

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**HETEROJEN FENTON PROSESİNDE Fe/Ni BİMETAL
KULLANIMI İLE YERİNDE H₂O₂ OLUŞUM POTANSİYELİNİN
BELİRLENMESİ**

Ahmet YÜCEL

Yüksek Lisans Tezi

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Çevre Bilimleri Bilim Dalı

KASIM 2021

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

HETEROJEN FENTON PROSESİNDE FE/Nİ BİMETAL KULLANIMI İLE YERİNDE H₂O₂ OLUŞUM POTANSİYELİNİN BELİRLENMESİ

Tez Yazarı
Ahmet YÜCEL

Danışman
Prof. Dr. Özge HANAY

KASIM 2021
ELAZIĞ

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Başlığı:	Heterojen Fenton Prosesinde Fe/Ni Bimetal Kullanımı ile Yerinde H ₂ O ₂ Oluşum Potansiyelinin Belirlenmesi
Yazarı:	Ahmet YÜCEL
İlk Teslim Tarihi:	31.05.2021
Savunma Tarihi:	22.11.2021

TEZ ONAYI

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına göre hazırlanan bu tez aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından değerlendirilmiş ve akademik dinleyicilere açık yapılan savunma sonucunda OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.

	<i>İmza</i>	
Danışman:	Prof. Dr. Özge HANAY Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi	Onayladım
Başkan:	Doç. Dr. Ömür GÖKKUŞ Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi	Onayladım
Üye:	Prof. Dr. Özge HANAY Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi	Onayladım
Üye:	Doç. Dr. Özlem TEPE Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi	Onayladım

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunun/...../20..... tarihli toplantısında tescillenmiştir.

İmza

Prof. Dr. Kürşat Esat ALYAMAÇ
Enstitü Müdürü

BEYAN

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım “Heterojen Fenton Prosesinde Fe/Ni Bimetal Kullanımı ile Yerinde H₂O₂ Oluşum Potansiyelinin Belirlenmesi” Başlıklı Yüksek Lisans Tezimin içindeki bütün bilgilerin doğru olduğunu, bilgilerin üretilmesi ve sunulmasında bilimsel etik kurallarına uygun davrandığımı, kullandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi, maddi ve manevi desteği olan tüm kurum/kuruluş ve kişileri belirttiğimi, burada sunduğum veri ve bilgileri unvan almak amacıyla daha önce hiçbir şekilde kullanmadığımı beyan ederim.

22.11.2021

Ahmet YÜCEL



ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmam boyunca bana bilgi ve deneyimleriyle her zaman yol gösteren, çalışmalar konusunda beni cesaretlendiren, maddi ve manevi her türlü desteğini esirgemeyen, değerli danışman hocam Prof. Dr. Özge HANAY’a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarda ve analizlerde bilgi ve desteğini esirgemeyen Arş. Gör. Dr. Burçin YILDIZ, Çevre Y. Mühendisi Ekrem AYDIN’a ve Arş. Gör. Dr. Aytekin ÇELİK’e teşekkür ederim.

Hayatımın her anında yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam TÜBİTAK 119Y001 no’lu proje kapsamında yürütülmüştür. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK’a teşekkür ederim.

Ahmet YÜCEL
ELAZIĞ, 2021

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
2. SULU ORTAMLARDAN MİKROKİRLETİCİLERİ GİDERME YÖNTEMLERİ.....	3
2.1. İleri Oksidasyon Prosesleri.....	4
2.2. İleri Oksidasyon Prosesi - Fenton Prosesler	6
2.2.1. Fenton Prosesine Etki Eden Faktörler	7
2.2.2. Fenton Prosesinin Avantajları ve Dezavantajları	10
2.3. Heterojen Fenton Prosesleri.....	11
2.4. Bir Mikrokirletici Türü - Metronidazol (MNZ).....	16
2.5. Literatürde Yapılan Çalışmalar.....	17
2.6. Tez Çalışmasının Amacı.....	18
3. MATERYAL VE METOT	19
3.1. Fe/Ni Bimetal Sentezi.....	19
3.2. Deneysel Düzenek ve Prosedür	20
3.3. Analitik Ölçümler	23
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	28
4.1. Sentezlenen Fe/Ni Bimetaline Ait Özellikler	28
4.2. NaCl'süz ortamda MNZ, TOK, Ç.O, H ₂ O ₂ , Fe ⁺² , toplam Fe konsantrasyon değişimi	37
4.2.1. pH'nın etkisi	37
4.2.2. Fe/Ni Bimetal Dozajının Etkisi	46
4.2.3. Başlangıç MNZ Konsantrasyonunun Etkisi	49
4.3. NaCl'li Ortamda MNZ, TOK, Ç.O,H ₂ O ₂ ,Fe ⁺² , Toplam Fe Konsantrasyon Değişimi	51
4.3.1. pH'nın Etkisi	51
4.3.2. Fe/Ni Bimetal Dozajının Etkisi	53
4.3.3. NaCl Konsantrasyonunun (İyonik Kuvvetin) Etkisi	57
4.4. MNZ Parçalanma Ürünleri	63
5. SONUÇLAR.....	66
KAYNAKLAR	69
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

Heterojen Fenton Prosesinde Fe/Ni Bimetal Kullanımı ile Yerinde H₂O₂ Oluşum Potansiyelinin Belirlenmesi

Ahmet YÜCEL

Yüksek Lisans Tezi

FIRAT ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Kasım 2021, Sayfa: xi + 75

Bu tez çalışmasında, Fe/Ni bimetali ile su kaynaklarında kirliliğe neden olabilen metronidazolün giderimi ile H₂O₂'nin reaksiyon sırasında oluşumu ve oksidasyon da kullanım potansiyelinin tespiti için deneyler yapılmıştır. Bu amaçla, reaksiyon öncesi ve sonrasında ki Fe/Ni bimetalinin karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiş ve reaksiyonu etkileyen parametreler (pH, katalizör dozajı, kirlenici dozajı, NaCl mevcudiyeti ve iyon etkisi) optimize edilmiştir. Optimize edilen pH 3' te NaCl'siz ortamda maksimum H₂O₂ üretilmiş ve yaklaşık 31 mg/L olarak tespit edilmiştir. Bu şartlarda 1 g/L olarak denenen MNZ giderimi de belirlenmiş ve 15 dakika da %100'e yakın giderim verimi elde edilmiştir. Bu şartta TOC giderimi de %30'a yakın sağlandığı belirlenmiştir. Benzer şekilde Fe konsantrasyonu da takip edilmiş ve reaksiyon sonunda tamamına yakını Fe⁺² dönüştüğü tespit edilmiştir. Çalışma da Fe/Ni dozajının 1 g/L'den fazla kullanılmasının dahi reaksiyonu önemli ölçüde etkilemediği yine çalışma esnasında belirlenmiştir. Yine çalışmada, partiküllerin BET-yüzey alanı da belirlenmiştir. Burada, taze Fe/Ni'nin BET yüzey alanı 2.55 m²/g iken pH 3'de bu değer 9.1 m²/g olarak tespit edilmiştir. Ayrıca, reaksiyon sırasında havalandırma da sürekli sağlanmıştır. Çalışma sonunda, Fe/Ni bimetal katalizörü varlığında MNZ giderimi esnasında üretilen ve tüketilen H₂O₂, yeterli şekilde sağlanmış ve giderimler %100'e yakın sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Heterojen Fenton, Metronidazol, Bimetal,

ABSTRACT

Determination of H₂O₂ Formation Potential on Site with Fe/Ni Bimetal Use in Heterogeneous Fenton Process

Ahmet YÜCEL

Master's Thesis

FIRAT UNIVERSITY
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

November 2021, Pages: xi + 75

In this thesis study, experiments were made to determine the potential of H₂O₂ during the reaction and the potential for use in oxidation with the removal of metronidazole, which can cause pollution in water sources with Fe/Ni bimetal. For this purpose, characterization studies of Fe/Ni bimetalin before and after the reaction were carried out and the parameters affecting the reaction (pH, catalyst dosage, pollutant dosage, NaCl presence and ion effect) were optimized. Optimized pH 3 produced a maximum of H₂O₂ in a NaCl-free environment and was detected at approximately 31 mg/L. In these conditions, MNZ removal, which was tried as 1 g/L, was also determined and an expense efficiency of close to 100% was achieved in 15 minutes. In this case, it was determined that toc removal was provided close to 30%. Similarly, Fe concentration was followed and nearly all of them were found to have converted to Fe⁺² at the end of the reaction. In the study, it was determined that even using the Fe/Ni dosage more than 1 g/L did not significantly affect the reaction. In the study, the BET-surface area of the particles was also determined. Here, the BET surface area of fresh Fe/Ni is 2.55 m²/g, while in pH 3 this value is 9.1 m²/g. In addition, ventilation during the reaction is also provided continuously. At the end of the study, H₂O₂, which was produced and consumed during MNZ removal in the presence of Fe/Ni bimetallic catalyst, was adequately provided and expenses were provided close to 100%.

Keywords: Heterogeneous Fenton, Metronidazole, Bimetal,

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Mikrokirletici gideriminde kullanılan ileri oksidasyon yöntemleri. 5
Şekil 2.2	Fenton Prosesi..... 7
Şekil 2.3.	Fenton reaksiyonlarının tipik pH profili 8
Şekil 2.4	Fenton uygulamalarında yer almış çeşitli heterojen katalizörler. 12
Şekil 3.1.	DeneySEL düzeneğe ait görüntüler 20
Şekil 3.2	DeneySEL düzeneğin şematik gösterimi (1:Asit ilavesi için kullanılan enjektör; 2: Baz ilavesi için kullanılan enjektör; 3: pH metre probu; 4: Çözünmüş oksijen metre probu; 5: Numune alma kısmı; 6: Hava pompası; 7: Mekanik karıştırıcı; 8: pH-O ₂ metre). 21
Şekil 3.3	H ₂ O ₂ kalibrasyon eğrisi 24
Şekil 3.4	Metronidazol'a ait HPLC kromatogram görüntüsü. 25
Şekil 3.5	HPLC analizi için MNZ kalibrasyon eğrileri. (A: NaCl yokluğunda, B: 0,1 M NaCl mevcudiyetinde, C: 200 mg/L Fe ²⁺ mevcudiyetinde) 26
Şekil 4.1.	Fe/Ni bimetaline ait SEM görüntüsü (reaksiyon öncesi). 29
Şekil 4.2.	Fe/Ni bimetaline ait EDX spektrumları (reaksiyon öncesi). 29
Şekil 4.3.	Fe/Ni bimetaline ait SEM görüntüsü (pH:3 reaksiyon sonrası). 30
Şekil 4.4.	Fe/Ni bimetaline ait EDX spektrumları (pH:3 reaksiyon sonrası). 31
Şekil 4.5.	Fe/Ni bimetaline ait SEM görüntüsü (pH:7 reaksiyon sonrası). 31
Şekil 4.6.	. Fe/Ni bimetaline ait EDX spektrumları (pH:7 reaksiyon sonrası). 31
Şekil 4.7.	Fe/Ni bimetaline ait SEM görüntüsü (pH:7 ve NaCl mevcudiyetindeki reaksiyon sonrası).... 33
Şekil 4.8.	Fe/Ni bimetaline ait EDX spektrumları (pH:7 ve NaCl mevcudiyetindeki reaksiyon sonrası). 34
Şekil 4.9.	Fe/Ni bimetaline ait XRD (reaksiyon öncesi)..... 35
Şekil 4.10.	Fe/Ni bimetaline ait XRD spektrumları (pH:3 reaksiyon sonrası). 36
Şekil 4.11.	Fe/Ni bimetaline ait XRD spektrumları (pH:7 reaksiyon sonrası)..... 36
Şekil 4.12.	Fe/Ni bimetaline ait XRD spektrumları (pH:7 ve NaCl mevcudiyetindeki reaksiyon sonrası) 37
Şekil 4.13.	MNZ ve TOK değişimi. (kontrollü pH:3, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 1 g/L)..... 38
Şekil 4.14.	Ç.O, H ₂ O ₂ , Fe ²⁺ , toplam Fe konsantrasyon değişimi (kontrollü pH:3, MNZ:25 mg/L, Fe/Ni: 1 g/L) 39
Şekil 4.15.	MNZ ve TOK değişimi. (başlangıç pH:3, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 1 g/L) 41
Şekil 4.16.	Ç.O, H ₂ O ₂ , Fe ²⁺ , toplam Fe kons. değişimi (başlangıç pH:3, MNZ:25 mg/L, Fe/Ni:1 g/L) 41
Şekil 4.17.	MNZ ve TOK değişimi. (kontrollü pH:7, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 1 g/L)..... 43
Şekil 4.18.	Ç.O, H ₂ O ₂ , Fe ²⁺ , toplam Fe kons. değişimi (kontrollü pH:7, MNZ:25 mg/L, Fe/Ni: 1 g/L) 43
Şekil 4.19.	Farklı kontrol gruplarında MNZ konsantrasyon değişimi..... 45

Şekil 4.20.	MNZ konsantrasyonundaki değişim (kontrollü pH:3 şartlarında ve t-butanol mevcudiyetinde).	45
Şekil 4.21.	MNZ ve TOK değişimi. (kontrollü pH:3, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 1,5 g/L).....	47
Şekil 4.22.	Ç.O, H ₂ O ₂ , Fe ⁺² , toplam Fe kons. değişimi (kontrollü pH:3, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 1,5 g/L).....	47
Şekil 4.23.	MNZ ve TOK değişimi (kontrollü pH:3, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 2 g/L).....	48
Şekil 4.24.	Ç.O, H ₂ O ₂ , Fe ⁺² , Toplam Fe kons. değişimi (kontrollü pH:3, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 2 g/L) .	48
Şekil 4.25.	Farklı başlangıç MNZ kons. MNZ ve TOK değişimi (kontrollü pH:3, Fe/Ni: 1 g/L).	51
Şekil 4.26.	MNZ ve TOK değişimi. (kontrollü pH:3, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 1 g/L, NaCl: 0,5 M).....	52
Şekil 4.27.	Ç.O, H ₂ O ₂ , Fe ⁺² , toplam Fe konsantrasyon değişimi (kontrollü pH:3, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 1 g/L, NaCl: 0,5 M).	52
Şekil 4.27.	MNZ ve TOK değişimi. (kontrollü pH:7, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 1 g/L, NaCl: 0,5 M).....	53
Şekil 4.29.	Ç.O, H ₂ O ₂ , Fe ⁺² , toplam Fe konsantrasyon değişimi (kontrollü pH:7, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 1 g/L, NaCl: 0,5 M).	53
Şekil 4.30.	MNZ ve TOK değişimi (kontrollü pH:3, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 0,75 g/L, NaCl: 0,5 M).....	54
Şekil 4.31.	Ç.O, H ₂ O ₂ , Fe ⁺² ve toplam Fe konsantrasyon değişimi (kontrollü pH:3, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 0,75 g/L, NaCl: 0,5 M)	55
Şekil 4.32.	MNZ ve TOK değişimi(kontrollü pH:3, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 0,25 g/L, NaCl: 0,5 M).....	55
Şekil 4.33.	Ç.O, H ₂ O ₂ , Fe ⁺² ve toplam Fe konsantrasyon değişimi (kontrollü pH:3, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 0,25 g/L, NaCl: 0,5 M).	55
Şekil 4.34.	MNZ ve TOK değişimi. (kontrollü pH:3, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 0,1 g/L, NaCl: 0,5 M).....	56
Şekil 4.35.	Ç.O, H ₂ O ₂ , Fe ⁺² ve toplam Fe konsantrasyon değişimi (kontrollü pH:3, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 0,1 g/L, NaCl: 0,5 M).	57
Şekil 4.36.	Farklı NaCl konsantrasyonlarında MNZ ve TOK değişimi (NaCl:0,5 M,0,25 M,0,1 M)	57
Şekil 4.37.	Ç.O, H ₂ O ₂ , Fe ⁺² ve toplam Fe konsantrasyon değişimi (kontrollü pH:3, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 0,1 g/L, NaCl: 0,25 M).	58
Şekil 4.38.	Ç.O, H ₂ O ₂ , Fe ⁺² ve toplam Fe konsantrasyon değişimi (kontrollü pH:3, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 0,1 g/L, NaCl: 0,1 M).	59
Şekil 4.39.	MNZ ve TOK değişimi (kontrollü pH:3, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 0,1 g/L, NaCl: 0,01 M).....	61
Şekil 4.40.	Ç.O, H ₂ O ₂ , Fe ⁺² ve toplam Fe konsantrasyon değişimi (kontrollü pH:3, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 0,1 g/L, NaCl: 0,01 M).	61
Şekil 4.41.	Farklı kontrol gruplarıyla MNZ konsantrasyon değişimi.	62
Şekil 4.42.	Farklı reaksiyon şartlarında MNZ giderimi için yalancı birinci derece kinetik diyagramı.	62
Şekil 4.43.	GC-MS'de ara ürün taramasına ait kromatogram görüntüleri.	65

