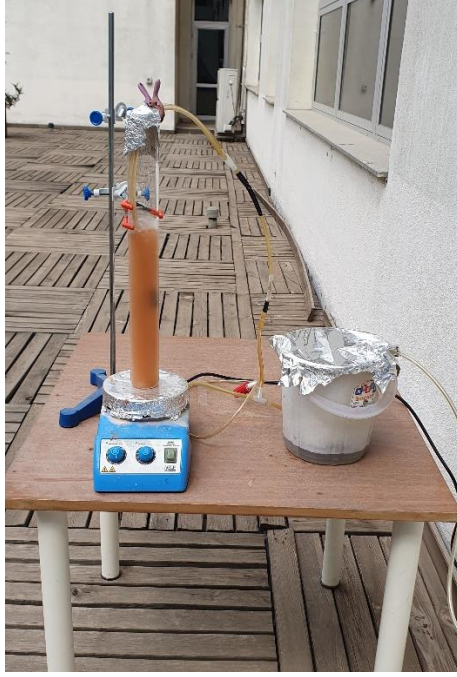


Şekil 6.34: TerHCl ilaç etken maddesinin Fe/HNT- Al_2O_3 ile fotokatalitik parçalanmasında a) HPLC kromatografisi ve b) UV spektrumu.

6.4. İlaç Endüstrisine Ait Atıksuyun Arıtımında Fe/HNT ve Fe/HNT- Al_2O_3 Katalizörlerinin Güneş Işığı Altında Fotokatalitik Etkisi

Geliştirilen toz Fe/HNT ve ağ yapılı Fe/HNT- Al_2O_3 kompozit heterojen yarıiletken katalizörün güneş ışığı altında fotokatalitik etkileri optimum proses koşullarında (EF koşulları: 5 mA/cm^2 , $\text{pH}=3$, $\text{Fe:H}_2\text{O}_2=1:10$; PcO koşulları: 1g/L Fe/HNT veya 3 adet ağ yağlı Fe/HNT- Al_2O_3 kompozit heterojen katalizör, 10mM H_2O_2) 4. atıksu numunesi kullanılarak araştırılmıştır. Güneş ışığı-PcO proses deneyleri Şekil 6.35'te gösterilen deney düzeneğinde, Ağustos 2023'te (yaklaşık $87750 \text{ LUX} = 12,8 \text{ mW/cm}^2$ ışık şiddetinde) Gebze Teknik Üniversitesi kampüsünde gerçekleştirilmiştir.

a)



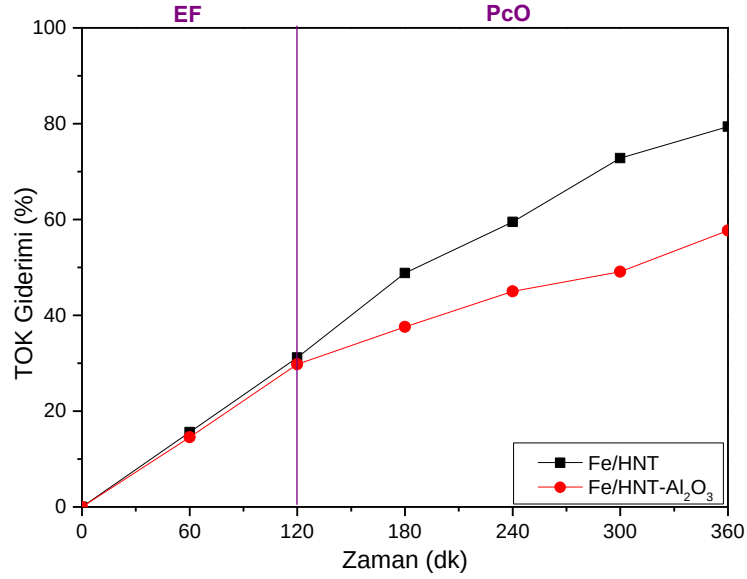
b)



Şekil 6.35: a)Fe/HNT b)Fe/HNT-Al₂O₃ katalizörünün kullanıldığı Güneş ışığı-PcO sistemi.

Belirli aralıklarla alınan numunelerin TOK analizi yapılmış ve giderim verimi sonuçları Şekil 6.36'da gösterilmiştir. Toz Fe/HNT ve ağ yapılı Fe/HNT-Al₂O₃ ile yapılan çalışmalarda TOK giderim değerleri sırasıyla %79 ve %58 olarak elde edilmiştir.

Laboratuvar şartlarında kullanılan 6 adet görünür lambanın toplam ışık şiddeti de yaklaşık olarak 12,72 mW/cm² olarak hesaplanmıştır ve bu değer 12,8 mW/cm² olan güneş ışığı ışık şiddeti değeri ile niceliksel olarak benzerdir. Aynı ışık yoğunluğu değerlerine dayanarak, her ışık kaynağı (yapay görünür ışık ve güneş ışığı) için TOK giderim verimi sonuçları benzer etki oranları göstermiştir.



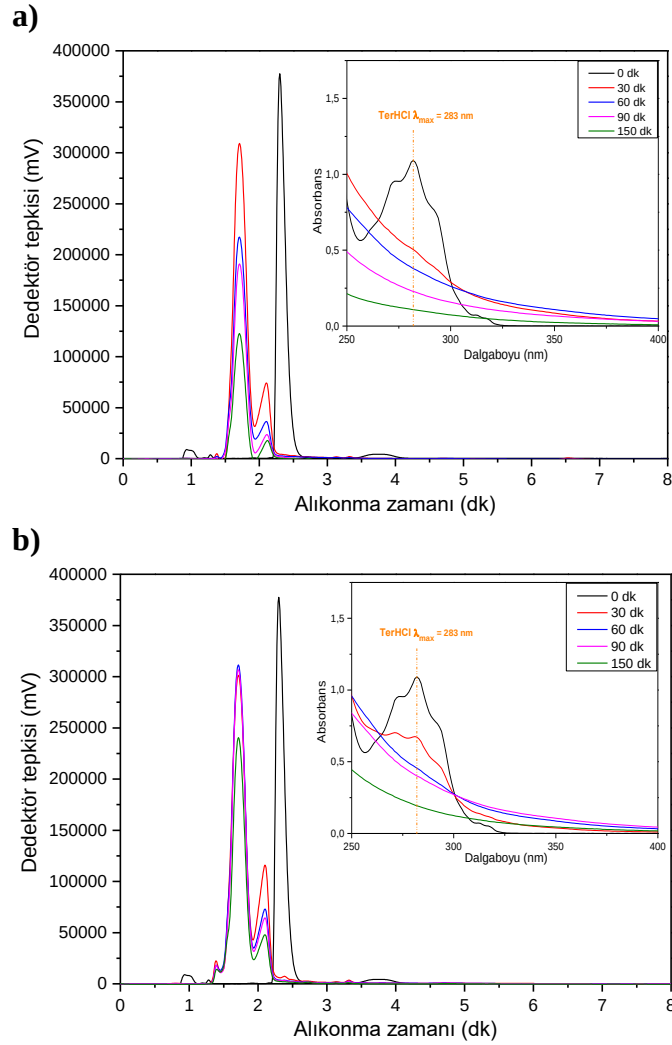
Şekil 6.36: İlaç endüstrisi atıksuyunun ardışık EF ve güneş ışığı-PcO prosesleri ile arıtımında toz Fe/HNT ve ağ yapılı Fe/HNT-Al₂O₃ kompozit katalizörlerin TOK giderim verimine etkisi.

İlaç endüstrisi atıksuyunun arıtımında sadece EF veya sadece güneş ışığı-PcO prosesinin (Fe/HNT ile) etkisi de araştırılmış ve sonuçlar Tablo 6.5'te verilmiştir. TOK giderim verimliliği ve enerji tüketimi göz önüne alındığında, her iki prosesin de tek olarak kullanılması durumunda ilaç endüstrisine ait atıksuyun arıtımında yetersiz kaldığı görülmüştür. Ancak, ardışık EF + güneş ışığı-PcO (Fe/HNT ile) proseslerinin geliştirilmesi ve uygulanmasıyla atıksu numuneleri düşük enerji tüketimi ve maliyetle deşarj edilebilir seviyelere kadar arıtılabilmektedir. Deşarj numunelerinin KOİ değeri, Türkiye'deki yönetmelik deşarj standartlarına göre 150 mg/L olmalıdır [96].