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1 Oksidant Türleri ve Oksidasyon potansiyelleri.....	5
Tablo 3.1 MNZ'e ait bazı fizikokimyasal özellikler	22
Tablo 4.1 Fe/Ni partiküllerine ait BET yüzey alanı, por hacmi ve por büyüklükleri.	34
Tablo 4.2 Optimum koşullarda MNZ parçalanma kinetik değerleri.	62
Tablo 4.3 GC-MS ile gerçekleştirilen MNZ ara ürün tarama sonuçları	64

SİMGELER VE KISALTMALAR

A.B.D	: Amerika Birleşik Devletleri
BNP	: Bimetalik Nano Ölçekli Partiküller
BOİ5	: 5 Günlük Biyolojik Oksijen İhtiyacı
CNT	: Karbon Nano Tüp
ÇO	: Çözünmüş Oksijen
DDD	: Belirlenmiş Günlük Doz
EPA	: Çevre Koruma Ajansı
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MBR	: Membran Biyoreaktör
MNZ	: Metronidazol
mZVI	: Mikro Ölçekli Sıfır Değerlikli Demir
NH ₄ -N	: Amonyum azotu
NO ₂ -N	: Nitrit azotu
NO ₃ -N	: Nitrat azotu
nZVI	: Nano Ölçekli Sıfır Değerlikli Demir
ORP	: Oksidasyon Redüksiyon Potansiyeli
PRB	: Reaktif Geçirgen Bariyer
TOK	: Toplam Organik Karbon
UL	: En Üst Alım Seviyesi
ZVI	: Sıfır Değerlikli Demir
nZVI	: Nano Boyutlu Sıfır Değerlikli Demir
Fe ⁺²	: Demir +2 iyonu
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
H ₂ O ₂	: Hidrojen peroksit
ng	: Nanogram

1. GİRİŞ

Teknolojik gelişmeler ve yaşam standardının artmasıyla birlikte suya olan ihtiyaçta her geçen gün artmaktadır. 20 yy'den beri dünyada ve ülkemizde küresel ısınma nedeniyle su kaynakları giderek azalmaktadır. Yeryüzündeki tatlı su kaynaklarının sınırlı olması nedeniyle su kaynakların verimli bir şekilde kullanılması gereklidir. Atıksuların içinde birçok makro ve mikro kirleticiler bulunmaktadır. US EPA mikro kirleticileri, yasal statüsü olmayan, çevre ve insan sağlığı üzerine olan etkileri tam olarak anlaşılamayan yeni kimyasallar olarak tanımlanmaktadır [1].

Son yıllarda, su ortamında bulunan mikrokirleticiler çevresel kaygının artmasına neden olmuş ve dünya çapında incelenen önemli bir konu haline gelmiştir. Konsantrasyonlarının düşük ($\mu\text{g/l-ng/l}$) olması nedeniyle mikrokirletici olarak adlandırılan bu kirleticiler antropojenik ve doğal maddelerin genişleyen bir diziliminden oluşur. Bunlar farmasötik maddeler, kişisel bakım ürünleri, steroid hormonlar, endüstriyel kimyasallar, böcek öldürücüler ve ortaya çıkan birçok bileşikten oluşur [2].

Farmasötikler; antibiyotik, analjezik, steroid, antidepresan, antipretik, stimülant, antimikrobiyaller, ağrı kesiciler, hormonlar, anti-inflamatuar ilaçlar, beta-blokörler ve lipid düzenleyicileri içererek sonradan ortaya çıkan kirleticilerin en önemli gruplarından birisidir.

Bugüne kadar Avrupa ülkelerinde yapılan çalışmalar incelendiğinde atıksularda, arıtma tesisi çıkış sularında, yüzeysel sularda ve yeraltı sularında ve hatta içme sularında 100'ün üzerinde mikrokirletici çeşidine rastlanmıştır [3].

Farmasötikler arasında yer alan antibiyotikler, 1990'lardan beri çevresel ortamda büyük ölçüde dikkati çekmektedir. Son yıllarda artan antibiyotik kullanımı hayatımızın her alanında kendini göstermektedir. Özellikle insan ve hayvan sağlığı, gıda sektöründe besinlerin korunması, balık gibi sucul canlıların sağlığı ve gelişimi ile hastanelerde ve ilaç endüstrisinde bilimsel araştırma faaliyetleri için antibiyotikler yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. İnsan ve veteriner antibiyotikleri, yüksek tüketim oranları nedeniyle ortaya çıkan mikrokirleticiler olarak birincil öneme sahip olduğu kabul edilmektedir. Bu nedenle; bilinçsiz ve gereksiz antibiyotik kullanımı sonucunda, hem çevresel sorunlar hem de besin zinciri yoluyla canlılarda, özellikle insanlarda sağlık problemleri meydana gelmektedir. Antibiyotik mevcudiyeti, antibiyotiğe dirençli genlerin (ARG) ve antibiyotiğe dirençli bakterilerin büyümesini (ARB) teşvik ederek çevre ve insan sağlığında ciddi risklere neden olmaktadır. Son raporlar, ilaca dirençli patojenlerle yıllık 700.000 civarında ölümlerin olduğunu ve 2050 yılına kadar her yıl 10 milyon insanın ölebileceğini belirtmiştir [4]. Bu nedenle antibiyotiklerin çevresel ortama deşarjından önce giderilmesi gerekliliği ön plana çıkmaktadır.

Antibiyotikler çok az dönüşüme uğrayarak veya değişmeden ve polar moleküllere konjuge olarak çevreye serbest bırakılır [5]. Antibiyotiklerin biyolojik olarak ayrışabilirlikleri düşük

olduğundan değişik ortamlarda birikme eğilimi gösterirler [6]. İlaç kalıntısı mikrokirleticiler bir karbon kaynağı olmadığı gibi, atıksularda bulunması biyolojik aktiviteyi inhibe edici etki uyandırabilmektedir ve bu nedenle klasik atıksu arıtma tesislerinin etkinliğini azaltmaktadır. Bu kirleticilerin parçalanma reaksiyonları nihai deşarjdan sonra alıcı ortamlarda da devam etmektedir ve ekolojik etkileri hala birçok açıdan karmaşık görünmektedir. Bu nedenle mikrokirleticileri nihai ürünlere kadar mineralize edebilecek ve başlangıç kirleticiden daha az toksik yan ürünler üretecek ileri arıtım tekniklerine ihtiyaç vardır. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) biyolojik parçalanmaya dirençli organik bileşiklerin oksidasyon kapasitesini artıran klasik olmayan arıtma yöntemlerini içerir. Bu prosesler •OH radikalleri gibi kuvvetli oksidanların üretilmesi temeline dayanır ve bu radikaller hedef kirleticiyi son ürünlere kadar parçalayabilirler. Bu radikaller genellikle süper kritik basınç ve sıcaklık koşullarında ya da atmosferik koşullarda bir katalizör varlığında/yokluğunda üretilir (UV radyasyonu, ultrasonik oksidasyon, ozonlama, elektrokimyasal arıtım vb.). Diğer taraftan İOP'nin birlikte ya da ardışık uygulanması ile ortamda bulunan reaktif türler artırılarak mikrokirleticilerin mineralizasyon kapasitesi de artırılabilir [7-9].

Konvansiyonel atıksu arıtma tesisleri azot, fosfor gibi nütrientlerin giderimi için tasarlanmış olup, mikro kirleticileri arıtmak için projelendirilmemiştir. Bu nedenle, bu kirleticiler arıtılmadan yüzey sularına oradan da yeraltı sularına karışabilmekte, içme sularına kadar ulaşabilmekte ve sedimanlarda birikimleri de gerçekleştirebilmektedir [10].

İleri oksidasyon prosesleri (İOP) bu kirleticilerin giderimi için makul proseslerdir. Ozonlama, UV/H₂O₂, Fenton (Fe⁺²/H₂O₂), foto-Fenton proses (Fe⁺²/H₂O₂-UV) ve diğer metotlar (ultrasonik, radyasyon) atıksuların arıtımında verimli bir şekilde kullanılmaktadır. İOP proseslerinde oluşan hidroksil radikali, organik bileşiklerin oksidasyonu ve CO₂, H₂O ve stabil son ürünlere mineralizasyonda güçlü oksitleyici bir ajandır.

2. SULU ORTAMLARDAN MİKROKİRLETİCİLERİ GİDERME YÖNTEMLERİ

Mikrokirleticilerin giderimi için özel olarak dizayn edilmiş bir temel proses olmadığı gibi muhtemel mikrokirleticiler için de en etkili proses de belirlenmiş değildir. Klasik aktif çamur sistemlerinin bu kirleticilerin giderilmesinde yetersiz olduğu görülmüştür [11,12]. Ozonlama ile bazı ilaç kalıntılarının etkili bir şekilde giderildiği rapor edilmiştir [13]. NF ve RO gibi membran proseslerin laboratuvar, pilot ve tam ölçekte uygulandığı çalışmalar da mevcuttur [14]. Aktif karbon kullanımı da son yıllarda tercih edilen proseslerden biridir [15].

Mikrokirleticiler; biyolojik olarak arıtıldığında çamurda birikebilmekte, adsorpsiyon ile adsorban üzerinde tutulabilmekte, membran prosesler ile konsantre şeklinde uzaklaştırılabilmekte ya da oksidatif bir kimyasal ile parçalanabilmektedir. Yapılan çalışmalar MBR ile % 95-99 PAH giderim verimine ulaşıldığını göstermiştir [16]. PCB'lerde de MBR sistemleriyle minimum giderim verimi %60 civarında olmak üzere birçok giderim verimi % 90'lara ulaşmıştır [17]. MBR sistemleri bu maddeleri yüksek derecelerde gidermiş, çıkış konsantrasyonları ölçülebilen değerlerin altında kalmıştır. Norveç'te yapılan başka bir çalışmada, PAH, PCB ve fitalatların mekanik, kimyasal ve ileri atıksu arıtma tesislerinde giderimi incelenmiş ve değişik tip arıtmalarının bu mikrokirleticiler için değişik giderim yeterliliği gösterdiği bulunmuştur. En iyi sonuçlar, birleşik kimyasal ve biyolojik arıtmının olduğu sistemlerde gözlenmiştir [18]. Klasik biyolojik arıtma ile yüksek kirlilik yüküne sahip atıksularda uzun hidrolik bekleme sürelerinde ya da çamur yaşında temel parametrelerde verimli bir giderim sağlamaktadır. Ancak mikrokirleticiler için MBR ile birlikte aktif çamur sisteminin kullanıldığı durumlarda nispeten daha iyi giderim verimleri elde edilebilmektedir. Birçok çalışmada, bazı mikrokirleticiler için MBR'nin klasik aktif çamur sisteminden %30 ila %60 oranlarında daha iyi sonuç verdiği bilinmektedir. Ayrıca, nitrifikasyon bakterilerinin uzun çamur yaşında bazı ilaç kalıntılarını gidermede etkili olduğu tespit edilmiştir. Yapay sulak alanlarda yapılan çalışmalarda ise aerobik ortamların anaerobik ortamlara göre daha iyi mikrokirletici giderimi sağladığı görülmüştür. Farmasötikler (ilaç kalıntıları) için yapılan nanofiltrasyon çalışmalarında % 90 giderim verimi elde edildiği bildirilmiştir [19]. Atıksularda ve yüzeysel sularda mikrokirletici konsantrasyonu mg/L gibi çok düşük seviyelerde olmasına rağmen bunların kronik etkileri nedeniyle araştırılmalarına gerek duyulmaktadır. Çevre ve sağlık problemlerine yol açan mikrokirleticiler atıksulardan uzaklaştırmak için klasik arıtma yöntemlerinin yetersiz olması sebebiyle ileri arıtma yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır [20]. Bu konuda literatürde birçok çözüm önerisine rastlanmaktadır. Bunlardan bazıları şunlardır: Kimyasal arıtma yöntemleri (Ozonlama, ileri oksidasyon prosesleri) biyolojik olarak ayrışamayan toksik ve refrakter yapılı organik madde içeren endüstriyel atıksuların (ilaç endüstrisi) ön arıtımı için önemli arıtma alternatifleri olup, bazı durumlarda tek arıtma seçeneğini oluşturabilirler [21].

Elektrokimyasal prosesler özellikle bu tür mikrokirleticileri arıtmak için oldukça başarılı yöntemler olarak bilinmektedir [20].

2.1. İleri Oksidasyon Prosesleri

Çok çeşitli organik maddeleri hızlı ve seçici olmadan oksitleyen $\bullet\text{OH}$ radikallerini üreten ileri oksidasyon prosesleri (İOP) mikrokirletici gideriminde klasik arıtma yöntemlerine alternatif olarak kullanılmaktadır [22]. İOP'leri atıksu arıtma tesislerine genellikle biyolojik proseslerden sonra uygulanmaktadır. Bu şekilde kullanılmasının sebebi mikrokirleticilerin sucul ortama salınımlarının azaltılması, atıksu kalitesinin artırılması ve geri kazanılmış suyun yeniden kullanılmasını teşvik etmektir [23]. Yüksek toksik sularda ise İOP'ler, ön arıtım şeklinde uygulanarak zehirliliği azaltmakta ve suyun parçalanabilirliğini arttırmaktadır. İOP'leri heterojen ve homojen fotokatalize dayalı yakın ultraviyole ya da güneş ışığında görülebilen ışınlama, elektroliz, ozonlama, Fenton prosesi, ultrases ve ıslak hava oksidasyonu en yaygın olarak kullanılan proseslerken, daha az yaygın olan fakat gelişen prosesler içerisinde yer alan; iyonlaştırıcı radyasyon, mikrodalgalar, atımlı plazma ve ferrat reaktiflerini içeren yöntemlerde kullanılmaktadır [24].

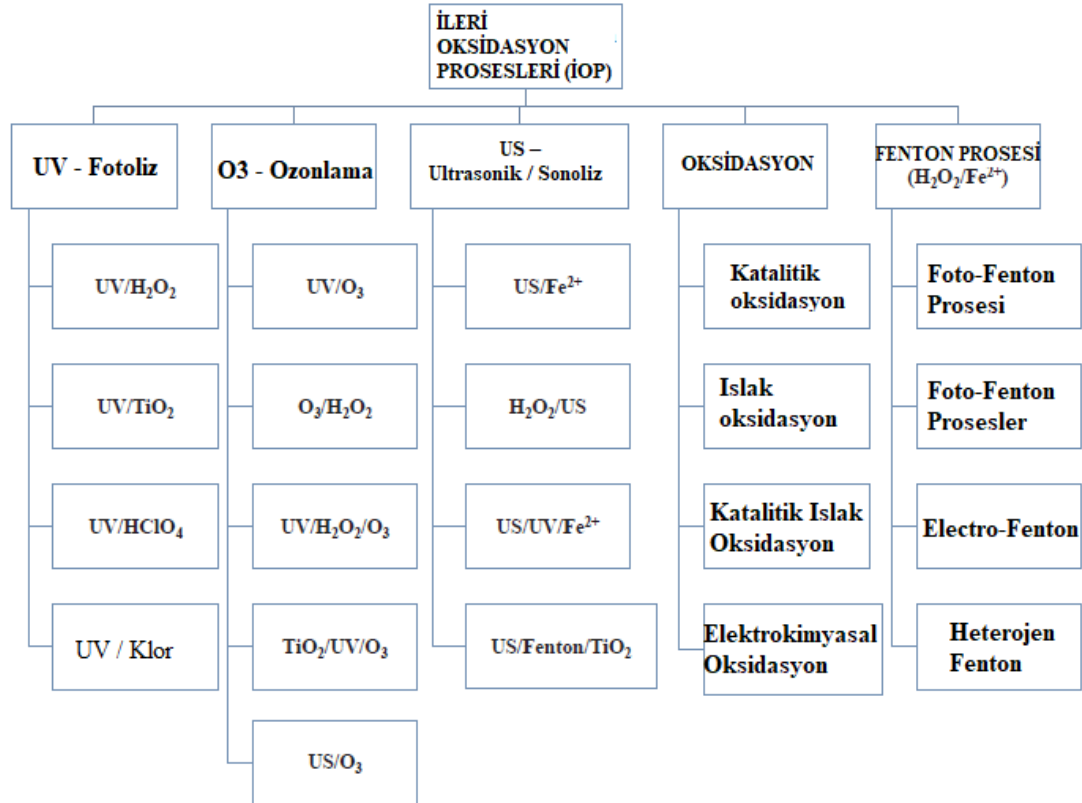
Son zamanlarda mikrokirleticilerin İOP'leri ile giderimi artış göstermektedir. Bunun en önemli sebebi mikrokirleticilerin arıtılırken parçalanması ve bazı durumlarda bozunma yan ürünlerinin orjinal üründen daha biyolojik olarak bozunması ve daha az toksik olmasıdır. Bu nedenle İOP'leri biyolojik bir işlem sonrasında rahatça uygulanabilmektedir [25]. Kimyasal ve biyolojik proseslere göre İOP'lerinin en önemli avantajı, kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, uçurma ya da biyokimyasal proseslerde olduğu gibi atık çamur oluşturarak kirleticiyi başka faza aktarmamasıdır [26]. İOP'ler, genel olarak su kalitesinden etkilenmektedir. Suyun içerisinde bulunan çözünmüş organik maddeler ve doğal organik maddeler prosesin verimini etkilemektedirler [23]. İOP'ler ile organik mikrokirleticilerin oksidasyonu yüksek reaktif radikal reaksiyonları ile olmaktadır.

İOP'lerinde Flor iyonundan sonra en güçlü oksitleyici türü olan hidroksil radikalleri ($\bullet\text{OH}$, $E^0=2.80\text{V}$) kullanılmaktadır [23]. Oksidant türleri ve oksidasyon potansiyelleri Tablo 2.1'de verilmiştir. Mikrokirleticilerin giderimde yaygın olarak kullanılan İOP'leri, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fenton prosesi ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$), Foto-Fenton prosesi ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), heterojen Fenton sistemleri, fotokataliz (UV/TiO_2 , UV/CuO , vb.) prosesleridir [27]. Hedef kirletici için kullanılacak olan İOP'inin verimi $\bullet\text{OH}$ üretim verimi ile doğru orantılıdır. Ozon ve hidrojen peroksit gibi oksidantların tek başına kullanıldığı kimyasal oksidasyon proseslerinin bozunma hızları, bu proseslerin birlikte kullanıldığı hibrit proseslere göre daha düşüktür. Hibrit prosesler daha kısa süreli ve daha yüksek verimle arıtım sağladıkları için daha avantajlı sistemlerdir. Örneğin, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ prosesi alkali koşullar altında H_2O_2 'nin ısı bozunması artmakta ayrıca UV ışıma süresi

ve yoğunluğun artmasıyla oksidasyon verimini arttırmaktadır [23,28]. Mikrokirletici gideriminde kullanılan ileri oksidasyon yöntemleri Şekil 2.1’de verilmiştir. Tablo 2.1’de Oksidant Türleri ve Oksidasyon potansiyelleri verilmiştir.

Tablo 2.1 Oksidant Türleri ve Oksidasyon potansiyelleri.

Oksidant	Oksidasyon potansiyeli (eV)
HO[•]	2.8
SO₄^{•-}	2.6
O(¹D)	2.42
O₃	2.1
S₂O₈²⁻	2.0
HO₂[•]	1.9
H₂O₂	1.8
MnO₄⁻	1.7
Cr₂O₇²⁻	1.6
Cl₂	1.4
O₂	1.2



Şekil 2.1 Mikrokirletici gideriminde kullanılan ileri oksidasyon yöntemleri.

2.2. İleri Oksidasyon Prosesi - Fenton Prosesler

Fe^{2+} 'nin H_2O_2 ile karanlık reaksiyonu Fenton reaksiyonu olarak bilinmekte ve ilk olarak 1984 Fenton tarafından gözlemlenen bir deney olarak bilimsel literatürde yer almaktadır. Homojen katalitik oksidasyon prosesi olarak asidik şartlarda $\bullet\text{OH}$ oluşumu esasına dayanmaktadır. Reaksiyonun basamakları aşağıdaki gibidir [29,30].



Reaksiyonda Fe^{3+} üretmek üzere Fe^{2+} ile reaksiyona giren H_2O_2 nin katalitik bozunması sonucu $\bullet\text{OH}$ radikali üretilir.

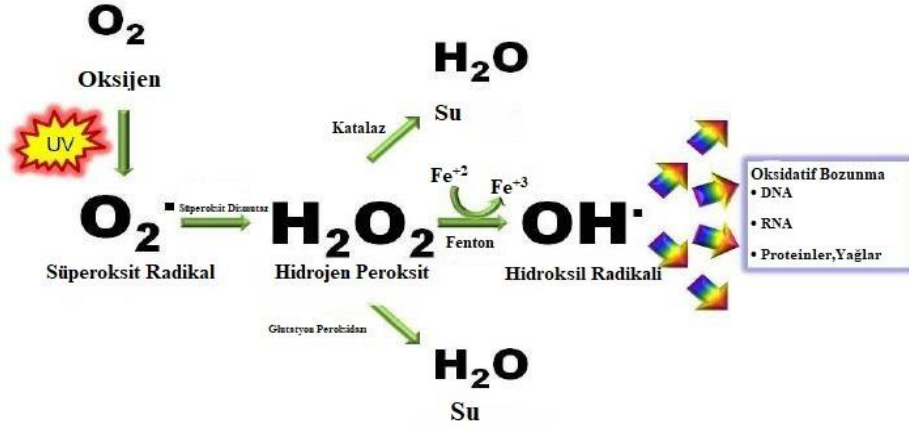


Oluşan radikal moleküller çözeltide bulunan organik moleküllerle reaksiyona girer [60].



Seçici olmayan $\bullet\text{OH}$ molekülü boyar madde veya pestisit gibi biyolojik ayrışmaya dirençli pek çok bileşikle hidrojen bağı koparma ve doymamış $\text{C}=\text{C}$ bağlarına eklenerek oldukça hızlı parçalanma reaksiyonu verebilir [31].

Fenton reaksiyonunun pek çok bileşik üzerindeki yüksek oksitleme potansiyeli dolayısıyla son yıllarda su arıtımında uygulanabilir bir proses olarak ilgi çekmektedir. Doğal karanlık reaksiyon olarak hidroksil radikali oluşturma etkin bir yolu olması sebebiyle Fenton reaksiyonu, dirençli karakterde boya molekülü içeren konsantre atıksuların arıtımı için uygun bir yöntem olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır [32]. Fenton reaksiyonunun arıtmadaki etkinliğine ek olarak reaksiyon boyunca tüketilen toksik olmayan ve koagülasyon ayrılması mümkün olan demir elementinin ve sonsuz çözünürlükte olup uygulanması kolay olan H_2O_2 kullanımı çevresel açıdan güvenlidir. [33]. Şekil 2.2’de Fenton prosesinin mekanizmasını göstermektedir.



Şekil 2.2 Fenton Prosesi [34].

Fenton reaksiyonunda asidik pH koşulları (2-5) istenmekte ve optimum değer 2.8-3 olduğu bilinmektedir [35]. Ancak pek çok durumda çözeltinin pH değeri daha yüksek olduğundan pratikteki uygulamalarda çözelti pH'sını Fenton reaksiyonunun yürütüldüğü sınırlara indirmek gerekmektedir. Bu katı asidik sınırlandırma koşulunun yanı sıra reaksiyon sonunda arıtma sürecindeki bir diğer aşamada demir içeren çamur oluşumu söz konusudur [36]. Fenton reaksiyonunun sayısız kirleticiye uygulanabilir olmasına rağmen görülmektedir ki reaksiyon ya da arıtma süreci sonunda kirleticiler arıtmaya dirençli birtakım ara ürünlere dönüşmekte ve tam mineralizasyona uğrattılamamaktadır. Bu durum demirin ara ürünlerle kompleks bileşikler oluşturması ve/veya hidroksil radikali tüketimine neden olan hedeflenmeyen reaksiyonların oluşumuyla açıklanabilir [37].

2.2.1. Fenton Prosesine Etki Eden Faktörler

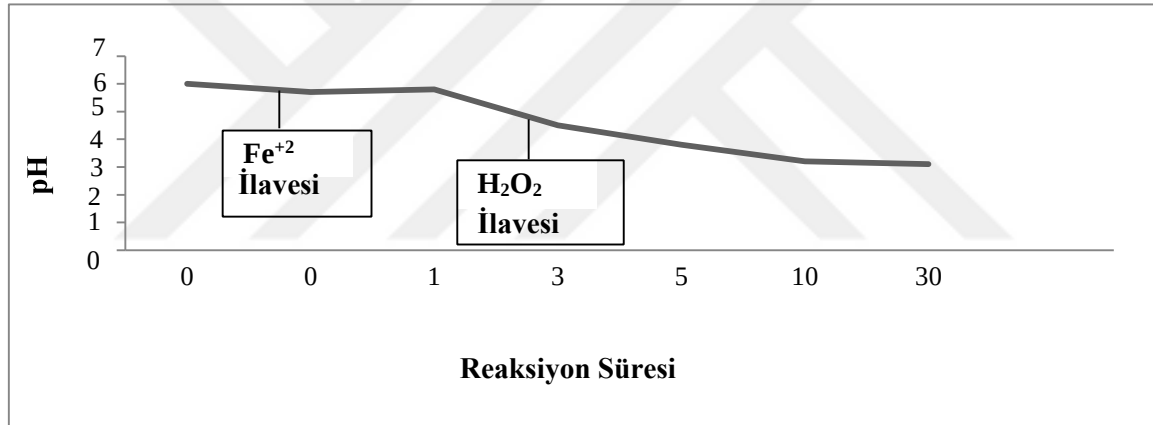
Fenton prosesler birçok çevresel şartlardan etkilenmektedir. Fe^{+2} , H_2O_2 , sıcaklık, pH gibi değişkenler en önemli parametrelerdir. Bu değişkenler Fenton proseslerde giderimi belirleyici olarak da etkin rol oynamaktadırlar [38].

a. pH Etkisi

Fenton prosesinde redoks reaksiyonları sulu çözelti içerisinde asidik koşullarda daha verimlidir ve KOİ giderimi açısından önemlidir. Fenton verimi asidik koşullarda yüksekken bazik koşullarda düştüğü gözlemlenmektedir. Bu durumun sebebi olarak Fe^{2+} iyonunun Fe^{3+} floklarına dönüşmesi ve katalitik etkinliğinin kaybedilmesidir.

Fenton prosesinde pH değeri 3,5'ten küçük olduğu zaman, H_2O_2 ve Fe^{2+} daha kararlı bir hale dönüşmektedir. pH 4'den yüksek olduğu zaman Fe^{2+} daha kararsızdır ve kolaylıkla demir hidroksit

kompleksleri oluşturulmaktadır. Yüksek pH değerinde H_2O_2 'nin oksitleme yeteneği azaldığından kararsız hale gelmektedir. Ferro demir kaynağı olarak kullanılan $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 'nun ilavesi ile ortam pH'ı düşmektedir. Bunun nedeni ise asidik karakterli olmasıdır. H_2O_2 eklenmesi ile pH değeri daha da düşmektedir. Fenton için en uygun pH yaygın olarak 3 olarak değerlendirilip uygulamada kabul görmektedir. Bu nedenle sistem pH'ı sürekli kontrol edilmeli ve reaksiyon istenilen değerlerde yürütülmelidir [39,40-44]. Ayrıca eklenen katalizörler ile pH değişmektedir. Şekil 2.3'de Fenton reaksiyonlarının tipik pH profili gösterilmektedir. Şekil 2.3'te Fenton prosesinin uygulanışı sırasındaki pH'daki değişim gösterilmektedir. İlk düşüş, asidik karakterli olan ferro demir katalizörünün ilave edilmesinden kaynaklanmaktadır. İlave edilen ferro demir konsantrasyonuna bağlı olarak, pH'ta daha belirgin bir düşüş meydana gelmektedir ve büyük ölçüde katalizör konsantrasyonuna bağlı olarak belirli bir oranda yavaş yavaş devam etmektedir. H_2O_2 ilave edildiğinde ise, Fenton reaksiyonunun sonucunda ortamda H^+ iyonu reaksiyon ortamında üretilmekte ve pH hızla daha fazla düşmektedir [45]. Bu durum atıksuyun alkalinite içeriğine göre değişmektedir.



Şekil 2.3. Fenton reaksiyonlarının tipik pH profili [45]

b. Sıcaklık Etkisi

Fenton prosesinin verimi yüksek sıcaklıklarda düşük sıcaklıklardan daha iyi gerçekleşmektedir. Sıcaklık reaksiyon süresine ve H_2O_2 dönüşme süresine de etki etmektedir. Sıcaklık arttıkça reaksiyon süresi de azalmaktadır. Fenton prosesi için optimum sıcaklık 20 – 40 °C aralığındadır [46, 47].

Sıcaklığın artmasıyla, reaksiyonun da arttığı 20°C'den düşük sıcaklıklarda daha belirgindir. Sıcaklık (40-50) °C'nin üzerinde H_2O_2 'ten yararlanma oranı azalmaktadır. Bu sorun H_2O_2 'in H_2O ve O_2 'e ayrışmasının hızlanmasından kaynaklanmaktadır. Bu yüzden birçok uygulama (20-40) °C sıcaklıkta gerçekleştirilmektedir [38].

c. Fe⁺² Konsantrasyonu

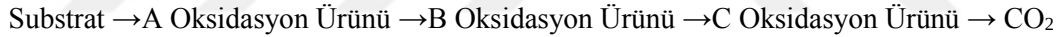
Fenton oksidasyon reaksiyonu, demir iyonu ile hidrojen peroksidin reaksiyonuna dayanmaktadır. Bu yüzden demir iyonunun ortamda olmamasından dolayı hidroksil radikalleri üretilmeyecek ve oksidasyon gerçekleşmeyecektir [48].