6.5. TerHCl İlaç Etken Maddesinin Fe/HNT ve Fe/HNT-Al₂O₃ Katalizörü ile Güneş Işığı-PcO Sisteminde Giderimi

Toz Fe/HNT ve ağ yapılı Fe/HNT-Al₂O₃ kompozit yarıiletken heterojen katalizörler güneş ışığı-PcO sisteminde kullanılarak ilaç endüstrisine ait atıksuyun içeriğinde de bulunan TerHCl ilaç etken maddesinin parçalanması/giderimi incelenmiştir. Bunun için 50 mg/L'lik TerHCl sentetik ilaç çözeltisi hazırlanmış ve 1 g/L Fe/HNT veya 3 adet ağ yapılı Fe/HNT-Al₂O₃ katalizörü ile 10 mM H₂O₂ kullanılarak gün ışığı altında PcO çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu işlem 18 Ağustos 2023 tarihinde (yaklaşık 80450 LUX = 11,8 mW/cm² ışık şiddetinde) Gebze Teknik Üniversitesi kampüsünde

gerçekleştirilmiştir. Organik maddenin parçalanmasına ilişkin UV ve HPLC spektrumları Şekil 6.36’da gösterilmiştir.



Şekil 6.36: TerHCl ilaç etken maddesinin güneş ışığı-PcO prosesi ile arıtımında a) toz Fe/HNT ve b) ağ yapılı Fe/HNT-Al₂O₃ kompozit katalizörlerinin etkisi.

Toz Fe/HNT kompozit yarıiletken heterojen katalizör ile yaklaşık %100 TerHCl ve %64,5 TOK giderim verimi elde edilirken ağ yapılı Fe/HNT-Al₂O₃ ile %92,3 TerHCl, %40,5 TOK giderim verimi elde edilmiştir. Laboratuvar ortamında, görünür ışık-PcO (Fe/HNT veya Fe/HNT-Al₂O₃ ile) sisteminde yürütülen Ter-HCl ilaç etken maddesinin giderim çalışmasına göre daha iyi verim alınmasının sebebi güneş ışığı ile UV spekturumundan da yararlanılıyor olmasıdır.

6.6. İlaç Endüstrisi Atıksularının Ardışık Proseslerle Arıtılmasında Enerji Tüketimi

Elektrik enerjisi tüketimi, elektrokimyasal ve ileri oksidasyon proseslerinin işletme maliyetinin önemli bir yüzdesini oluşturmaktadır. Bu nedenle de ilaç endüstrisine ait atıksuyun optimum ardışık EF ve PcO proses koşullarında görünür ve güneş ışığı kaynakları için tüketilen enerji miktarı ayrı ayrı belirlenmiştir.

EF prosesinde DC beslemenin enerji tüketimi $6,8 \text{ kWh/m}^3$ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca PcO sisteminde kullanılan görünür ışıkların optimum deney koşullarında (6 lamba-48 W/lamba, 4 saat işlem süresi ve 500 mL numune hacmi) enerji tüketimi de 384 kWh/m^3 olarak hesaplanmıştır. Güneş ışığı-PcO prosesinde ise lamba kaynaklı bir enerji tüketimi söz konusu değildir.

Ardışık prosesler için enerji tüketim değerleri ayrı ayrı hesaplanmış ve Tablo 6.6'da verilmiştir. Hem TOK giderim verimliliği hem de enerji tüketimi dikkate alındığında ilaç endüstrisine ait atıksuyun arıtımı için ardışık EF+güneş ışığı-PcO (Fe/HNT ile) prosesi en optimum süreç olarak tespit edilmiştir.

Tablo 6.6: İlaç endüstrisine ait atıksuyun arıtımında enerji tüketimi.

Arıtım prosesi	Katalizör türü	Ort. TOK giderim verimi (%)	Ort. Enerji tüketimi (kWh/m^3)
EF	-	29,2	6,8
Güneş ışığı-PcO (EF yok)	Fe/HNT	39,2	-
EF+ Görünür ışık-PcO	Fe/HNT	63,5	390,8
EF+ Görünür ışık-PcO	Fe/HNT- Al_2O_3	53,8	390,8
EF+ Güneş ışığı-PcO	Fe/HNT	78,4	6,8
EF+ Güneş ışığı-PcO	Fe/HNT- Al_2O_3	56,7	6,8

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez kapsamında toz Fe/HNT ve ağ yapılı Fe/HNT-Al₂O₃ kompozit heterojen yarıiletken katalizörler geliştirilmiş ve dirençli organik kirleticilerin PcO yada ardışık EF+PcO prosesleri ile gideriminde kullanılmışlardır. Bu doğrultuda gerçekleştirilen çalışmalar 7 adımda yürütülmüştür ve aşağıda belirtilen sonuçlar elde edilmiştir.

- Toz Fe/HNT kompozit yarıiletken heterojen katalizörün geliştirilmesinde demir kaynağı belirlenmiştir. FeCl₃·6H₂O, FeSO₄·7H₂O ve EF prosesi sonrası oluşan Fe(OH)₃ atık çamuru kullanarak Fe/HNT heterojen katalizörler geliştirilmiş ve UV-DRS analizi ile görünür bölgede aktif oldukları ve Touc Plot metodu ile de yarı iletkenlikleri tespit edilmiştir. Ayrıca, fotokatalitik performans çalışmaları ve kontrol deneyleri RO16 boyar maddesi ile PcO prosesinde UV filtreli görünür ışık altında yapılmıştır. Atık çamurun geri dönüşümü ile geliştirilen toz Fe/HNT heterojen katalizörüyle de %95'in üzerinde renk giderim verimi elde edilmiştir.
- Farklı ilaç firmalarından atıksu numuneleri alınarak ardışık EF+PcO prosesleri (Fe/HNT ve Fe/HNT-Al₂O₃ katalizörleri kullanılmıştır) ile arıtımı araştırılmıştır. Öncelikli olarak EF prosesinde akım yoğunluğunun etkisi araştırılmış ve TOK giderim verimleri, enerji tüketimi ve atık çamur oluşumu göz önüne alındığında, akım yoğunluğu 5mA/cm² olarak belirlenmiştir.
- EF prosesinde oluşan atık Fe(OH)₃ çamuru kullanılarak geliştirilen kompozit Fe/HNT heterojen katalizörün üretiminde pH (4, 7 ve 9), katalizörün yapısındaki ağırlıkça Fe:HNT oranı (0,25:1; 0,50:1 ve 0,75:1) gibi şartların etkileri araştırılmıştır. Ayrıca, PcO prosesinde de katalizör miktarı (1 ve 1,5 g/L) ve H₂O₂ konsantrasyonunun (10, 20 ve 30 mM) etkileri araştırılmıştır. Tüm bu denemelerin en az 2 tekrarlı yapılacağı göz önüne alındığında 108 setlik bir deney planı oluşmuştur.

Zamandan ve enerjiden tasarruf etmek adına Minitab 18 programı kullanılarak Taguchi deney tasarımı yapılarak hedeflenen deney set sayısı 36'ya düşürülmüştür. Yapılan deney tasarımı doğrultusunda çalışmalar yürütülmüş ve optimum Fe/HNT üretim şartları ve PcO proses koşulları şu şekilde belirlenmiştir:

- ✓ Fe/HNT katalizör üretim pH değeri:4

- ✓ Fe/HNT katalizör üretiminde ağırlıkça Fe:HNT oranı: 0,25:1
 - ✓ PcO prosesinde kullanılacak katalizör miktarı: 1 g/L
 - ✓ PcO prosesinde kullanılacak H₂O₂ miktarı: 10 mM
- Belirlenen optimum koşullar altında, farklı ilaç endüstrilerinden temin edilen atıksu numuneleri ardışık EF+PcO prosesi ile arıtılmış ve toz Fe/HNT katalizörü ile ort. %63,5 TOK giderim verimi elde edilmiştir. PcO proses süresinin 4 saatten 8 saate çıkarılması ile TOK giderim verimini arttırmak hedeflenmiştir. Ancak 4. Saatten sonra reaksiyon hızının %80 oranında azaldığı görülmüştür. Ayrıca, PcO prosesinde görünür ışık dışında UVA, LED-365 ve LED-425 ışık kaynakları da kullanılmıştır. Ancak, görünür ışık spektrumunun daha geniş olması sebebi ile en iyi giderim performansı görünür ışık kullanılarak sağlanmıştır. Bu çalışmaların yanı sıra toz Fe/HNT heterojen yarıiletken katalizörünün kontrol testleri yapılmış ve tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır. Katalizörün 3 kez kullanımı sonrası yapıdaki deformasyonlar ve demir çözünmeleri sebebi ile TOK giderim veriminin yaklaşık %15 oranında azaldığı görülmüştür.
- Geliştirilen toz Fe/HNT kompozit katalizörünün PcO reaktöründen kolaylıkla ayrılarak geri kazanılabilmesi için ağ yapılı ve açık gözenekli Al₂O₃ seramik destek tabakası üretilmiştir. Bu destek tabakasına fotokatalitik özellik kazandırmak amacıyla, Fe/HNT heterojen yarıiletken katalizörü ile kaplama yapılmıştır. Üç farklı sıcaklıkta (350°C, 450°C ve 600°C) kalsine edilen Fe/HNT-Al₂O₃ kompozit heterojen katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiş ve fotokatalitik etkileri araştırılmıştır. Karakterizasyon sonuçlarına ve fotokatalitik performansa göre hem enerji tüketimini hem de yapısal bozulmayı önlemek amacıyla optimum kalsinasyon sıcaklığı 350°C olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında, farklı ilaç endüstrilerinden temin edilen atıksu numuneleri ardışık EF+PcO prosesi ile arıtılmış ve ağ yapılı Fe/HNT-Al₂O₃ katalizörü ile ort. %53,8 TOK giderim verimi elde edilmiştir. Bu çalışmaların yanı sıra ağ yapılı Fe/HNT-Al₂O₃ heterojen yarıiletken katalizörünün kontrol testleri yapılmış ve tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır. Katalizörün 3 kez kullanımı sonrası yapıdaki deformasyonlar ve demir çözünmeleri sebebi ile TOK giderim veriminin yaklaşık %10 oranında azaldığı görülmüştür.