Demir konsantrasyonu arttıkça, eklenen fenol giderimi hızlanır. Bu özellik Fenton reaksiyonunun karakteristik özelliğidir. Birçok uygulamada demir iyonunun türünün önemli olmadığı, demir iyonlarının sadece reaksiyonda katalizör olarak kullanıldığı belirtilmiştir. Eğer ortamda H₂O₂ ve organik materyal varsa, katalizör reaksiyon döngüsünün başlamasına ve hızlanmasına ön ayak olur [38].

Demir iyonu konsantrasyonunun artmasıyla parçalanma hızının da arttığı bildirilmiştir. Ancak, belli konsantrasyonun üzerinde parçalanma hızı oldukça azdır. Hatta fazla demirin kullanılmasından dolayı çıkışta çözünmüş veya askıdaki demir miktarı olabileceği raporlanmıştır [49].

d. H₂O₂ Konsantrasyonunun Etkisi

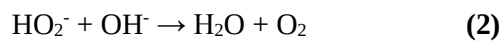
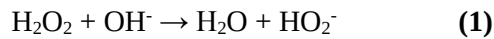
Kirliliğin giderilmesinde, organik maddenin oksidasyonunun hangi radikal tarafından gerçekleştiği önemlidir. Tipik bir uygulama aşağıdaki gibidir.



Her dönüşümde istenmeyen ara ürünler meydana gelebilir. Bu ara ürünlerin gözlenmesinden sonra, reaksiyonun devamı için ortama H₂O₂ ilavesi gerekmektedir. Bu uygulamaya organik bileşiklerin bulunduğu atık sulardaki toksisiteyi azaltmada başvurulmaktadır [38].

Hidrojen peroksit konsantrasyonunun artmasıyla genellikle kirleticilerin parçalanma hızı artmaktadır [50]. Ancak, fazla miktarda hidrojen peroksit konsantrasyonu durumunda hidroksil radikalleriyle reaksiyona gireceğinden tavsiye edilmemektedir. Aynı zamanda fazla hidrojen peroksit konsantrasyonu KOİ analizinde girişime neden olmaktadır.

Fazla miktarda hidrojen peroksit derişimi varlığında hidroksil radikalleriyle reaksiyona gireceğinden önerilmemektedir [51].



e. Kirletici Konsantrasyonu

Endüstriyel atıksular için çoğu zaman Fenton prosesle oksidasyondan önce seyreltme gerekmektedir. Genellikle, daha düşük kirletici konsantrasyonu proses giderim verimi için daha uygundur [52].

Genel olarak, daha düşük bir kirletici konsantrasyonu uygundur. Endüstriyel atık su için, Fenton prosesi ile oksidasyondan önce genellikle seyreltme gereklidir. Fenton prosesi ile p-klorofenolün oksidasyon özelliklerinin araştırıldığı bir çalışmada, p-klorofenolün parçalanma ürünü olan klor iyonu 50 mM olduğu durumda ile p-klorofenolün bozunma veriminin önemli ölçüde azaldığı tespit edilmiştir [49].

f. Reaksiyon Süresi

Reaksiyon zamanı atıksu karakteristiğine, içerdiği kirlilik yükü ve organik maddelerin yapılarına göre değişmektedir. Reaksiyonların tamamlanabilmesi için, organik içeriği düşük olan atıksularda 1 saat ve daha kısa olurken, organik içeriği daha yüksek olan atıksularda ise 10–24 saat gibi yüksek süreler beklenebilmektedir [53].

2.2.2. Fenton Prosesinin Avantajları ve Dezavantajları

Fenton prosesi, oksidasyon ve koagülasyon proseslerinin avantajlarına sahip olmakla beraber, sudaki oksijen miktarını da arttırmaktadır.

Fenton prosesinin avantajları şunlardır;

- Mevcut olan atıksu arıtma sistemlerine kolaylıkla adapte olabilecek esnek ve basit bir süreçtir,
- Kullanılan kimyasallar kolayca temin edilebilmektedir,
- İlk yatırım maliyeti uygundur,
- Farklı proseslere de uyum sağlamaktadır,
- Biyolojik bir arıtım için zehirliliğin azaltılmasında rol oynamaktadır,
- Uygulama süresi nispeten kısadır,
- Yüksek oranda verimlilik sağlar,
- Kalıntı zararlı madde üretmez,
- Kimyasal olarak ineert çamur arıtımı gerçekleştirir,
- Çok çeşide sahip maddelerin arıtılmasında kararlıdır,
- Kirleticileri kolayca yok edilebilir, [54,55].

Fenton prosesinde koagülasyon işlemi de gerçekleştiğinden, atıksuda mevcut olan kirleticiler, çamur olarak çökelmekte ve çamur problemi ortaya çıkmaktadır [56]. Sistemin dezavantajlarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz;

- Kullanılan kimyasalların tehlikeli olması ve depolama, taşıma maliyetinin fazla olması,
- Çözültideki pH'ın 2-5 arasına düşürülmesi için çok fazla miktarda kimyasal gerektirmesi,
- Oluşan kimyasal inert çamurun bertarafının zorunluluğu,
- Kimyasal maliyetinin kirlilik yükündeki artış ile yükselebilmesi
- Çamurun bertaraf maliyetinin yüksek olabilmesi [54,55].

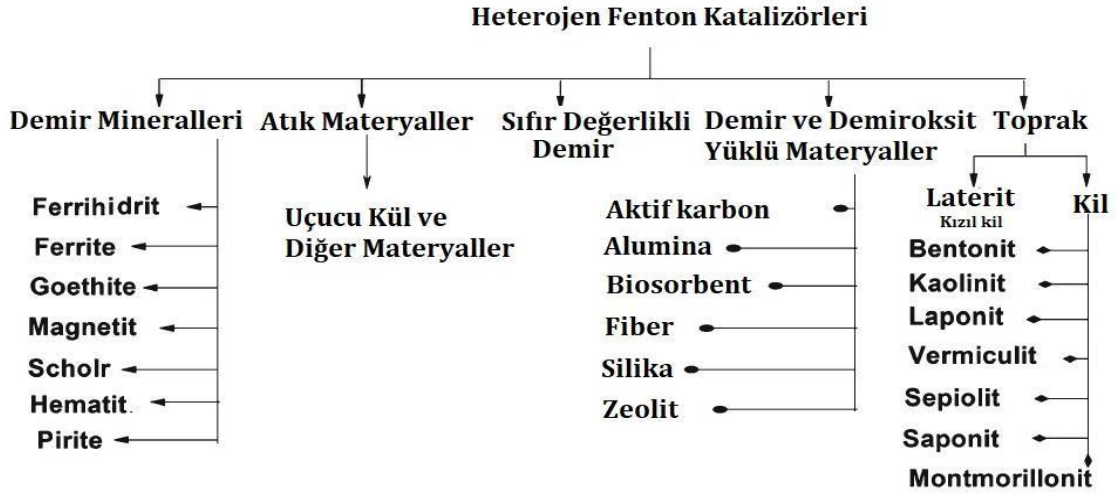
2.3. Heterojen Fenton Prosesleri

Fenton prosesler homojen ve heterojen olmak üzere iki şekilde uygulanmaktadır. Homojen Fenton proses, atıksudaki organik kirleticilerin giderimi için uygulanabilir bir alternatiftir ve birçok endüstriyel sektörde uygulanmaktadır. Fakat yüksek miktarlarda çözünmüş demir tuzlarına olan gereksinim prosesi pahalı kılmaktadır. Bir diğer yönden su kalitesine yönelik Avrupa Birliği'nin direktifleri, çıkış suyunda çok düşük çözünmüş demir konsantrasyonuna müsaade etmektedir ki bu durum demir konsantrasyonunu düşürmek için Fenton prosesi çıkış suyuna bazı proseslerin ilave edilmesini zorunlu hale getirmektedir. Tipik olarak bu prosesler; fiziksel-kimyasal koagülasyon-flokülasyon prosesleri olup, uygun bir şekilde yönetilmesi gereken metal konsantrasyonu yüksek bir çamur oluşturmaktadır.

Klasik Fenton proseslerinin sahip olduğu bu sınırlamalar yeni sistemlerin gelişimini hızlandırmakta ve böylece çevresel ortamda kalan çözünmüş demir türlerinin mevcudiyetini azaltmaktadır. Bu amaçla farklı alternatifler geliştirilmiştir. İlk olarak hidrojen peroksidin parçalanmasından başlıca sorumlu olan Fe(II) türlerinin yeniden oluşumunu hızlandırmak için teknolojik fikirler öne sürülmüştür. Bu durum reaksiyon ortamında ihtiyaç duyulan Fe(II) miktarını azaltacaktır. Bu alternatiflerden bir tanesi "foto-Fenton prosesi" olarak tanımlanan yakın görünür ultraviyole radyasyonu ile birlikte Fenton prosesinin kullanımıdır. İkinci olarak da "heterojen Fenton proses" olarak adlandırılan akademik toplumun oldukça dikkatini çeken katı katalizörlerin kullanıldığı proseslerdir. Oldukça aktif ve stabil katı katalizörler; ortamda çözünmüş demir (II) tuzlarının mevcudiyetini minimize etmede yardımcı olacaktır ve bunun yanı sıra katalizörün geri kazanımı ve yeniden kullanımı kolaylığı vardır [57].

Heterojen Fenton proseslerinde reaksiyonlar, katalizör yüzeyindeki aktif bölgelerde meydana gelir. Çalışma pH aralığını genişletmek ve arıtmadan sonra demiri geri kazanmak amacıyla katı

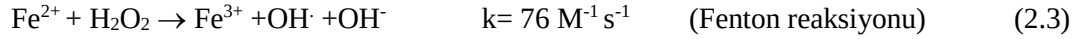
katalizörler olarak $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{+2}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$, demir polikasyon, Fe_2O_3 ve $\alpha\text{-FeOOH}$ kullanılmıştır. Sulu ortamdan etkili ve kolayca ayrılabilen Fe_3O_4 ve ferritler gibi çeşitli diğer demir bazlı malzemeler keşfedilmiştir [58]. Bunun yansıra mikro ve nano boyutlu sıfır değerlikli demir, $\text{Fe}(\text{II})$ kaynağı olarak kullanılmıştır. Atıksu arıtımında yaygın kullanıma sahip Fenton uygulamalarında kullanılan bazı heterojen katalizörler Şekil 2.4’de verilmiştir.



Şekil 2.4 Fenton uygulamalarında yer almış çeşitli heterojen katalizörler [59].

Sıfır değerlikli demir (ZVI); demirin ucuz, toksik olmaması ve çevreye uygun olması gibi özellikleri nedeniyle cazip bir arıtım seçeneğidir. Son yıllarda suda bulunan klorlu bileşikler, pestisitler, ağır metaller, nitrat ve patlayıcıları içeren çeşitli yeraltı suyu kirleticilerini gidermek için mikropartiküller (mZVI), demir tozu, ZVI nanopartikülleri kullanılmaktadır [60]. Sıfır değerlikli demir, anoksik şartlar altında bir elektron verici olarak görev alırken (2.1), çözünmüş oksijen mevcudiyetinde atıksudaki organik kirleticilerin parçalanmasında da aktif rol oynamaktadır [71]. ZVI kullanımına ilişkin araştırmalar daha çok indirgenme, çökeltme ve adsorpsiyondan ziyade oksidatif parçalanmayı hedef olarak gerçekleştirilmiştir [61-65]. Sıfır değerlikli demir Fenton prosesinde Fe^{+2} kaynağı olarak kullanılmıştır. Asidik şartlarda ve çözünmüş oksijen mevcudiyetinde $\text{Fe}(0)$ oksidasyonu ve demir yüzeyinde oksijenin iki elektron indirgenmesiyle H_2O_2 oluşmaktadır (2.2) ve ardından $\bullet\text{OH}$ radikalının oluşumuyla Fenton prosesi gerçekleşmektedir (2.3). Reaksiyon (2.4) ve (2.5) gereği sıfır değerlikli demir ile Fenton prosesinin yürütülmesinde sağlanan avantajlardan birisi de $\text{Fe}(\text{II})$ döngüsünün sağlanmasıdır. Aynı zamanda çözelti pH 'ına bağlı olarak 2.6 meydana gelebilir [66].





Oluşan hidroksil radikalleri hedeflenen organik kirleticiyle reaksiyona girebilir ve CO₂, H₂O ve bazı inorganik iyonlara dönüştürerek mineralizasyona neden olmaktadır. Özellikle Fe(0) yüzeyine adsorblanma eğilimi yüksek olan organik bileşikler daha kısa sürede okside olabilmektedir. Fe(0) etkinliği demir yüzeyinden hedeflenen kirleticiye olan elektron transferine bağlıdır. Reaksiyonlarda aynı zamanda daha düşük oksitleme kapasitesine sahip perhidroksil radikali, Fe(IV) iyonu gibi diğer oksidantların oluşum potansiyelleri çözelti pH 'ına göre değişiklik göstermektedir [67]. Asidik şartlarda •OH radikalının, pH>5 olması durumunda FeO²⁺ ve Fe(IV) türlerinin oluştuğu tespit edilmiştir [62]. Sistem performansı oluşan oksidant türlerinin miktarına bağlıdır. Düşük oksidant verimleri sistemin uygulanabilirliğini sınırlandırmaktadır. Bu durumu etkileyen birçok faktör vardır. Nötr pH şartlarında Fe (II) ve Fe(III) türlerinin birlikte çökmesi, ZVI yüzeyinin pasivasyonu, yeterli oksijenin sağlanmamış olması, H₂O₂ kaybı ve demir partikül boyutu gibi faktörler oksidant oluşum verimlerini etkilemektedir.

Son çalışmalarda, ZVI/oksijenli sistemlerin verimlerini arttırmak için demir-kompleksleyici ligand, polioksometalat, ikinci bir metalle kaplama (bimetal) gibi ZVI modifikasyonları gerçekleştirilmiştir [67-69].

ZVI'nin çekirdek-kabuk yapısında olan kabuk tabakada; demiroksit ve hidroksit tabakası adsorpsiyon ve kimyasal kompleksleşmeden sorumlu olup, çekirdek yapı ise indirgenme potansiyelini sağlamaktadır. ZVI yüzeyindeki pasif demiroksit/hidroksit tabakası ZVI'nin reaktivitesini azaltmaktadır. Fakat diğer taraftan adsorpsiyon ve çökelmeyi artırır. Bu reaksiyonlar rekabet halindedir ve birbirlerine olan üstünlüğü daha çok çözelti pH değerine bağlıdır [61]. Bu nedenle kirletici gideriminin yapıldığı çalışmalarda giderim mekanizmasını belirlemek daha da zorlaşmaktadır.

Bir diğer husus heterojen Fenton proseslerde hidrojen peroksit daha çok reaksiyona dışardan eklenerek kullanılmıştır. Gan vd. (2018) demir nanopartiküllerinin kullanıldığı ileri Fenton oksidasyonunda 2,4-diklorfenol gideriminde; Sun vd. (2019) Fe/Cu bimetal katalizörü ile nitrobenzenin oksidatif parçalanmasında; Lin ve Hsu (2018) nanodemir partikülü ile polivinil alkolün parçalanmasında; Segura vd. (2013) sıfır değerlikli demir ile ilaç endüstrisi atıksularının arıtımında; Deng vd. (2018) nZVI/biochar kompoziti ile sülfametazin gideriminde; Xu ve Wang (2011) nZVI ile 4-klor-3-metil fenol gideriminde; Li vd. (2019) mezoporlu Fe/Co bimetal ile tetrasiklin hidroklorür parçalanmasında; Liu vd. (2019) adsorbent destekli Fe/Ni biometali ile kristal violet ve metilen mavisi gideriminde; Bae vd. (2013) pirit ile diklofenak parçalanmasında;

Luo vd.(2019) yüksek disperse olan β -FeOOH ile metronidazolün parçalanmasında hidrojen peroksidi ilave ederek Fenton prosesini yürütmüşlerdir.

Farklı yöntemlerle üretilen H_2O_2 'in üretimi sonrasındaki taşıma ve depolama sürecinde, yapısındaki aktif oksijen değeri düşmekte dolayısıyla pek çok alanda kullanılan hidrojen peroksitin fiziksel özellikleri etkilenmekte ve kalitesi düşmektedir [70]. H_2O_2 talebindeki artış ve ticari olarak elde edilebilir fiyatların oldukça yüksek olmasından dolayı yerinde (in-situ) hidrojen peroksit oluşumu daha makul görülmektedir. Yerinde H_2O_2 oluşumu; demirle katalizlenen reaksiyondan, ozonlamadan, fotokataliz prosesinden, elektrokimyasal proseslerden ve biyo-elektrokimyasal prosesler gibi birçok proste oluşan reaksiyon sonucunda meydana gelmektedir.

Her bir prosesin mekanizması ile ilişkili avantaj ve dezavantajlar Asghar vd. (2015) tarafından yayımlanan bir derlemede detaylı bir şekilde sunulmuştur.

ZVI/oksijen sistemlerde oksidantın oluşum mekanizmasında öncelikle hidrojen peroksidin yerinde oluşumu ve ardından Fenton reaksiyonu yer almaktadır (2.2 ve 2.3). Reaktif oksidantların düşük miktarlarda oluşması bu sistemin uygulamasını sınırlandırmaktadır. Bu nedenle ZVI/oksijen sisteminde oksijenle etkileşimde olan farklı materyalleri kullanmak ilgi çekici olmaktadır.

Heterojen Fenton sistemlerde, daha çok reaksiyon değişkenlerinin $\bullet OH$ radikali oluşumuna ve model kirletici giderimine olan etkileri araştırılmıştır. Örneğin 4-klor-3 metil fenol (CMP) gideriminde nZVI/oksijenli sistem ile başlangıç pH, başlangıç CMP konsantrasyonu ile nZVI ve H_2O_2 konsantrasyon değerlerinin etkisi araştırılırken (Xu ve Wang, 2011); Segura vd (2013) ZVI destekli Fenton proste başlangıç H_2O_2 ve ZVI konsantrasyon değerlerinin farmasötik atıksuların parçalanmasına olan etkilerini değerlendirmişlerdir. Aynı zamanda sıfır değerlikli demir partikül büyüklüğünün oksidant oluşumuna olan etkisi nano ve mikro boyutlu demir ile EDTA mevcudiyetinde araştırılmıştır. Hem asidik hem de nötr şartlar altında mikro boyutlu demir ile daha fazla oksidant oluşum potansiyeli gözlenmiştir [66].

Fenton prosesini etkileyen faktörlerden biri de çözelti ortamındaki mevcut iyon etkisidir. ZVI ile H_2O_2 'nin parçalanması ve korozyon hızlandırıcılarla Fe^{2+} 'nin açığa çıkması sonucunda Fenton reaksiyon hızı ve böylece organiklerin parçalanması artar. Korozyon hızlandırıcılar arasında H_3O^+ , Cl^- , O_2 ve H_2O_2 yer almaktadır [71]. Çalışmaların bazılarında klorürün kirletici giderimindeki etkisi gözlenmezken bazılarında negatif ve pozitif etkiler belirlenmiştir.

Liu vd. (2012) fotokatalitik parçalanmada nitrat, sülfat ve klorür gibi anyonik türlerin $\bullet OH$ radikal oluşumu üzerinde negatif etkiye sahip olduklarını tespit etmişlerdir. Devi vd. (2013) klorür ve sülfatlı ortamlarda sıfır değerlikli demiri kullanarak ve dışardan H_2O_2 ilave ederek gerçekleştirilen modifiye foto-Fenton sisteminde Alizarin Red S boyar maddesinin giderimini araştırmışlardır. Anyonların mevcudiyeti kirletici parçalanma hızını azaltmasına rağmen, $\bullet OH$ radikalden daha az oksitleme kapasitesine sahip bazı radikal türlerin oluştuğu tespit edilmiştir. Buna göre asidik pH şartlarında Cl^- iyonu güçlü radikal süpürücüsü olarak reaksiyona girmiş ve

aşağıdaki reaksiyon (2.7 ve 2.8) gereği $\text{ClOH}^\cdot$ radikali oluşmuş ve daha sonra Fe^{+2} ile reaksiyona girmiştir. Klorür iyonu mevcudiyetinde Cl^- , $\text{HClOH}^\cdot$, $\text{ClOH}^\cdot$ ve $\text{Cl}_2^\cdot$ gibi inorganik radikal türleri oluşmakta ve bunlar arasında diklorür anyon radikalinin baskın olduğu belirtilmiştir [72].



Yukarıda bahsedilen çalışmalarda hidrojen peroksit üretimi ile oksidant oluşum potansiyeli tek bir faktör dikkate alınarak araştırılmıştır. Fakat literatürde bimetal partikül ile birden fazla faktörün (oksijen seviyesi ve NaCl konsantrasyonu) hidrojen peroksit üretimine olan etkisinin araştırıldığı çalışma mevcut değildir. Klorür bilindiği gibi pestisit, herbisit, farmasötik ve boyar madde üretimi esnasında oluşan proses suyunda olduğu kadar yağ ve gaz geri kazanım veya kristalizasyon prosesleri esnasında oluşan atıksularda yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Aynı zamanda petrol ve türevlerinin oluşturduğu deniz kirliliği kontrol çalışmalarında da tuzluluk değeri önem arz etmektedir [73].

Literatürde MNZ gideriminde heterojen Fenton prosesinin dışında farklı katalizörler kullanılarak fotokatalitik parçalanma araştırılmıştır. CuO nanopartiküllerinin kullanıldığı fotokatalitik parçalanmada yaklaşık %98 MNZ giderimi sağlanırken %73 KOİ ve %56,5 toplam organik karbon (TOK) azalımı gerçekleşmiştir [74]. Benzer şekilde magnezyum oksit nanopartikülleri ile fotoparçalanma prosesinde % 93 MNZ giderimi ile hem adsorpsiyon hem de fotokatalitik parçalanmanın MNZ gideriminde yer aldığı tespit edilmiştir [75]. İndirgenmiş grafen oksite kaplanmış TiO_2 ile MNZ'nin fotokatalitik parçalanmasında yüksek reaksiyon hız sabitleri ile MNZ ve TOK değerlerinde azalma izlenmiştir [76]. Bir diğer çalışmada, CuS ile kaplanmış manyetik olarak geri kazanılabilen FeNi_3 nanokompoziti ile MNZ'nin fotokatalitik ve foto Fenton prosesleri ile parçalanması araştırılmıştır. Maksimum MNZ giderimi; 200 dakikalık reaksiyon süresi ile pH:7'de 0,02 g/L kompozit malzeme ile elde edilmiştir [77].

Literatürde Fenton sistemlerde bimetalliğin kullanıldığı çalışmalar sınırlıdır. Bimetalliğin kirleticinin redüktif dönüşümündeki etkileri belirlenmiş olmasına rağmen oksidant oluşturmadaki potansiyeli hakkında daha sınırlı bilgi ve çalışmalar mevcuttur. Li vd. (2017) heterojenli Fenton proste Ni/nZVI bimetalliğini kullanarak farklı Ni kaplama oranlarında tetrabromo ve tetraklorbisfenol A bileşiklerinin parçalanmasını araştırmışlardır. Sadece nZVI kullanımına kıyasla bimetalik olarak Ni/nZVI kullanımı söz konusu bileşiklerin yüksek oranlarda parçalanmasını sağlamıştır. Fakat daha yüksek Ni ile kaplanan bimetalikle olan deneysel çalışmada ara ürünlerin biriktiği gözlenmiştir. Bu çalışmada , pratik uygulamalarda Ni metali (standart redoks potansiyeli $E^0 = -0.25 \text{ V}$) düşük maliyetli olması ve iyi korozyon stabilitesi özelliği sergilemesinden dolayı demir partikülünün kaplanmasında kullanılacaktır [78].

Çalışmalarda bimetalin türüne çok fazla bağlı olmaksızın en iyi $\bullet\text{OH}$ radikali oluşumu pH:3 şartlarında gözlenmiştir. Buna ilaveten Karim vd. (2017) pH: 3-5-7 seviyelerinde farklı oksijen

seviyelerinde ve yine aynı pH değerlerinde azot gazı altında 17 α etilestradiol'ün parçalanma mekanizmasını ticari olarak temin edilen nZVI kullanarak araştırmışlardır. pH:3'de •OH radikalının, pH:5'de O₂⁻ radikalının ve pH:7'de ise radikal oluşmadığını tespit etmişlerdir [79].

2.4. Bir Mikrokirletici Türü - Metronidazol (MNZ)

Metronidazol (MNZ); antibakteriyel ve antienflamatuar özelliklere sahip olup, klinik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan ve *Ciardia lamblia* ile *Trichomonaz vaginalis* gibi anaerobik bakteri ve protozoanın neden olduğu bulaşıcı hastalıkların tedavisi için kullanılan bir tür nitroimidazol antibiyotik türüdür. İnsanlar için genellikle antibiyotik olarak kullanılmasının yanında, parazitlere karşı tavuk ve balık yemi olarak da yanlış bir şekilde kullanılmaktadır [80].

Metronidazol ABD'de en sık kullanılan 100 ilaçtan ve gebelerde de 10 ilaçtan birisidir. Ayrıca Dünya Sağlık Örgütü tarafından gerekli ilaçlar listesinde yer alan tek nitroamidozoldür.

Nitroamidozol yüksek çözünürlüğe, düşük biyolojik parçalanmaya, yüksek karsinogenik ve mutajenik özelliklere sahiptir. Nitroimidazolün bu özellikleri sudaki stabilitelerinden dolayı tehlikeli potansiyel bileşikler oluşturmaktadır. Metronidazol atıksuya karıştıktan sonra atıksuyun KOİ değerini bir miktar artırır ve ağırlıkça içerdiği % 24,55 azot parçalanıp ve serbest kalmasıyla atıksuya yüksek konsantrasyonda anyonik nitrat girişi olmaktadır [81].

Hücre içine pasif difüzyon ile girer. Karaciğerde metabolize edilir. Safradan yüksek konsantrasyonlara ulaşırlar. Karaciğer yetmezliğinde doz ayarlaması gerekir. Çok büyük bir zorunluluk yoksa gebelerde kullanılmamalıdır. Yan etkileri; Bulantı, kusma ve ağızdan metalik tedavi görülmesidir. En ciddi yan etkileri nörolojik etkileri; baş dönmesi ve baş ağrısı şeklindedir. Metronidazol yapısal olarak antabusa (kronik alkol bağımlılığı olan kişilerde, caydırmak ve tiksindirmek için kullanılan bir ilaç) benzediğinden ilaç kullanan hastaların alkol almaması gerekir [82]. Bununla birlikte, MNZ düşük fiyat ve bakterilerin tedavisinde yüksek etkinlik nedeni ile birçok ticari şirket tarafından kozmetik malzemelerindeki bir katkı maddesi olarak hala yasa dışı kullanılmaktadır [83]. Metronidazol insan vücudunda biriktiğinde nöbetler ve periferik nöropati gibi bazı toksik etkiler ortaya çıkabilir. Bu da hem insanın hem de vahşi yaşamın sağlığına zarar verir [84].

Yaygın antibiyotikler arasında, nitroimidazol anaerobik bakteriler ve parazitler enfeksiyonlara karşı geniş bir kullanım alanına sahiptir. Ayrıca nitroimidazoller hayvan bünyesinde, balık atık suyunda ve et endüstrisi atıklarında birikmelerine neden olan, kümes hayvanları ve balık yemlerinde bir katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. En yaygın nitroimidazol olan metronidazol (MNZ), suda çok çözünür ve çok toksiktir [85]. MNZ'nin toksisitesi, olası

mutajenitesi ve kanserojenliği sebebi ile atık sulardaki MNZ çevre ve sağlık için büyük bir risk oluşturmaktadır [86,87]. Bu nedenle MNZ' nin atıksudan uzaklaştırılması gereklidir. Birçok çalışma sucul ortamlarda MNZ gibi antibiyotik türlerinin gideriminde ileri oksidasyon prosesleri üzerine odaklanmıştır [88, 89].

2.5. Literatürde Yapılan Çalışmalar

İkinci bir metal olarak Ni, Pd, Zn, Cu gibi metaller kullanılıp nZVI yüzeyine kaplandığında galvanik hücre oluşturarak, elektron transferini ve aynı zamanda demir korozyonunu hızlandırmaktadır [64]. ZVI bazlı bimetal sistemde, demir elektron verici olarak görev alırken, ikinci metal sadece hidrojeni toplayan bir taşıyıcı olarak değil aynı zamanda H_2 'nin ve H^+ 'nin bimetal katalizöre adsorplanan aktif atomik hidrojen radikale dönüşümünü hızlandırmada rol oynamaktadır. Oldukça aktif olan atomik $H\cdot$ organik bileşikteki fonksiyonel gruplarla yer değiştirebilir [78]. Yerinde hidrojen peroksit üretimi ve ardından Fenton prosesinin yürütüldüğü çalışmaların sayısı dışardan hidrojen peroksit ilavesi ile yürütülen çalışmalara göre daha azdır. Farklı demir bazlı materyallerin kullanıldığı çalışmalarda hidrojen peroksit konsantrasyonunun tespitinden bağımsız olarak Fenton proseslerinin gerçekleştiği gerek $\bullet OH$ radikal takibi gerekse çalışmalarda adsorpsiyon ve çökeltme gibi kirlenici gideriminde yer alan prosesler izlenerek tespit edilmiştir.

Liu vd. (2018), sulfametazol (SMX) parçalanmasında Zn-Fe-karbon nanotüp katalizörünü kullanarak hem yerinde H_2O_2 oluştuğunu hem de ileri Fenton prosesi ile $\bullet OH$ radikalinin oluştuğunu bildirmişlerdir. Reaksiyonun ilk 10 dakikasında SMX giderim verimini %100 ve toplam organik karbon giderim verimini % 51 olarak belirlemişlerdir.

Shimizu vd. (2012), 2 ile 8,1 arasında değişen pH değerlerinde çözünmüş oksijen mevcudiyetinde sıfır değerlikli demir tozunu kullanarak fenol giderimini incelemişlerdir. Çalışmada her ne kadar hidrojen peroksit ölçülemese de pH:3'de %77 ile fenol gideriminin gözlemlendiği ve bu giderimin adsorpsiyon ve çökelmeden ziyade Fenton prosesi ile gerçekleştiği tespit edilmiştir.

(Yang vd. 2019), Üç boyutlu grafen ağlarıyla çevrilmiş nano boyutlu sıfır değerlikli demir ile sülfadiazinin giderimi oksijenli sistemde çalışılmıştır Adsorpsiyon, indirgenme ve oksidasyon rollerinin de değerlendirildiği çalışmada sülfadiazinin daha çok oluşan reaktif oksidant türleriyle etkileşimde olduğu belirlenmiştir [90].