- Temin edilen ilaç endüstrisine ait atıksuda da tespit edilen TerHCl ilaç etken maddesinin PcO prosesinde toz Fe/HNT ve ağ yapılı Fe/HNT-Al₂O₃ ile UV filtreli görünür ışık altında giderimi araştırılmıştır. HPLC analiz sonuçlarına göre sırasıyla %100 ve %64 TerHCl giderimi elde edilmiştir.
- Optimum katalizör üretim ve proses şartlarının belirlenmesinin ardından, geliştirilen toz Fe/HNT ve ağ yapılı Fe/HNT-Al₂O₃ kompozit katalizörlerin fotokatalitik etkileri Ağustos 2023'te Gebze Teknik Üniversitesi kampüsünde gün ışığı altında 4.atıksu numunesi kullanılarak araştırılmıştır. TOK giderim verim değerleri sırasıyla %79 ve %58 olarak elde edilmiştir. Aynı zamanda, TerHCl ilaç etken maddesinin gün ışığı altında giderimi de araştırılmış olup toz Fe/HNT ve ağ yapılı Fe/HNT-Al₂O₃ heterojen katalizörler ile %90'ın üzerinde TerHCl giderim verimi elde edilmiştir.
- Son olarak optimum ardışık proses koşulları (EF + günışığı-Fe/HNT ile PcO) için enerji tüketim değeri de 6,8 kWh/m³ olarak hesaplanmıştır.

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, günışığı altında etkili, yenilenebilir, yenilikçi fotokatalizörlerin kullanımı ve ardışık/hibrit arıtım sistemlerinin geliştirilmesi ve kullanımıyla dirençli organik kirleticilerin arıtımı basit ekipman kurulumu ve minimum işletme maliyetleri ile sağlanabileceği görülmüştür. Entegre süreçlerin ve ürünlerin geliştirilmesi, pilot ve endüstriyel ölçekte potansiyel uygulama olanağı sunmaktadır. Aynı zamanda, demir içerikli atıkların değerlendirilebileceği göz önüne alındığında demir-çelik fabrikalarının atıkları, içme suyu arıtım tesislerinde koagülasyon-flokülasyon prosesi sonrası oluşan demir içerikli çamurlar kullanılarak da Fe/HNT ve Fe/HNT-Al₂O₃ kompozit katalizörlerinin geliştirilmesi mümkündür.

Bu doktora çalışmasının devamı için getirilebilecek en önemli öneri, katalizörün yapısının güçlendirilmesi ve pilot ölçekte diğer endüstrilere ait atıksu numunelerinin arıtımında kullanılmasıdır.

KAYNAKLAR

- [1] Le A. T., Le T. D. H., Cheong K. Y., Pung S. Y., (2022), "Immobilization of zinc oxide-based photocatalysts for organic pollutant degradation: A review", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10 (5), 108505.
- [2] González-González R. B., Sharma A., Parra-Saldívar R., Ramirez-Mendoza R. A., Bilal M., Iqbal H. M. N., (2022), "Decontamination of emerging pharmaceutical pollutants using carbon-dots as robust materials", *Journal of Hazardous Materials*, 423 127145.
- [3] Obinna I. B., Eber E. C., (2019), "A Review: Water pollution by heavy metal and organic pollutants: Brief review of sources, effects and progress on remediation with aquatic plants", *Analytical Methods in Environmental Chemistry Journal*, 2 (3), 5–38.
- [4] Abdul Mutalib A. A., Jaafar N. F., (2022), "ZnO photocatalysts applications in abating the organic pollutant contamination: A mini review", *Total Environment Research Themes*, 3–4 100013.
- [5] Brusseau M. L., Artiola J. F., (2019), "Chemical Contaminants", *Environmental and Pollution Science*, 175–190.
- [6] El-Shahawi M. S., Hamza A., Bashammakh A. S., Al-Saggaf W. T., (2010), "An overview on the accumulation, distribution, transformations, toxicity and analytical methods for the monitoring of persistent organic pollutants", *Talanta*, 80 (5), 1587–1597.
- [7] Bedding N. D., McIntyre A. E., Lester J. N., (1983), "Organic contaminants in the aquatic environment III. Public health aspects, quality standards and legislation", *Science of The Total Environment*, 27 (2–3), 163–200.
- [8] Christie R.M., (2007), "Environmental Aspects of Textile Dyeing", Elsevier.
- [9] Khattab T. A., Abdelrahman M. S., Rehan M., (2020), "Textile dyeing industry: environmental impacts and remediation", *Environmental Science and Pollution Research*, 27 (4), 3803–3818.
- [10] Basaran Dindas G., Koseoglu-Imer D. Y., Yatmaz H. C., (2022), "A novel Fe/HNT visible light-driven heterogeneous photocatalyst: Development as a semiconductor and photocatalytic application", *Progress in Natural Science: Materials International*, 32 (3), 273–281.
- [11] Brindha R., Muthuselvam P., Senthilkumar P. R. S., (2018), "FeO catalyzed photo- Fenton process to detoxify the biodegraded products of azo dye Mordant Yellow 10", *Chemosphere*, 201, 77–95.
- [12] Krishnegowda J., Ramesh A.M., Gangadhar S. S. A., (2021), "Hydrothermal processing of interfacial BiCeO₃/MWCNTs photocatalyst for rapid dye degradation and its biological interest", *J. Environ. Chem. Eng.*, 9 105774.
- [13] Gupta V. K., Suhas, (2009), "Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review", *Journal of Environmental Management*, 90 (8), 2313–2342.

- [14] Lops C., Ancona A., Di Cesare K., Dumontel B., Garino G. C. N., H'ernandez V. C. S., (2019), "Sonophotocatalytic degradation mechanisms of Rhodamine B dye via radicals generation by micro-and nano-particles of ZnO", *Appl. Catal. B*, 243 629–640.
- [15] Chen X., Xue Z., Yao Y., Wang W., Zhu F., Hong C., (2012), "Oxidation degradation of rhodamine B in aqueous by UV/S₂O₈²⁻ treatment system", *International Journal of Photoenergy*, 2012.
- [16] Neeraja M., Lakshmi V., Padmasri C., Padmaja K., (2017), "Utility of Acridine Orange staining for detection of bacteria from positive blood cultures", *Journal of Microbiological Methods*, 139 215–217.
- [17] Selvaggi R., Tarpani L., Santuari A., Giovagnoli S., Latterini L., (2015), "Silica nanoparticles assisted photodegradation of acridine orange in aqueous suspensions", *Appl. Catal. B*, 168 363–369.
- [18] Fahimirad B., Asghari M. R. A., (2017), "Photo-degradation of basic green 1 and basic red 46 dyes in their binary solution by La₂O₃-Al₂O₃ nanocomposite using firstorder derivative spectra and experimental design methodology", *Spectrochim. Acta A*, 179 58–65.
- [19] Arslan I., Balcioglu I. A., Tuhkanen T., Bahnemann D., (2000), "H₂O₂ /UV-C and Fe²⁺ /H₂O₂ /UV-C versus TiO₂ /UV-A Treatment for Reactive Dye Wastewater", *Journal of Environmental Engineering*, 126 (10), 903–911.
- [20] Ince N. H., Hasan D. A., Üstün B., Tezcanli G., (2002), "Combinative dyebath treatment with activated carbon and UV/H₂O₂: A case study on Everzol Black-GSP®", *Water Science and Technology*, 46 (4–5), 51–58.
- [21] Özdemir Ö., (1999), *Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtılmasında Arıtma Maliyetinin Birim Üretim Maliyetine Etkisinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [22] EPA U. S., (1998), *Development Document for Final Effluent Limitations Guidelines And Standards For The Pharmaceutical Manufacturing Point Source Category*, Environmental Protection Agency, United States.
- [23] Akgün G., (2001), *İlaç endüstrisi formülasyon altkategorisi için kaynak bazında atıksu karakterizasyonu ve arıtılabilirliği*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [24] Sert N. D., (2008), *"İlaç Endüstrisi Atıksularında Fenton Prosesi ile Renk ve Koi Giderimi"*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.
- [25] Struzeski E. J., (1975), "Waste treatment and disposal methods for the pharmaceutical industry", Environmental Protection Agency Office of Enforcement, National Field Investigations Center Denver, Colorado.
- [26] Samuk B., (2002), *"İlaç Endüstrisi Formülasyon ve Antibiyotik Atıksularının Biyolojik Arıtılabilirliğinin Artırılması"*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [27] Şahin D., (1984), *"İlaç Endüstrisinde Kirlenme Profili"*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

- [28] Yu S., Wang X., Yao W., Wang J., Ji Y., Ai Y., et al., (2017), "Macroscopic, Spectroscopic, and Theoretical Investigation for the Interaction of Phenol and Naphthol on Reduced Graphene Oxide", *Environmental Science and Technology*, 51 (6), 3278–3286.
- [29] You J., Sun W., Su S., Ao Z., Liu C., Yao G., et al., (2020), "Degradation of bisphenol A by peroxymonosulfate activated with oxygen vacancy modified nano-NiO-ZnO composite oxides: A typical surface-bound radical system", *Chemical Engineering Journal*, 400 125915.
- [30] Ng K. H., Cheng Y. W., Khan M. R., Cheng C. K., (2016), "Optimization of photocatalytic degradation of palm oil mill effluent in UV/ZnO system based on response surface methodology", *Journal of Environmental Management*, 184 487–493.
- [31] Chin Y. H., Sin J. C., Lam S. M., (2018), "A facile route for fabrication of hierarchical porous Nb₂O₅/ZnO composites with enhanced photocatalytic degradation of palm oil mill effluent", *Materials Letters*, 216 8–11.
- [32] Geetha D., Nagarajan E. R., (2021), "Impact and Issues of Organic Pollutants", *Management of Contaminants of Emerging Concern (CEC) in Environment*, 93–126.
- [33] Liang J., Ning X. an, Kong M., Liu D., Wang G., Cai H., et al., (2017), "Elimination and ecotoxicity evaluation of phthalic acid esters from textile-dyeing wastewater", *Environmental Pollution*, 231 115–122.
- [34] Carney Almroth B., Cartine J., Jönander C., Karlsson M., Langlois J., Lindström M., et al., (2021), "Assessing the effects of textile leachates in fish using multiple testing methods: From gene expression to behavior", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 207 (January),.
- [35] Polianciuc S. I., Gurzău A. E., Kiss B., Georgia Ștefan M., Loghin F., (2020), "Antibiotics in the environment: causes and consequences", *Medicine and Pharmacy Reports*, 93 (3), 231–240.
- [36] Boxall A. B. A., (2004), "The environmental side effects of medication: how are human and veterinary medicines in soils and water bodies affecting human and environmental health?", *EMBO Reports*, 5 (12), 1110–1116.
- [37] Pan M., Chu L. M., (2016), "Phytotoxicity of veterinary antibiotics to seed germination and root elongation of crops", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 126 228–237.
- [38] Zhou Y., Wu S., Zhou H., Huang H., Zhao J., Deng Y., et al., (2018), "Chiral pharmaceuticals: Environment sources, potential human health impacts, remediation technologies and future perspective", *Environment International*, 121 523–537.
- [39] Aristilde L., Melis A., Sposito G., (2010), "Inhibition of photosynthesis by a fluoroquinolone antibiotic", *Environmental Science and Technology*, 44 (4), 1444–1450.
- [40] Chopra S., Kumar D., (2020), "Ibuprofen as an emerging organic contaminant in environment, distribution and remediation", *Heliyon*, 6 (6), e04087.
- [41] Damalas C. A., Koutroubas S. D., (2016), "Farmers' exposure to pesticides: Toxicity types and ways of prevention", *Toxics*, 4 (1), 1–10.

- [42] Kalyabina V. P., Esimbekova E. N., Kopylova K. V., Kratasyuk V. A., (2021), "Pesticides: formulants, distribution pathways and effects on human health – a review", *Toxicology Reports*, 8 1179–1192.
- [43] Reiler E., Jørs E., Bælum J., Huici O., Alvarez Caero M. M., Cedergreen N., (2015), "The influence of tomato processing on residues of organochlorine and organophosphate insecticides and their associated dietary risk", *Science of The Total Environment*, 527–528 262–269.
- [44] Brahmand M. B., Yunesian M., Nabizadeh R., Nasser S., Alimohammadi M., Rastkari N., (2019), "Evaluation of chlorpyrifos residue in breast milk and its metabolite in urine of mothers and their infants feeding exclusively by breast milk in north of Iran", *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 17 (2), 817–825.
- [45] Luongo G., (2015), "Chemicals in textiles", Doctoral thesis, Department of Environmental Science and Analytical Chemistry, Stockholm University .
- [46] Liu L., Chen Z., Zhang J., Shan D., Wu Y., Bai L., et al., (2021), "Treatment of industrial dye wastewater and pharmaceutical residue wastewater by advanced oxidation processes and its combination with nanocatalysts: A review", *Journal of Water Process Engineering*, 42 102122.
- [47] Kant R., (2012), "Textile dyeing industry an environmental hazard", *Natural Science*, 04 (01), 22–26.
- [48] Verma A. K., Dash R. R., Bhunia P., (2012), "A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters", *Journal of Environmental Management*, 93 (1), 154–168.
- [49] Brigden K., Hetherington S., Wang M., Santillo D., Johnston P., (2013), "Hazardous chemicals in branded textile products on sale in 25 countries / regions during 2013", Greenpeace Research Laboratories Technical Report 06/2013, December 47.
- [50] Sharma K. P., Sharma S., Sharma S., Singh P. K., Kumar S., Grover R., et al., (2007), "A comparative study on characterization of textile wastewaters (untreated and treated) toxicity by chemical and biological tests", *Chemosphere*, 69 (1), 48–54.
- [51] Zhang W., Liu W., Zhang J., Zhao H., Zhang Y., Quan X., et al., (2012), "Characterisation of acute toxicity, genotoxicity and oxidative stress posed by textile effluent on zebrafish", *Journal of Environmental Sciences*, 24 (11), 2019–2027.
- [52] Changotra R., Rajput H., Guin J. P., Khader S. A., Dhir A., (2020), "Techno-economical evaluation of coupling ionizing radiation and biological treatment process for the remediation of real pharmaceutical wastewater", *Journal of Cleaner Production*, 242 118544.
- [53] Liu X., Li X. M., Yang Q., Yue X., Shen T. T., Zheng W., et al., (2012), "Landfill leachate pretreatment by coagulation–flocculation process using iron-based coagulants: Optimization by response surface methodology", *Chemical Engineering Journal*, 200–202 39–51.
- [54] Mcyotto F., Wei Q., Macharia D. K., Huang M., Shen C., Chow C. W. K., (2021), "Effect of dye structure on color removal efficiency by coagulation", *Chemical Engineering Journal*, 405 126674.