Harada vd. (2016) hem nano hem de mikro boyutlu sıfır değerlikli demir ile çözünmüş oksijen tüketimi ile demirin çözünmesini hidroksil radikal oluşumuyla birlikte değerlendirmiş ve aynı demir dozajı şartlarında nZVI ile oluşan $\bullet OH$ radikal miktarının mikro ZVI 'de oluşan miktara göre daha az olduğunu belirlemişlerdir [65]. İkinci bir metal olarak Ni, Pd, Zn, Cu gibi metaller kullanılıp nZVI yüzeyine kaplandığında galvanik hücre oluşturarak, elektron transferini ve aynı

zamanda demir korozyonunu hızlandırmaktadır [64]. ZVI bazlı bimetal sistemde, demir elektron verici olarak görev alırken, ikinci metal sadece hidrojeni toplayan bir taşıyıcı olarak değil aynı zamanda H_2 'nin ve H^+ 'nin bimetal katalizöre adsorplanan aktif atomik hidrojen radikaline dönüşümünü hızlandırmada rol oynamaktadır. Oldukça aktif olan atomik $H\cdot$ organik bileşikteki fonksiyonel gruplarla yer değiştirebilir [78].

2.6. Tez Çalışmasının Amacı

Bu çalışmada amaç, yeraltı ve yüzeysel sularda önemli bir kirletici türü olan Metronidazol(MNZ) giderimini minimum maliyet maksimum verim esasına göre sağlamaktır. Bu amaçla, Fe/Ni bimetalliği kullanılarak yerinde hidrojen peroksit (H_2O_2) üretimini gerçekleştirmek, Fe/Ni bimetalliği ile çözünmüş oksijen seviyesinin hidrojen peroksit üretimine olan etkisini araştırmak, Fe/Ni bimetalliği ile çözünmüş oksijen seviyelerine NaCl konsantrasyonu değişimi ile iyon etkisini ortaya koymak, dolayısı ile hidrojen peroksit üretimini ve hidroksil radikal oluşturma potansiyelini araştırmak, NaCl konsantrasyonunun $\bullet OH$ radikaline olan etkisi ile birlikte metronidazol antibiyotiğinin giderimine olan etkisini araştırmak, Metronidazol için farklı giderim mekanizmaları birlikte araştırılarak giderim mekanizmasını ortaya koymaktır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Fe/Ni Bimetal Sentezi

Tez çalışmasının ana hedeflerinden biri bimetal oluşumunun sağlamasıydı. Bu amaçla sentezin sağlanması için; yaklaşık 70 µm boyuta ve % 98'lik saflığa sahip ve ticari olarak temin edilen mikro boyutlu sıfır değerlikli demir kullanılmıştır. 2 g mikro boyutlu demire 20 g/L etanol (Merck marka) ile hazırlanan 50 ml'lik 50 µM Merck NiCl₂ çözeltisi aktarılmış ve karışım 300 rpm 15 dak. süreyle orbital çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Aşağıda verilen reaksiyon (2.9) gereği demirin nikel ile kaplandığı kabul edilmiştir [78].



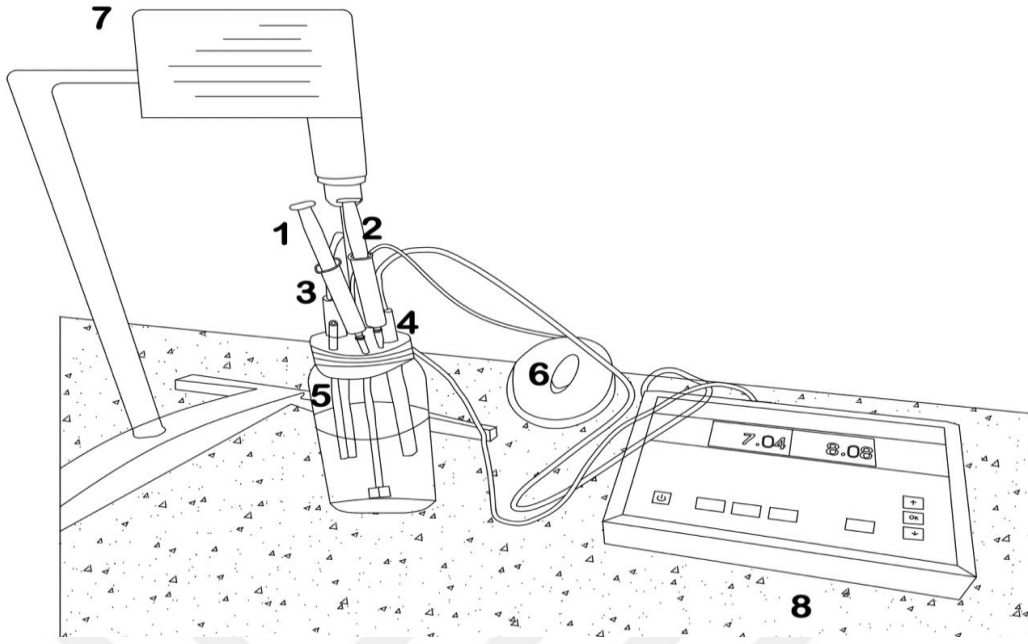
Reaksiyon sonrasında oluşan çözeltide Ni⁺² olup olmadığını belirlemek ve sıfır değerlikli demirin hangi oranda Ni⁺² ile kaplandığını tespit edebilmek amacıyla hem standart hazırlanmış olan 50 µM NiCl₂ çözeltisindeki hem de karışımdaki Ni⁺² konsantrasyonunu belirlemek amacıyla, bölüm laboratuvarımızda mevcut olan Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi (PerkinElmer AAnalyst 800) ile tespitleri yapılmıştır. Oluşan bimetal partikülleri mıknatıs ile toplanmış, 3 kez etanolle yıkanmış ve 2 saat süreyle 100 °C'de etüvde kurutulmuştur. Bimetalin kaplanma aşamasında oksidasyonunu engellemek için kullanılan tüm çözeltiler N₂ gazından geçirilmiştir. Ayrıca sentezlenen bimetal partikülleri deney serilerinde kullanılabilecek kadar oksidasyonunu engellemek için laboratuvarımızda mevcut anaerobik kabinde (850-NB, Nitrogen Dry Box By Plas Labs) muhafaza edilmiştir. Bimetalin yüzey karakterizasyonu, yüzey alanı, yüzey kompozisyonu gibi analizleri hem taze hazırlanmış bimetal için hem de deneysel süreç sonunda ortamdan alınan bimetal için gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon çalışmaları SEM, EDX, BET ve XRD analizleri ile sağlanmıştır. SEM, EDX ve XRD analizleri hizmet alımı ile İnönü Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. SEM analizi LEO-EVO 40 cihazı, EDX analizi Bruker -125 eV ve XRD analizi Rigaku RadB-Dmax II ve Rigaku RINT-2000 bilgisayar kontrollü X-ışınları difraktometresinde gerçekleştirilmiştir. Partiküllere ait BET-yüzey alanı, por hacmi ve büyüklükleri ise Anadolu Üniversitesi Bitki, İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi'ndeki Micromeritics Tristar II 3020 ile analiz edilmiştir.

3.2. Deneysel Düzenek ve Prosedür

Tüm deney serileri karıştırma hızının 300 rpm olduğu mekanik karıştırıcı kullanılarak 1000 ml'lik bir cam kavanozda 500 mL'lik çözelti hacmi ile oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Sistemdeki çözünmüş oksijen ile pH değerini sürekli ölçmek ve kaydetmek amacıyla Consort C3010 marka pH-metre ve çözünmüş oksijen metre reaktöre bağlanmıştır. Ayrıca çözelti içerisindeki çözünmüş oksijen değerini, analizin başlangıç aşamasında doygunluk değerine çıkarmak için bir hava pompası (150 L/saat) kullanılmıştır. Nikel kaplı bimetal partikülün çözelti içerisine eklenmesiyle reaksiyon başlatılmış ve belli NaCl konsantrasyonlarında çözünmüş oksijendeki değişimler izlenmiştir. Ayrıca pH'da değişiklikler meydana geldiğinde HClO_4 veya NaOH kullanılarak sistemin pH'sı kontrol altında tutulmuştur. Çalışmada kullanılan deneysel düzeneğin ve yukarıda bahsedilen bağlantıların görüntüleri Şekil 3.1'de, şematik gösterimi de Şekil 3.2'de verilmiştir.



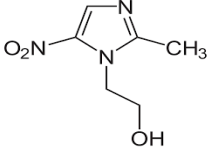
Şekil 3.1. Deneysel düzeneğe ait görüntüler.



Şekil 3.2 Deneyisel düzeneğin şematik gösterimi (1:Asit ilavesi için kullanılan enjektör; 2: Baz ilavesi için kullanılan enjektör; 3: pH metre probu; 4: Çözülmüş oksijen metre probu; 5: Numune alma kısmı; 6: Hava pompası; 7: Mekanik karıştırıcı; 8: pH-O₂ metre).

Çalışmada çözelti pH'ı 3 ve 7 olarak iki farklı değerde sabit tutulmuştur. Fenton proseslerinde en iyi •OH radikal oluşumunun pH:3 de gerçekleşmesinden dolayı ilk deneysel seride başlangıç pH değeri reaksiyon süresince 3'de tutulmuştur [79,91,92]. pH ayarlanmasında perklorat iyonu ineert olduğundan dolayı 1 N HClO₄ ve NaOH kullanılmıştır. İkinci deneysel seri olan pH:7'de çalışılmasının nedeni ise literatür verilerine dayanarak metronidazol antibiyotiğinin (CAS: 443-48-1) maksimum adsorpsiyonunun yaklaşık bu pH değerlerde tespit edilmiş olmasıdır [90,93-95]. Çalışmada kullanılan metronidazol içeren sentetik çözelti ticari olarak MAYBRIDGE'den temin edilen MNZ kimyasalından hazırlanmıştır. MNZ'e ait fizikokimyasal özellikler Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1 MNZ'e ait bazı fizikokimyasal özellikler.

Moleküler ağırlık, g/mol	Moleküler yapı	Sudaki çözünürlüğü, mol/L	pK _{ow}	pK _{a1}	pK _{a2}
171,15		0,041	0,02	2,58	14,44

Deney serilerinde uygulanan yöntemler aşağıdaki gibidir;

- İlk deney serisinde pH: 3 ve pH:7 şartlarında NaCl olmadan çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla;
 1. pH: 3 ve pH:7 şartlarında 25 mg/L sabit MNZ ve çözünmüş oksijenin doygunluk değerinde farklı konsantrasyonlarda (1-2 g/L) Fe/Ni bimetali eklenmiş,
 2. pH: 3 ve pH:7 şartlarında bir önceki aşamada optimum olarak belirlenen Fe/Ni bimetal dozajında ve çözünmüş oksijenin doygunluk değerinde farklı başlangıç MNZ konsantrasyonlarında (25-75 mg/L) çalışmalar gerçekleştirilmiştir.
- İkinci deney serisinde ise pH: 3 ve pH:7 şartlarında NaCl mevcudiyetinde çalışmalar yürütülmüştür. Bu amaçla;
 1. pH: 3 ve pH:7 şartlarında 25 mg/L sabit MNZ ve çözünmüş oksijen doygunluk değerlerinde 0,5 M NaCl varlığında farklı konsantrasyonlarda (0,1-1 g/L) Fe/Ni bimetali eklenmiş,
 2. pH: 3 ve pH:7 şartlarında bir önceki aşamadaki optimum Fe/Ni bimetali dozajında, sabit MNZ konsantrasyonu (25 mg/L) ve çözünmüş oksijenin doygunluk değerlerinde farklı NaCl konsantrasyonlarında (0,01-0,5M)
 3. pH: 3 ve pH:7 şartlarında 1. aşamada optimum olarak belirlenen Fe/Ni bimetali ile bir önceki aşamada belirlenen optimum NaCl konsantrasyonunda çözünmüş oksijenin doygunluk değerlerinde farklı başlangıç MNZ konsantrasyonlarında (25-75 mg/L) çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Tüm deney serileri boyunca alınan numunelerde H₂O₂, Fe(II), Fe(III), MNZ ve TOK konsantrasyon değerleri takip edilmiştir. Oksidant oluşum potansiyelini belirlemek amacıyla reaksiyon sonunda radikal süpürücüler ilave edilerek bu radikal süpürücülerin MNZ giderimine olan inhibisyon etkisi incelenmiştir. MNZ giderim mekanizmasını daha iyi anlayabilmek için iki farklı TOK değeri belirlenmiştir. Birincisi, reaksiyon süresi boyunca çözelti ortamından alınan örneklerdeki TOK değeridir.

İkincisi, reaksiyon sonunda çökelen veya çözünmeyen bimetal partikülü filtre ettikten sonra 3 st süre ile 30 °C'de kurutma ve 9,4 mM H₂SO₄ ile muamele etme aşamasından sonra asidik çözeltide kalan TOK konsantrasyonudur [50]. Bu şekilde analiz edilen TOK değerleri; Fenton

oksidasyonu ile parçalanarak ve ayrıca bimetal partikül tarafından tutulan MNZ ve ara ürünlerinin miktarını da temsil etmektedir. Maksimum metronidazol gideriminin sağlandığı optimum şartlarda da bileşiğin ara ürünleri taranarak parçalanma durumu ve basamakları belirlenmiştir.

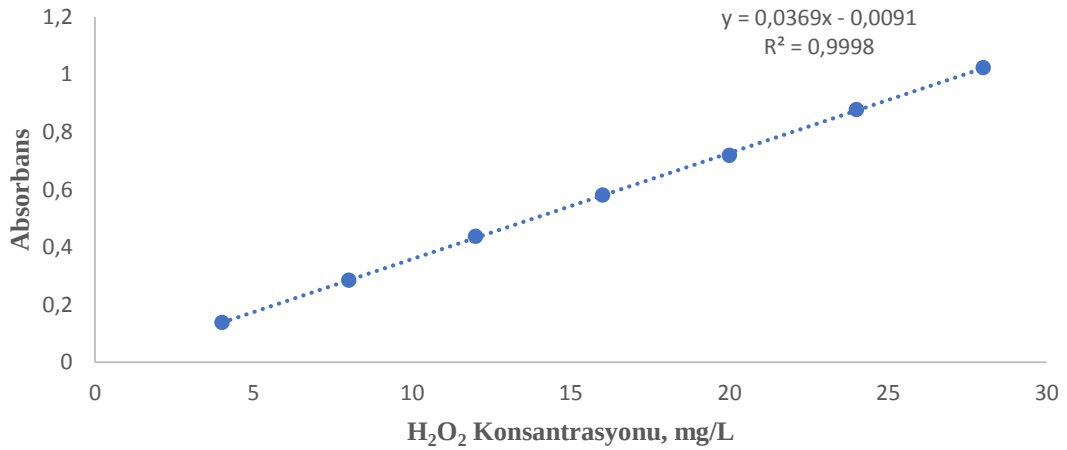
Reaksiyon süresince MNZ konsantrasyon değişiminde olası farklı mekanizmalar dikkate alınmış ve bu nedenle çalışmada 5 ayrı kontrol grubu ile de MNZ konsantrasyonu izlenmiştir. Oluşturulmuş olan kontrol grupları ve gerekçeleri şu şekildedir;

1. MNZ+deiyonize su; cam malzeme duvarına olan sorpsiyon
2. MNZ+deiyonize su+bimetal; bimetal yüzeyine olan sorpsiyon
3. MNZ+pH:3 ve pH:7; pH değişikliği ile muhtemel değişiklikleri gözlemlemek
4. MNZ+deiyonize su+oksijen; oksijenle olan oksidasyon
5. MNZ+deiyonize su+t-butanol; OH[•] radikal süpürücüsünün etkisini gözlemlemek
6. Yukarıdaki kontrol gruplarının her biri + 0,5 M NaCl; tuzun kontrol gruplarında meydana getireceği değişimi incelemek

Aynı zamanda MNZ + deiyonize su + oksijen ile MNZ + deiyonize su + bimetal kontrol gruplarında MNZ analizlerine ilaveten TOK analizleri de gerçekleştirilmiştir. Deneyler üç tekrarlı yapılmış ve sonuçlar ortalama değerler olarak verilmiştir. Metronidazolun farklı şartlarda sağlanan giderim verimi sonuçları ile reaksiyon hız kinetikleri uygulanarak reaksiyon hız sabitleri de belirlenmiştir.