- [55] Sonal, S., Mishra B. K., (2021), "Role of coagulation/flocculation technology for the treatment of dye wastewater: trend and future aspects", *Water Pollution and Management Practices*, 303–331.
- [56] Bernal V., Giraldo L., Moreno-Piraján J. C., (2021), "Pharmaceuticals in water: Equilibrium and thermodynamics for adsorption on activated carbon for wastewater treatment", *Membrane-Based Hybrid Processes for Wastewater Treatment*, 279–311.
- [57] Gadekar M. R., Ahammed M. M., (2019), "Modelling dye removal by adsorption onto water treatment residuals using combined response surface methodology-artificial neural network approach", *Journal of Environmental Management*, 231 241–248.
- [58] Yadav D., Karki S., Ingole P. G., (2022), "Current advances and opportunities in the development of nanofiltration (NF) membranes in the area of wastewater treatment, water desalination, biotechnological and pharmaceutical applications", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10 (4), 108109.
- [59] Moradihamedani P., (2022), "Recent advances in dye removal from wastewater by membrane technology: a review", *Polymer Bulletin*, 79 (4), 2603–2631.
- [60] Bhatia D., Sharma N. R., Singh J., Kanwar R. S., (2017), "Critical Reviews in Environmental Science and Technology Biological methods for textile dye removal from wastewater: A review Biological methods for textile dye removal from wastewater: A review", *Critical Reviews In Environmental Science and Technology*, 47 (19), 1836–1876.
- [61] Zhu G., Fang H., Xiao Y., Hursthouse A. S., (2020), "The Application of Fluorescence Spectroscopy for the Investigation of Dye Degradation by Chemical Oxidation", *Journal of Fluorescence*, 30 1271–1279.
- [62] States U., (1998), "Handbook Advanced Photochemical Oxidation Processes", (December), 97.
- [63] Yadav A., Mukherji S., Garg A., (2013), "Removal of Chemical Oxygen Demand and Color from Simulated Textile Wastewater Using a Combination of Chemical / Physicochemical Processes",.
- [64] Kooijman G., de Kreuk M. K., Houtman C., van Lier J. B., (2020), "Perspectives of coagulation/flocculation for the removal of pharmaceuticals from domestic wastewater: A critical view at experimental procedures", *Journal of Water Process Engineering*, 34 (January), 101161.
- [65] Kobya M., Demirbas E., Can O. T., Bayramoglu M., (2006), "Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation", *Journal of Hazardous Materials*, 132 (2–3), 183–188.
- [66] Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M., 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.
- [67] Corda N. C., Kini M. S., (2018), "A Review on Adsorption of Cationic Dyes using Activated Carbon", 02022 1–16.
- [68] Radovic, L.R., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla J., (2001), "Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions", In: "Chem. Phys. Carbon", .

- [69] Gupta V. K., (2009), "Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review", *Journal of Environmental Management*, 90 (8), 2313–2342.
- [70] Rodriguez-Narvaez O. M., Peralta-Hernandez J. M., Goonetilleke A., Bandala E. R., (2017), "Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review", *Chemical Engineering Journal*, 323 361–380.
- [71] Schäfer A. I., Akanyeti I., Semião A. J. C., (2011), "Micropollutant sorption to membrane polymers: A review of mechanisms for estrogens", *Advances in Colloid and Interface Science*, 164 (1–2), 100–117.
- [72] Abdel-Fatah M. A., Amin A., Elkady H., (2021), "Industrial wastewater treatment by membrane process", *Membrane-Based Hybrid Processes for Wastewater Treatment*, 341–365.
- [73] Riera-Torres M., Gutiérrez-Bouzán C., Crespi M., (2010), "Combination of coagulation–flocculation and nanofiltration techniques for dye removal and water reuse in textile effluents", *Desalination*, 252 (1–3), 53–59.
- [74] Zheng J., Zhao R., Uliana A. A., Liu Y., de Donnea D., Zhang X., et al., (2022), "Separation of textile wastewater using a highly permeable resveratrol-based loose nanofiltration membrane with excellent anti-fouling performance", *Chemical Engineering Journal*, 434 134705.
- [75] Desa A. L., Hairom N. H. H., Ng L. Y., Ng C. Y., Ahmad M. K., Mohammad A. W., (2019), "Industrial textile wastewater treatment via membrane photocatalytic reactor (MPR) in the presence of ZnO-PEG nanoparticles and tight ultrafiltration", *Journal of Water Process Engineering*, 31 100872.
- [76] Udayakumar S., Praveen K., (2022), "Advancements in industrial wastewater treatment by integrated membrane technologies", *Integrated Environmental Technologies for Wastewater Treatment and Sustainable Development*, 369–382.
- [77] Tiwari B., Sellamuthu B., Ouarda Y., Drogui P., Tyagi R. D., Buelna G., (2017), "Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach", *Bioresource Technology*, 224 1–12.
- [78] Barragán B. E., Costa C., Carmen Márquez M., (2007), "Biodegradation of azo dyes by bacteria inoculated on solid media", *Dyes and Pigments*, 75 (1), 73–81.
- [79] Peng J., Huang H., Zhong Y., Yin R., Wu Q., Shang C., et al., (2022), "Transformation of dissolved organic matter during biological wastewater treatment and relationships with the formation of nitrogenous disinfection byproducts", *Water Research*, 222 118870.
- [80] Reife A. F. H. S., (1996), "Environmental Chemistry Of Dyes and Pigments", 1st ed.
- [81] Carballa M., Omil F., Lema J. M., Llompарт M., García-Jares C., Rodríguez I., et al., (2004), "Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant", *Water Research*, 38 (12), 2918–2926.
- [82] Doltade S. B., Yadav Y. J., Jadhav N. L., (2022), "Industrial wastewater treatment using oxidative integrated approach", *South African Journal of Chemical Engineering*, 40 100–106.

- [83] Jenkins S.H., (1982), "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater".
- [84] Deborde M., von Gunten U., (2008), "Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment-Kinetics and mechanisms: A critical review", *Water Research*, 42 (1–2), 13–51.
- [85] Tian K., Hu L., Li L., Zheng Q., Xin Y., Zhang G., (2022), "Recent advances in persulfate-based advanced oxidation processes for organic wastewater treatment", *Chinese Chemical Letters*, 33 (10), 4461–4477.
- [86] Morita, M., Ito, R., Kamidate, T., Watanabe H., (1996), "Kinetics of peroxidase catalyzed decoloration of Orange II with hydrogen peroxide", *Text. Res. J.*, 66 470–473.
- [87] 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.
- [88] Rayaroth M. P., Aravindakumar C. T., Shah N. S., Boczkaj G., (2022), "Advanced oxidation processes (AOPs) based wastewater treatment - unexpected nitration side reactions - a serious environmental issue: A review", *Chemical Engineering Journal*, 430 133002.
- [89] Wang J. L., Xu L. J., (2012), "Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Formation of hydroxyl radical and application", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42 (3), 251–325.
- [90] Fan H. J., Huang S. T., Chung W. H., Jan J. L., Lin W. Y., Chen C. C., (2009), "Degradation pathways of crystal violet by Fenton and Fenton-like systems: Condition optimization and intermediate separation and identification", *Journal of Hazardous Materials*, 171 (1–3), 1032–1044.
- [91] Bautista P., Mohedano A. F., Casas J. A. Z. J. A. and J. J. R., (2008), "An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83 1323–1338.
- [92] Skoumal, M., Rodríguez, R.M., Cabot, P.L., Centellas, F., Garrido, J.A., Arias C., and Brillas E., (2009), "Electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton degradation of the drug ibuprofen in acid aqueous medium using platinum and boron-doped diamond anodes", *Electrochim. Acta*, 54 2077–2085.
- [93] Elmolla E. S., Chaudhuri M., (2009), "Degradation of the antibiotics amoxicillin, ampicillin and cloxacillin in aqueous solution by the photo-Fenton process", *Journal of Hazardous Materials*, 172 (2–3), 1476–1481.
- [94] García-Montaña J., Pérez-Estrada L., Oller I., Maldonado M. I., Torrades F., Peral J., (2008), "Pilot plant scale reactive dyes degradation by solar photo-Fenton and biological processes", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 195 (2–3), 205–214.
- [95] Wang Y., Hong C. S., (1999), "Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO₂ suspensions", *Water Research*, 33 (9), 2031–2036.
- [96] SKKY, (2004), *Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği*, 25687.

- [97] İSKİ, (2023), Atıksuların Kanalizasyona Deşarj Yönetmeliği, İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi.
- [98] İSU, (2016), Atıksuların Kanalizasyona Deşarj Yönetmeliği, İzmit Su ve Kanalizasyon İdaresi.
- [99] ISO, (2012), Water quality-Examination and determination of colour, ISO 7887, International Organization for Standardization.
- [100] Saravanan A., Deivayanai V. C., Kumar P. S., Rangasamy G., Hemavathy R. V., Harshana T., et al., (2022), "A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook", *Chemosphere*, 308 136524.
- [101] Gogate P. R., Pandit A. B., (2004), "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions", *Advances in Environmental Research*, 8 (3–4), 501–551.
- [102] Mierzwa J. C., Rodrigues R., Teixeira A. C. S. C., (2018), "UV-Hydrogen Peroxide Processes", *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology*, 13–48.
- [103] Glaze W. H., Kang J. wun, (1989), "Advanced Oxidation Processes: Test of a Kinetic Model for the Oxidation of Organic Compounds with Ozone and Hydrogen Peroxide in a Semibatch Reactor", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 28 (11), 1580–1587.
- [104] Anjaneyulu Y., Sreedhara Chary N., Samuel Suman Raj D., (2005), "Decolourization of industrial effluents - Available methods and emerging technologies - A review", *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 4 (4), 245–273.
- [105] Boonrattanakij N., Lu M. C., Anotai J., (2009), "Kinetics and mechanism of 2,6-dimethyl-aniline degradation by hydroxyl radicals", *Journal of Hazardous Materials*, 172 (2–3), 952–957.
- [106] Peller J., Wiest O., Kamat P. V., (2001), "Sonolysis of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solutions. Evidence for 'OH-radical-mediated degradation", *Journal of Physical Chemistry A*, 105 (13), 3176–3181.
- [107] Rao Y. F., Chu W., (2009), "Reaction mechanism of linuron degradation in TiO₂ suspension under visible light irradiation with the assistance of H₂O₂", *Environmental Science and Technology*, 43 (16), 6183–6189.
- [108] Song S., Ying H., He Z., Chen J., (2007), "Mechanism of decolorization and degradation of CI Direct Red 23 by ozonation combined with sonolysis", *Chemosphere*, 66 (9), 1782–1788.
- [109] Pal D., Kumar V., Sahu G., Wasewar K. L., (2021), "Process intensification in wastewater treatments: advanced oxidation processes for organic pollutants", *Contamination of Water: Health Risk Assessment and Treatment Strategies*, 351–361.
- [110] Çokay E., Şengül F., (2006), "Toksik Kirleticilerin İleri Oksidasyon Prosesi İle Arıtımı", *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 8 (2), 1–9.
- [111] Parsons, S., Williams M., (2004), "Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment", In: IWA Publishing.

- [112] Haber F., Weiss J., (1932), "The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts", 332–351.
- [113] Barb, W.G., Baxendale, J.H., George, P., and Hargrave K. R., (1949), "Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide", *Nature*, 163 692–694.
- [114] Barb, W.G., Baxendale, J.H., George, P., and Hargrave K. R., (1950), "Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part II. The ferric ion reaction", *Trans. Faraday Soc.*, 47 591–616.
- [115] Barb, W.G., Baxendale, J.H., George, P., and Hargrave K. R., (1950), "Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I. The ferrous ion reaction", *Trans. Faraday Soc.*, 47 462–500.
- [116] Neyens E., Baeyens J., (2003), "A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique", *Journal of Hazardous Materials*, 98 (1–3), 33–50.
- [117] Pignatello J. J., Oliveros E., MacKay A., (2006), "Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36 (1), 1–84.
- [118] Walling C., (1975), "Fenton's reagent revisited", *Acc. Chem. Res.*, 8 (April 1971), 125.
- [119] Brillas E., Sirés I., Oturan M. A., (2009), "Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry", *Chemical Reviews*, 109 (12), 6570–6631.
- [120] Gallard H., De Laat J., Legube B., (1999), "Spectrophotometric study of the formation of iron(III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions", *Water Research*, 33 (13), 2929–2936.
- [121] Fenton H. J. H., (1894), "Oxidation of Tartaric Acid in Presence of Iron", *Journal of the Chemical Society*, 65 899–910.
- [122] Bishop D. F., Stern G., Fleischman M., Marshall L. S., (1968), "Hydrogen Peroxide Catalytic Oxidation of Refractory Organics in Municipal Waste Waters", *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 7 (1), 110–117.
- [123] Watts R.J. D. S. E., (1996), "Evaluation of iron catalysts for the Fenton-like remediation of diesel-contaminated soils", *J. Haz. Mater.*, 51 209.
- [124] Kuo K.W., (1992), "Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent", *Water Res.*, 26 881.
- [125] Park T.J., Lee K.H., Jung E.J. K. C. W., (1999), "Removal of refractory organics and color in pigment wastewater with Fenton oxidation", *Water Sci. Technol.*, 39 189–192.
- [126] Li Z.M., Shea P.J. C. S. D., (1997), "Fenton oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene in contaminated soil slurries", *Environ. Eng. Sci.*, 14 55–66.
- [127] Watts R.J., Jones A.P., Chen P.H. K. A., (1997), "Mineral-catalyzed Fenton-like oxidation of sorbed chlorobenzenes", *Water Environ. Res.*, 69 269–275.

- [128] Yoshida M., Lee B.D. H. M., (2000), "Decomposition of aqueous tetrachloroethylene by Fenton oxidation treatment", *Water Sci. Technol.*, 42 203–208.
- [129] Potter F.J. R. J. A., (1993), "Oxidation of chlorinated phenols using Fenton's reagent", *Waste Hazard. Mater.*, 10 151–170.
- [130] Lin S.H. L. C. C., (1997), "Fenton process for treatment of desizing wastewater", *Water Res.*, 31 2050–2056.
- [131] Liu R., Chiu H. M., Shiau C. S., Yeh R. Y. L., Hung Y. T., (2007), "Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes", *Dyes and Pigments*, 73 (1), 1–6.
- [132] Dindas G. B., Çaliskan Y., Çelebi E. E., Tekbas M., Bektas N., Yatmaz H. C., (2018), "Sequential treatment of food industry wastewater by electro-Fenton and electrocoagulation processes", *International Journal of Electrochemical Science*, 13 (12), 12349–12359.
- [133] Tarr M. A., (2003), "Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants", CRC Press.
- [134] El-Desoky H. S., Ghoneim M. M., El-Sheikh R., Zidan N. M., (2010), "Oxidation of Levafix CA reactive azo-dyes in industrial wastewater of textile dyeing by electro-generated Fenton's reagent", *Journal of Hazardous Materials*, 175 (1–3), 858–865.
- [135] Brillas E., Calpe J. C., Casado J., (2000), "Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes", *Water Research*, 34 (8), 2253–2262.
- [136] Khataee A. R., Vatanpour V., Amani Ghadim A. R., (2009), "Decolorization of C.I. Acid Blue 9 solution by UV/Nano-TiO₂, Fenton, Fenton-like, electro-Fenton and electrocoagulation processes: A comparative study", *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2–3), 1225–1233.
- [137] Chou S., Huang Y.-H., Lee S.-N., Huang G.-H., Huang C., (1999), "Treatment of high strength hexamine-containing wastewater by electro-Fenton method", *Water Research*, 33 (3), 751–759.
- [138] Casado J., Fornaguera J., Galán M. I., (2005), "Mineralization of aromatics in water by sunlight-assisted Electro-Fenton technology in a pilot reactor", *Environmental Science and Technology*, 39 (6), 1843–1847.
- [139] Esquivel K., Arriaga L. G., Rodríguez F. J., Martínez L., Godínez L. A., (2009), "Development of a TiO₂ modified optical fiber electrode and its incorporation into a photoelectrochemical reactor for wastewater treatment", *Water Research*, 43 (14), 3593–3603.
- [140] De Lasa H., Serrano B., Salaices M., (2005), "Photocatalytic Reaction Engineering Benito Serrano", Springer.
- [141] Carey J. H., Lawrence J., Tosine H. M., (1976), "Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions", *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 16 (6), 697–701.
- [142] Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W., Bahnemann D. W., (1995), "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", *Chemical Reviews*, 95 (1), 69–96.

- [143] Herrmann Jean-Marie, (1999), "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants", *Catalysis Today*, 53 115–129.
- [144] Linsebigler A. L., Lu G., Yates J. T., (1995), "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results", 735–758.
- [145] Mills A., Le Hunte S., (1997), "An overview of semiconductor photocatalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108 (1), 1–35.
- [146] Alberty R. A., (1987), "Physical Chemistry", 7th Editio Wiley.
- [147] Kormann C. B. D. W. and H. M. R., (1991), "Photolysis of Chloroform and Other Organic Molecules in Aqueous TiO₂ Suspensions", *Environmental Science and Technology*, 25 494–500.
- [148] Crittenden J. C., Zhang Y., Hand D. W. P. D. L. and M. E. G., (1996), "Solar Detoxification of Fuel Contaminated Groundwater using Fixed-Bed Photocatalysts", *Water Environment Research*, 68 270–278.
- [149] Robertson P. K. J., (1996), "Semiconductor photocatalysis: an environmentally acceptable alternative production technique and effluent treatment process", *Journal of Cleaner Production*, 4 (3–4), 203–212.
- [150] Glaze W. H., Kenneke J. F. F. J. L., (1993), "Chlorinated byproducts from the titanium oxide-mediated photodegradation of trichloroethylene and tetrachloroethylene in water", *Environmental Science & Technology*, 27 (1), 177–184.
- [151] Boule P., Bahnemann D. R. P. K. J., (2005), "Environmental Photochemistry Part II", 1st Editio Springer.
- [152] Bolton J. R., (2010), "Ultraviolet Applications Handbook", 3th Editio Bolton Photosciences.
- [153] Oppenländer T., (2003), "Photochemical Purification Of Water and Air", 1st Editio Wiley-VCH.
- [154] Yu J., Hai Y., Jaroniec M., (2011), "Photocatalytic hydrogen production over CuO-modified titania", *Journal of Colloid and Interface Science*, 357 (1), 223–228.
- [155] Akyol A., (2010), "Fotokatalitik Oksidasyon Prosesi İçin Uygun ZnO Tutuklama Yöntemi ve Reaktör Konfigürasyonunun Geliştirilmesi", Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [156] Pınar Tanatti N., Mehmetbaşoğlu M., Şengil A., Aksu H., Emin E., (2019), "Kinetics and thermodynamics of biodiesel wastewater treatment by using ozonation process", *Desalination and Water Treatment*, 161 108–115.
- [157] Khalil L. B., Mourad W. E., Rophael M. W., (1998), "Photocatalytic reduction of environmental pollutant Cr(VI) over some semiconductors under UV/visible light illumination", *Applied Catalysis B: Environmental*, 17 (3), 267–273.
- [158] Wang S., Wang Z., Zhuang Q., (1992), "Photocatalytic reduction of the environmental pollutant CrVI over a cadmium sulphide powder under visible light illumination", *Applied Catalysis B, Environmental*, 1 (4), 257–270.