3.3. Analitik Ölçümler

Reaksiyon esnasında oluşabilecek H₂O₂ konsantrasyonu, UV-VIS spektrofotometre (PerkinElmer Lambda 365) kullanılarak 400 nm’de potasyum titanyum oksalat kullanılarak fotometrik olarak tayin edilmiştir [96]. Bu amaçla 20 ml 0,22 µm filtrelenen örneğe önce sırasıyla 2,5 ml (1:17) H₂SO₄ çözeltisi ve 2 ml 50 g/L potasyum titanyum oksalat çözeltisi ilave edilmiş ve son hacim 25 ml olacak şekilde saf su eklenmiştir. Daha sonra UV-VIS spektrofotometrede aynı şekilde hazırlanan standartlara karşı absorbans değerleri okunmuş ve H₂O₂ konsantrasyonları tespit edilmiştir. H₂O₂ analizi için kalibrasyon eğrisi Şekil 3.3’deki gibidir.



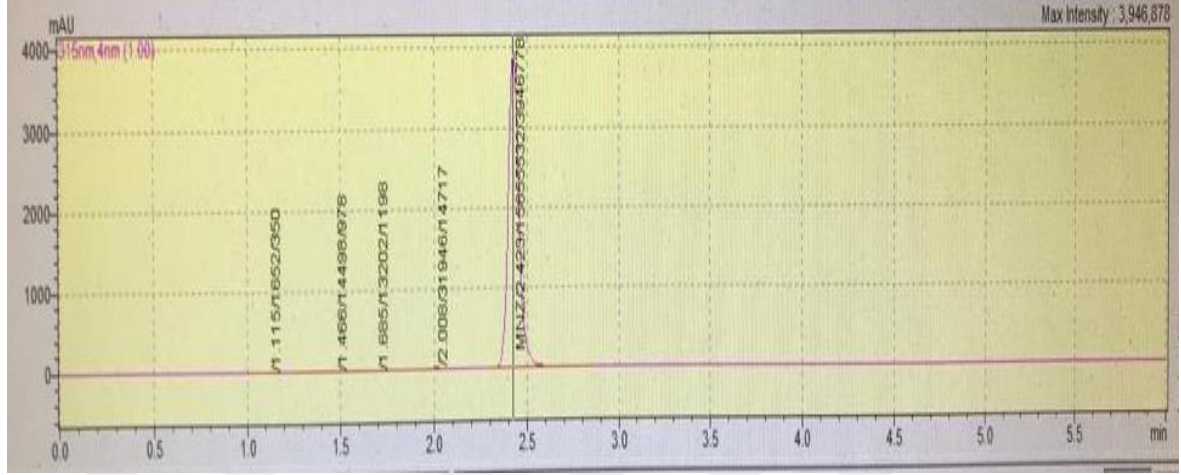
Şekil 3.3 H₂O₂ kalibrasyon eğrisi.

Sulu Fe⁺² ve toplam Fe konsantrasyonu Ferrozin metoduna göre gerçekleştirilmiştir (Stookey, 1970). 1 mL 0,22 µm filtrelenen örneğe sırasıyla 1 mL 3,6 M H₂SO₄, 1 mL 4,9 mM Ferrozin çözeltisi ve 1 mL asetat tamponu ilave edilerek UV spektrofotometrede tayin edilmiştir. Toplam sulu demir konsantrasyonu alınan örneklerle %10'luk hidroksilamin çözeltisi ilave edilerek analiz edilmiştir. Sulu Fe(III) konsantrasyonu toplam sulu demir konsantrasyonundan sulu Fe(II) konsantrasyonunun çıkarılmasıyla hesaplanmıştır.

Örneklere reaksiyondan sonra kalıntı •OH radikali ile etkileşimi engellemek amacıyla tert-butanol ilave edilmiştir [92]. •OH radikal oluşumunun mevcudiyeti reaksiyon sonunda 200 mM tert-butanol ilave edilerek MNZ giderim inhibisyonu araştırılmıştır. Tert-butanol; yüzeyde adsorblanmış •OH ve serbest •OH süpürücü rolüne sahiptir. pH:7 'de gerçekleşen deney serilerinde Fe (IV) gibi oksidantın oluşumu da dikkate alınarak bütün radikallerin süpürücüsü olarak 200 mM metanol ilave edilmiş ve metanolün oksidasyon ürünü olan formaldehit 350 nm'de yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC – Shimadzu marka) ile analiz edilmiştir [66]. Metanolün metal oksit yüzeylere düşük ilgisinden ve stokiyometrik bir oranda formaldehit oluşumunda hem •OH radikali hem de Fe(IV) ile reaksiyona girmesinden dolayı tercih edilmiştir. Fakat formaldehit oluşumu gözlenmemiştir.

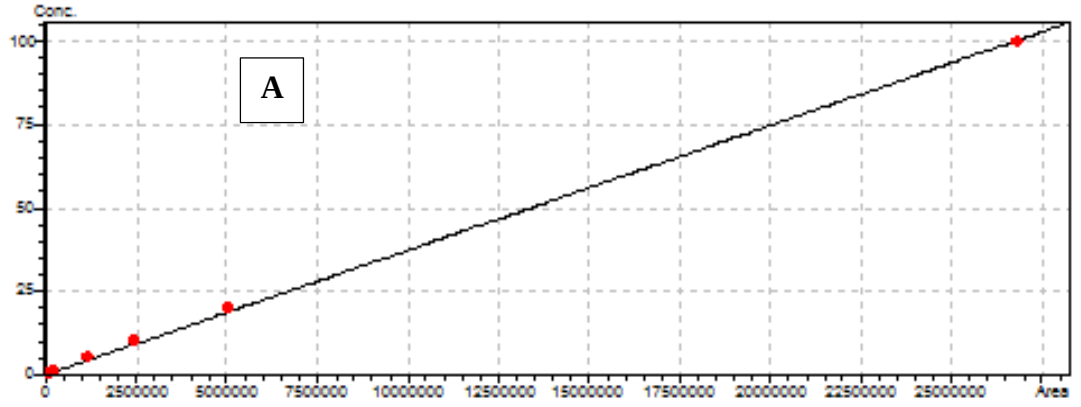
TOK; Shimadzu TOC-VCPN cihazı ile metronidazol konsantrasyonu HPLC (Shimadzu) ve metronidazol ara ürünleri gaz kromatografisi (GC-MS-Shimadzu) ile analiz edilmiştir. Metronidazol analizi, kolonun tipi AllureBiPh 5µm, 150x4.6 mm olan Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) (Shimadzu) ile gerçekleştirilmiştir. Mobil faz olarak amonyum dihidrojen fosfat/ asetonitril (80/20, v/v) karışımı kullanılmış ve mobil fazın pH değeri 2,45-2,55 aralığında tutulmuştur. Akış hızı 1,2 mL/dk, dedektör dalga boyu: 315 nm ve örnekleme hacmi ise 100 µL olarak ayarlanmıştır. Bu metoda göre alıkonma süreleri, metronidazol için 2,42 dk olarak

belirlenmiştir. Hazırlanan metoda göre MNZ'nin HPLC'de elde edilen piklerine ait görüntüsü Şekil 3.4'de verilmiştir.

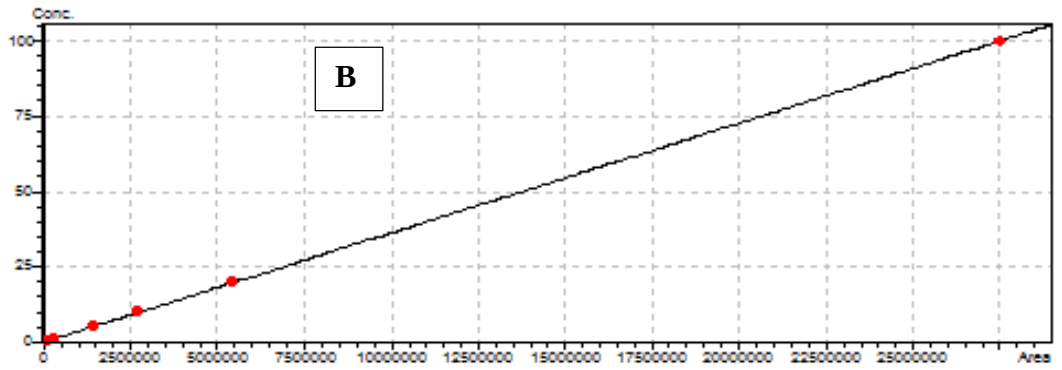


Şekil 3.4 Metronidazol'a ait HPLC kromatogram görüntüsü.

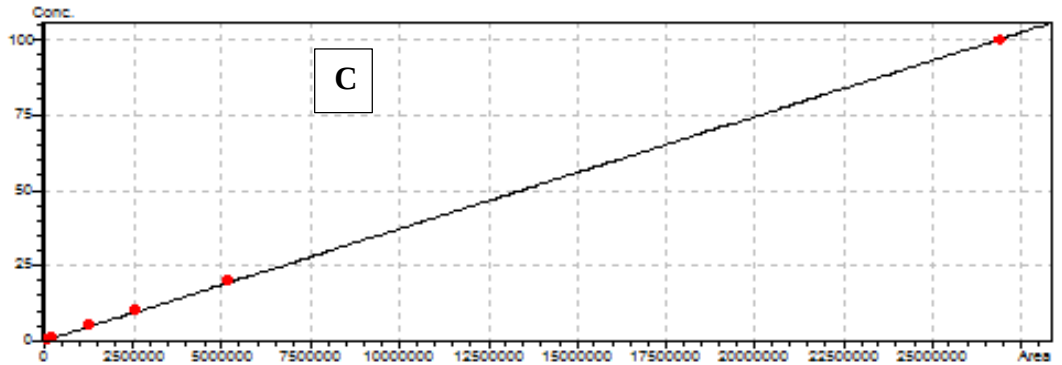
Farklı deneysel serilerde yürütülen şartlara göre hazırlanan MNZ kalibrasyon eğrileri Şekil 3.5'deki gibidir.



R2=0,9998537



R2=0,9999929



R2=0,9999387

Şekil 3.5 HPLC analizi için MNZ kalibrasyon eğrileri. (A: NaCl yokluğunda, B: 0,1 M NaCl mevcudiyetinde, C: 200 mg/L Fe²⁺ mevcudiyetinde)

MNZ ara ürün analizi için alınan örneklere dispersif sıvı-sıvı mikro ekstraksiyon (DLLME) tekniği uygulanmıştır. İlk olarak 1 mL numune 10 mL'lik konik tabanlı cam santrifüj tüpüne alınmış ve daha sonra otomatik bir pipet kullanılarak numuneye disperse çözücü olarak aseton (1 mL) ve ekstraksiyon çözücüsü olarak da klorbenzen (12 µL) hızla ilave edilmiştir. Bulanık bir çözelti

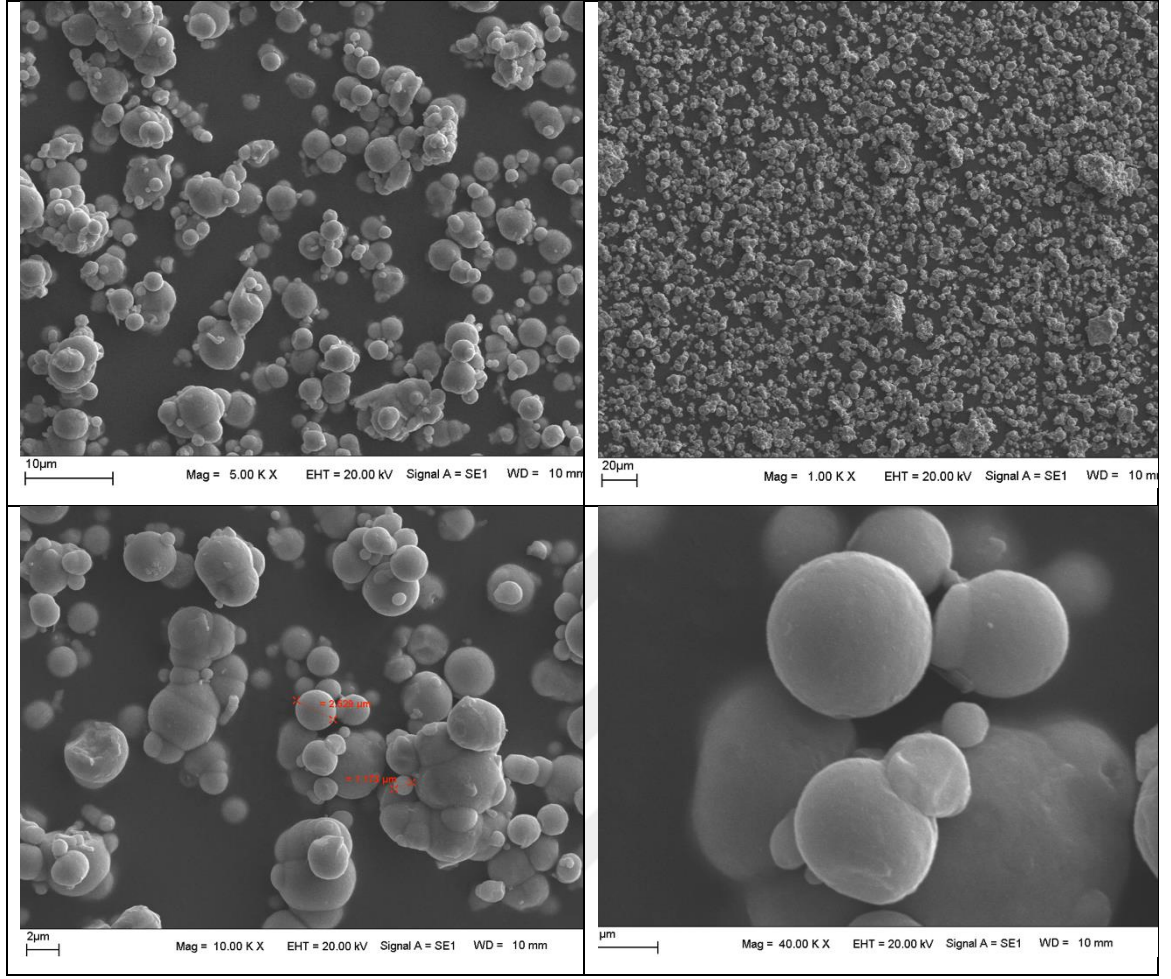
(su/aseton/klorbenzen) elde etmek için karışım hafifçe karıştırılmıştır. Böylece su numunesindeki MNZ ara ürünleri, ince klorbenzen damlacıklarına ekstrakte edilmiştir. Daha sonra bulanık sıvıyı içeren tüp santrifüjlenmiş ve dağılan ince klorobenzen damlacıkları test tüpünün dibinde biriktirilmiştir. Tüpün dibinde toplanan kısım, hacmi bilinen bir şırınga ile karışımdan alınmış ve GC-MS analizi için viallere aktarılmıştır. MNZ ara ürünlerinin belirlenmesinde kütle (GCMS-QP2010 ultra) dedektörüne sahip olan gaz kromatografisi (Shimadzu GC 2010 plus) kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak 28 cm/s sabit lineer hızda ultra saf helyum (% 99,9999, Habaş) kullanılmıştır. Kolon akış hızı 1,20 mL/dak olarak ayarlanmış, enjeksiyon portu 250 °C'de tutulmuş ve 1 dakika süreyle splitless modda kullanılmıştır. Fırın sıcaklığı; 90°C ile başlayacak, 1 dak 90°C'de kaldıktan sonra 20 °C/dak hızla 270 °C'ye artacak, daha sonra 30 °C/dak hızla 270 °C'den 330 °C'ye artacak şekilde programlanmıştır. Enjeksiyon hacmi 1 µL olarak belirlenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Sentezlenen Fe/Ni Bimetaline Ait Özellikler