- [159] Çalışkan Y., Yatmaz H. C., Bektaş N., (2017), "Photocatalytic oxidation of high concentrated dye solutions enhanced by hydrodynamic cavitation in a pilot reactor", *Process Safety and Environmental Protection*, 111 428–438.
- [160] Ong C. B., Ng L. Y., Mohammad A. W., (2018), "A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81 536–551.
- [161] Liao Y., Xie C., Liu Y., Chen H., Li H., Wu J., (2012), "Comparison on photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde by TiO₂, ZnO and their composite", *Ceramics International*, 38 (6), 4437–4444.
- [162] De Mendonça V. R., Lopes O. F., Fregonesi R. P., Giraldo T. R., Ribeiro C., (2014), "TiO₂-SnO₂ heterostructures applied to dye photodegradation: The relationship between variables of synthesis and photocatalytic performance", *Applied Surface Science*, 298 182–191.
- [163] Chen D., Cheng Y., Zhou N., Chen P., Wang Y., Li K., et al., (2020), "Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review", *Journal of Cleaner Production*, 268 121725.
- [164] Tekbaş M., Yatmaz H. C., Bektaş N., (2008), "Heterogeneous photo-Fenton oxidation of reactive azo dye solutions using iron exchanged zeolite as a catalyst", *Microporous and Mesoporous Materials*, 115 (3), 594–602.
- [165] Landge V. K., Sonawane S. H., Sivakumar M., Sonawane S. S., Bhaskar G. U., (2021), "S-scheme heterojunction Bi₂O₃ -ZnO / Bentonite clay composite with enhanced photocatalytic performance", *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 45 (April), 101194.
- [166] Papoulis D., Panagiotaras D., Tsigrou P., Christoforidis K. C., Petit C., Apostolopoulou A., et al., (2018), "Halloysite and sepiolite –TiO₂ nanocomposites: Synthesis characterization and photocatalytic activity in three aquatic wastes", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 85 (May), 1–8.
- [167] Xing W., Ni L., Huo P., Lu Z., Liu X., Luo Y., et al., (2012), "Preparation high photocatalytic activity of CdS/halloysite nanotubes (HNTs) nanocomposites with hydrothermal method", *Applied Surface Science*, 259 698–704.
- [168] Song S., Tu J., Xu L., Xu X., He Z., Qiu J., et al., (2008), "Preparation of a titanium dioxide photocatalyst codoped with cerium and iodine and its performance in the degradation of oxalic acid", *Chemosphere*, 73 (9), 1401–1406.
- [169] Zhao, J.C., Chen, C.C., and Ma W. H., (n.d.), "Photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light irradiation", *Top. Catal.*, 35 269–278.
- [170] Goda E. S., Yoon K. R., El-sayed S. H., Hong S. E., (2018), "Halloysite nanotubes as smart flame retardant and economic reinforcing materials: A review", *Thermochimica Acta*, 669 (October), 173–184.
- [171] Massaro M., Lazzara G., Milioto S., Noto R., Riela S., (2017), "Covalently modified halloysite clay nanotubes: synthesis, properties, biological and medical applications", *Journal of Materials Chemistry B*, 5 (16), 2867–2882.

- [172] Yuan P., Tan D., Annabi-Bergaya F., (2015), "Properties and applications of halloysite nanotubes: Recent research advances and future prospects", *Applied Clay Science*, 112–113 75–93.
- [173] Zhang Y., Tang A., Yang H., Ouyang J., (2016), "Applications and interfaces of halloysite nanocomposites", *Applied Clay Science*, 119 8–17.
- [174] Liu M., Jia Z., Jia D., Zhou C., (2014), "Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite", *Progress in Polymer Science*, 39 (8), 1498–1525.
- [175] Makaremi M., Pasbakhsh P., Cavallaro G., Lazzara G., Aw Y. K., Lee S. M., et al., (2017), "Effect of Morphology and Size of Halloysite Nanotubes on Functional Pectin Bionanocomposites for Food Packaging Applications", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9 (20), 17476–17488.
- [176] Cavallaro G., Chiappisi L., Pasbakhsh P., Gradzielski M., Lazzara G., (2018), "A structural comparison of halloysite nanotubes of different origin by Small-Angle Neutron Scattering (SANS) and Electric Birefringence", *Applied Clay Science*, 160 (August), 71–80.
- [177] Bertolino V., Cavallaro G., Lazzara G., Milioto S., Parisi F., (2018), "Halloysite nanotubes sandwiched between chitosan layers: Novel bionanocomposites with multilayer structures", *New Journal of Chemistry*, 42 (11), 8384–8390.
- [178] Smith R. J., Holder K. M., Ruiz S., Hahn W., Song Y., Lvov Y. M., et al., (2018), "Environmentally Benign Halloysite Nanotube Multilayer Assembly Significantly Reduces Polyurethane Flammability", *Advanced Functional Materials*, 28 (27),.
- [179] Li C., Wang J., Guo H., Ding S., (2015), "Low temperature synthesis of polyaniline-crystalline TiO₂-halloysite composite nanotubes with enhanced visible light photocatalytic activity", *Journal of Colloid and Interface Science*, 458 1–13.
- [180] Abdullayev E., Lvov Y., (2011), "Halloysite clay nanotubes for controlled release of protective agents", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11 (11), 10007–10026.
- [181] Shchukin D. G., Sukhorukov G. B., Price R. R., Lvov Y. M., (2005), "Halloysite nanotubes as biomimetic nanoreactors", *Small*, 1 (5), 510–513.
- [182] Bretti C., Cataldo S., Gianguzza A., Lando G., Lazzara G., Pettignano A., et al., (2016), "Thermodynamics of Proton Binding of Halloysite Nanotubes", *Journal of Physical Chemistry C*, 120 (14), 7849–7859.
- [183] Veerabadran N. G., Price R. R., Lvov Y. M., (2007), "Clay Nanotubes for Encapsulation and Sustained Release of Drugs", *Nano*, 02 (02), 115–120.
- [184] Joussein E., Petit S., Churchman J., Theng B., Righi D., Delvaux B., (2005), "Halloysite clay minerals — a review", *Clay Minerals*, 40 (4), 383–426.
- [185] Fakhrullina G. I., Akhatova F. S., Lvov Y. M., Fakhrullin R. F., (2015), "Toxicity of halloysite clay nanotubes in vivo: A *Caenorhabditis elegans* study", *Environmental Science: Nano*, 2 (1), 54–59.

- [186] Li C., Wang J., Feng S., Yang Z., Ding S., (2013), "Low-temperature synthesis of heterogeneous crystalline TiO₂-halloysite nanotubes and their visible light photocatalytic activity", *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (27), 8045–8054.
- [187] Peng H., Liu X., Tang W., Ma R., (2017), "Facile synthesis and characterization of ZnO nanoparticles grown on halloysite nanotubes for enhanced photocatalytic properties", *Scientific Reports*, 7 (1), 1–10.
- [188] Huo P., Gao X., Lu Z., Liu X., Luo Y., Xing W., et al., (2014), "Photocatalytic degradation of antibiotics in water using metal ion@TiO₂/HNTs under visible light", *Desalination and Water Treatment*, 52 (37–39), 6985–6995.
- [189] Zheng P., Du Y., Liu D., Ma X., (2016), "Synthesis, adsorption and photocatalytic property of halloysite-TiO₂-Fe₃O₄ composites", *Desalination and Water Treatment*, 57 (47), 22703–22710.
- [190] Cheng Z. L., Sun W., (2016), "Preparation of nano-CuO-loaded halloysite nanotubes with high catalytic activity for selective oxidation of cyclohexene", *Chinese Chemical Letters*, 27 (1), 81–84.
- [191] Szczepanik B., Rogala P., Słomkiewicz P. M., Banaś D., Kubala-Kukuś A., Stabrawa I., (2017), "Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO₂-halloysite and Fe₂O₃-halloysite nanocomposites for photodegradation of chloroanilines in water", *Applied Clay Science*, 149 (June), 118–126.
- [192] Tsoufis T., Katsaros F., Kooi B. J., Bletsas E., Papageorgiou S., Deligiannakis Y., et al., (2017), "Halloysite nanotube-magnetic iron oxide nanoparticle hybrids for the rapid catalytic decomposition of pentachlorophenol", *Chemical Engineering Journal*, 313 466–474.
- [193] Lvov Y., Aerov A., Fakhrullin R., (2014), "Clay nanotube encapsulation for functional biocomposites", *Advances in Colloid and Interface Science*, 207 (1), 189–198.
- [194] Szczepanik B., Słomkiewicz P., Garnuszek M., Czech K., Banaś D., Kubala-Kukuś A., et al., (2015), "The effect of chemical modification on the physico-chemical characteristics of halloysite: FTIR, XRF, and XRD studies", *Journal of Molecular Structure*, 1084 16–22.
- [195] Kocakuşakoğlu A., Dağlar M., Konyar M., Yatmaz H. C., Öztürk K., (2015), "Photocatalytic activity of reticulated ZnO porous ceramics in degradation of azo dye molecules", *Journal of the European Ceramic Society*, 35 (10), 2845–2853.
- [196] Buyukada-Kesici E., Kardeş M., Erturaç Karagöz K., Başaran-Dindaş G., Öztürk K., Cengiz Yatmaz H., et al., (2022), "Developing of reticulated ceramic photocatalyst for efficient photocatalytic oxidation of gaseous toluene", *Chemical Engineering Journal*.
- [197] Lozano L., Barajas J., Grimaldos J., Guíza V., Blanco S., (2018), "Morphological evaluation of graphite substrates coated with alumina nanoparticles deposited by electrophoresis", *Journal of Physics: Conference Series*, 1119 (1),.
- [198] Coulter J. B., Birnie D. P., (2018), "Assessing Tauc Plot Slope Quantification: ZnO Thin Films as a Model System", *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 255 (3), 1–7.

- [199] Tauc J., Grigorovici R. and V. A., (1966), "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium", *Physica Status Solidi (B)*, 15 (2), 627–637.
- [200] Kang Y. W., Hwang K. Y., (2000), "Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process", *Water Research*, 34 (10), 2786–2790.
- [201] Masomboon N., Ratanatamskul C., Lu M. C., (2011), "Kinetics of 2,6-dimethylaniline oxidation by various Fenton processes", *Journal of Hazardous Materials*, 192 (1), 347–353.
- [202] Ong L. C., Lin Y. H., Wang T. H., (2001), "Measuring Fenton's reaction kinetics at one-second intervals", *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 36 (7), 1427–1435.
- [203] Badawy M. I., Ghaly M. Y., Gad-Allah T. A., (2006), "Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater", *Desalination*, 194 (1–3), 166–175.
- [204] Flores N., Brillas E., Centellas F., Rodríguez R. M., Cabot P. L., Garrido J. A., et al., (2018), "Treatment of olive oil mill wastewater by single electrocoagulation with different electrodes and sequential electrocoagulation/electrochemical Fenton-based processes", *Journal of Hazardous Materials*, 347 58–66.
- [205] Eslami A., Moradi M., Ghanbari F., Mehdipour F., (2013), "Decolorization and COD removal from real textile wastewater by chemical and electrochemical Fenton processes: A comparative study", *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 11 (1), 1–8.
- [206] Barot T., Rawtani D., Kulkarni P., (2020), "Physicochemical and biological assessment of silver nanoparticles immobilized Halloysite nanotubes-based resin composite for dental applications", *Heliyon*, 6 (3), e03601.
- [207] Kwon S. K., Kimijima K., Kanie K., Muramatsu A., Suzuki S., Matsubara E., et al., (2005), "Inhibition of conversion process from $\text{Fe}(\text{OH})_3$ to $\beta\text{-FeOOH}$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ by the addition of silicate ions", *ISIJ International*, 45 (1), 77–81.
- [208] Mikhak A., Kassaei M. Z., Sohrabi A., Feizian M., (2017), "Nano $\text{Fe}(\text{OH})_3$ /zeolite as a novel, green and recyclable adsorbent for efficient removal of toxic phosphate from water", *Indian Journal of Chemical Technology*, 24 (3), 284–293.
- [209] Munro R. G., (1997), "Evaluated Material Properties for a Sintered alpha-Alumina", *Journal of the American Ceramic Society*, 80 (8), 1919–1928.
- [210] Inayat, A., Freund, H., Zeiser, T., Schwieger W., (2011), "Determining the specific surface area of ceramic foams: The tetrakaidehedra model revisited", 66 (6), 1179–1188.
- [211] Kardeş M., Yılmaz H., Öztürk K., (2022), "Pure and cerium-doped ZnO nanorods grown on reticulated Al_2O_3 substrate for photocatalytic degradation of Acid Red 88 azo dye", *Ceramics International*, 48 (5), 7093–7105.

- [212] Yuan P., Tan D., Annabi-Bergaya F., Yan W., Fan M., Liu D., et al., (2013), "Changes in structure, morphology, porosity, and surface activity of mesoporous halloysite nanotubes under heating", *Respiratory Care*, 58 (3), 561–573.
- [213] Muthuvel I., Swaminathan M., (2007), "Photoassisted Fenton mineralisation of Acid Violet 7 by heterogeneous Fe(III)-Al₂O₃ catalyst", *Catalysis Communications*, 8 (7), 981–986.
- [214] Scott V. K., (1995), "Electrochemical Process for Clean Technology", (7), 69451.
- [215] Rajeshwar K., Ibanez J., (2000), "Environmental Electrochemistry Fundamentals and Applications in Pollution Abatement", *Electrochimica Acta*, 45 (27), 4531–4532.
- [216] Raut-Jadhav S., Saharan V. K., Pinjari D., Sonawane S., Saini D., Pandit A., (2013), "Synergetic effect of combination of AOP's (hydrodynamic cavitation and H₂O₂) on the degradation of neonicotinoid class of insecticide", *Journal of Hazardous Materials*, 261 139–147.

ÖZGEÇMİŞ

Gizem BAŞARAN DİNDAŞ, 2011 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünü derece ile bitirdi. Yine aynı yıl, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde yüksek lisansa başlayıp, 2013 yılında yüksek lisans derecesini aldı. 2014-2016 yılları arası ESKİM Kimya Sanayisinde Ar-Ge Mühendisi olarak görev aldı. 2016 yılında Sinop Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı ve yatay geçiş yaptı. 2016 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora eğitimine başladı. Doktora eğitimi süresince dokuz farklı uluslararası indekslerde indekslenmiş akademik yayını, bir ulusal bir de uluslararası patenti ve birçok ulusal/uluslararası bildirisi bulunmaktadır.

TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR VE PATENTLER

Başaran Dindaş G., Köseoğlu-İmer D. Y., Yatmaz H. C., (2022), “ A novel Fe/HNT visible light-driven heterogeneous photocatalyst: Development as a semiconductor and photocatalytic application”, Progress in Natural Science: Materials International, 32, 273–281.

Başaran Dindaş G., Kardeş M., Köseoğlu-İmer D. Y., Öztürk K., Yatmaz H. C., (2024), “Development of Fe/HNT and Fe/HNT-Al₂O₃ composite catalysts and application in successive treatment processes for pharmaceutical industry wastewater”, Journal of Environmental Chemical Engineering, 12, 112820.

Başaran Dindaş G., Köseoğlu-İmer D. Y., Yatmaz H. C., (2022), “Görünür Işık Altında Fotokatalitik Etkili Yarıiletken Heterojen Katalizör”, TR Patent 2021 011163 B.

Başaran Dindaş G., Köseoğlu-İmer D. Y., Yatmaz H. C., (2023), “Semiconductor Heterogeneous Catalyst With Photocatalytic Effect Under Visible Light”, International Patent, WO2023/282874.