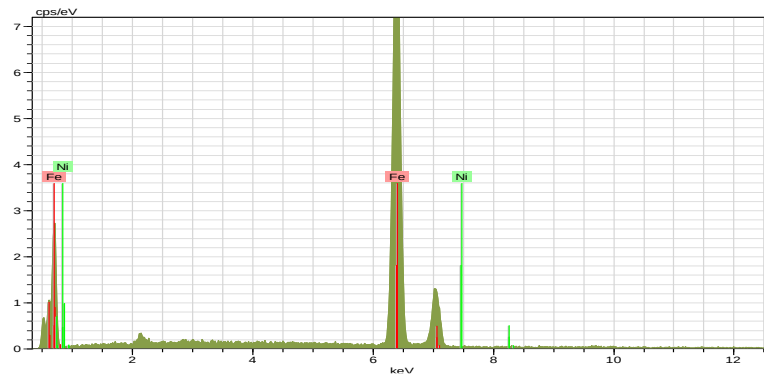
Bimetalin sentezi sonrasında sıfır değerlikli demirin Ni ile kaplandığını doğrulamak amacıyla çözeltideki Ni^{+2} miktarı AAS’de araştırılmış fakat Ni^{+2} konsantrasyonu ölçülemediğinden bimetal oluşumunun gerçekleştiği tespit edilmiştir. Sentezlenen ve reaksiyon sonunda ortamdan alınan Fe/Ni bimetaline ait karakterizasyon çalışmalarında SEM, EDX, XRD ve BET analizleri gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon öncesi pH: 3 ve pH:7 ile ve aynı pH’larda NaCl ortamda gerçekleşen reaksiyon sonunda alınan numunelere ait SEM görüntüleri ve EDX spektrumları aşağıdaki şekillerde verilmiştir. Fakat NaCl mevcudiyetinde pH:3 ‘de gerçekleşen reaksiyon sonrası demir kaybı gerçekleşmiş ve ortamdan bimetal alınamadığından bu şartlar için partikül karakterizasyonu maalesef yapılamamıştır.

Şekil 4.1, sentezlenen Fe/Ni bimetaline ait SEM görüntülerini ve EDX sonuçlarını göstermektedir. Ham Fe/Ni bimetalinin küresel bir yapıya sahip ve partikül boyutları farklı küresel oluşumların aglomera olduğu görülmektedir. Bazıları zincir bazıları ise küresel görünümlü agregasyonlar partiküller arası manyetik etkileşimden kaynaklıdır. Partikül çapı 1173-2529 μm arasında değişmiştir. EDX sonuçlarına göre ağırlıkça %99,31’i Fe ve %0,69’u Ni’den oluşmaktadır (Şekil 4.2). Düşük Ni yüzdesi Fe yüzeyine yüklenen Ni miktarının düşük olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.1. Fe/Ni bimetaline ait SEM görüntüsü (reaksiyon öncesi).

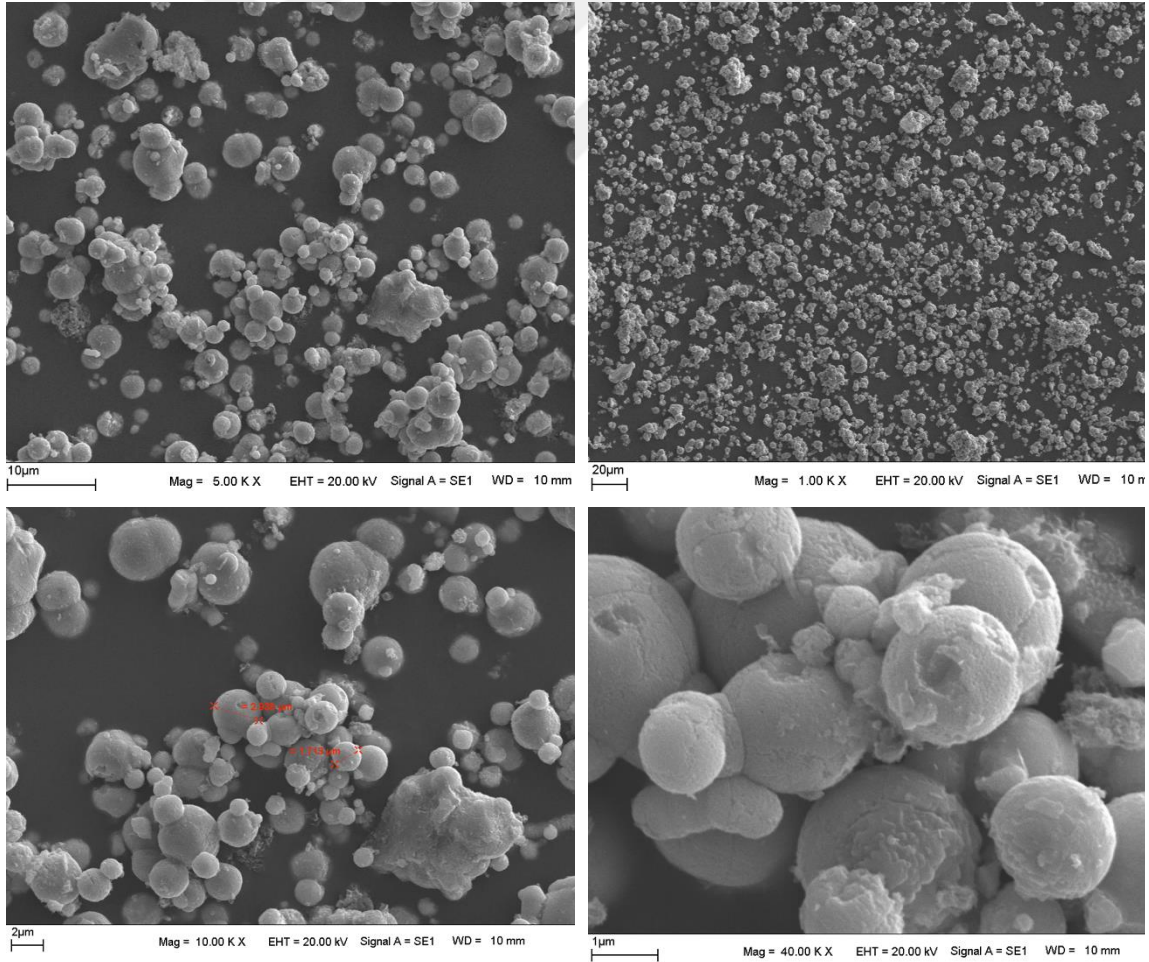
Element	Wt(%)	At(%)
Fe	99,31	99,35
Ni	0,69	0,65



Şekil 4.2. Fe/Ni bimetaline ait EDX spektrumları (reaksiyon öncesi).

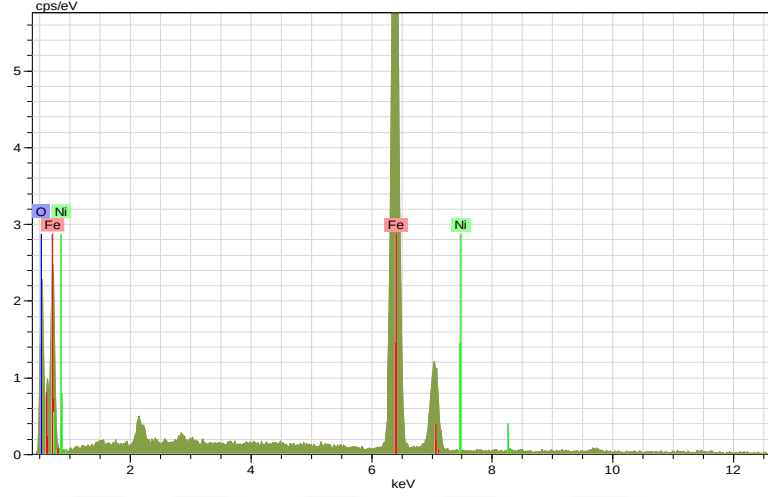
pH:3 'de gerçekleşen reaksiyon sonrası Fe/Ni partikülüne ait SEM görüntüleri Şekil 4.3'deki gibidir. Buna göre taze Fe/Ni bimetale göre partikül boyut çapında çok büyük değişiklikler görülmezken yüzeyden kopan parçalarla boşluklar oluşarak daha p r zli bir yapı gözlenmiştir. EDX sonuçlarında da oksijen mevcudiyeti gözlenmiştir (Şekil 4.4). Partikül, ağırlıkça %92,72 Fe, %0,93 Ni, %6,35 oksijenden oluşmaktadır. Oksijen mevcudiyetinin pH:3 'de demir korozyon ürününün oluşmasıyla ilişkili olduğu d ş n lm ştir [97]. oksijen mevcudiyetinde demir korozyon ürünü olarak ilk lepidocrocite oluştuğunu tespit etmişlerdir.

pH:7 'de gerçekleşen reaksiyon sonrası Fe/Ni partikülüne ait SEM görüntülerinde (Şekil 4.5) Fe/Ni bimetale partikül boyut büyüklüğünde önemli değişiklikler izlenmezken, pH:3 reaksiyon sonrası ile kıyaslandığında morfolojik yapının farklı olduğu tespit edilmiştir. Aglomerasyon oluşumu daha yoğun görülmüş ve partikül yüzeyinde daha pürüzsüz bir tabaka oluşumu gözlenmiştir. Şekil 4.6 'daki görüldüğü gibi EDX sonuçlarına göre bimetale ağırlıkça %98,74 Fe, %0,88 Ni ve %0,38 oksijenden oluştuğu belirlenmiştir. Yüksek pH değerlerinde oksijenin tespit edilmesi demir oksit ürünlerinin oluştuğunu d ş nd rm ştir. Yamaguchi vd. (2018) demir oksit oluşumunun pH'nın artışıyla hızlandığını belirlemişlerdir.

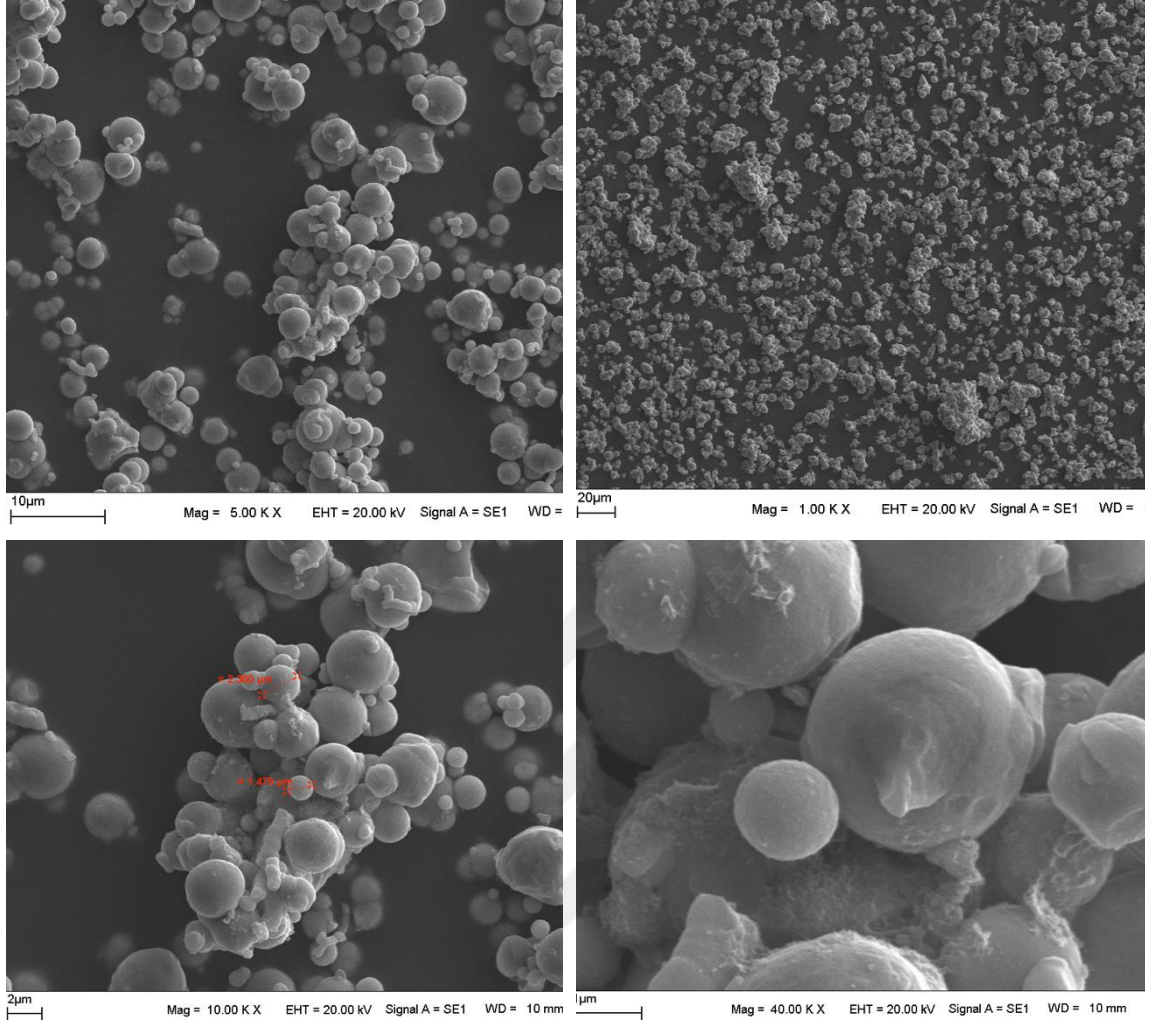


Şekil 4.3. Fe/Ni bimetale a t SEM görüntüsü (pH:3 reaksiyon sonrası).

Element	Wt(%)	At(%)
Fe	92,72	80,09
Ni	0,93	0,76
O	6,35	19,15

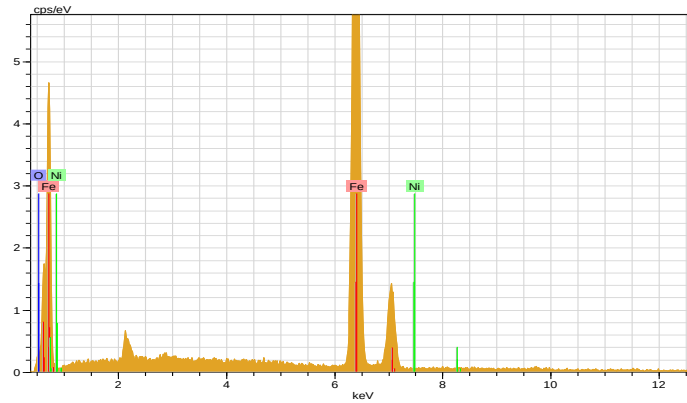


Şekil 4.4. Fe/Ni bimetalline ait EDX spektrumları (pH:3 reaksiyon sonrası).



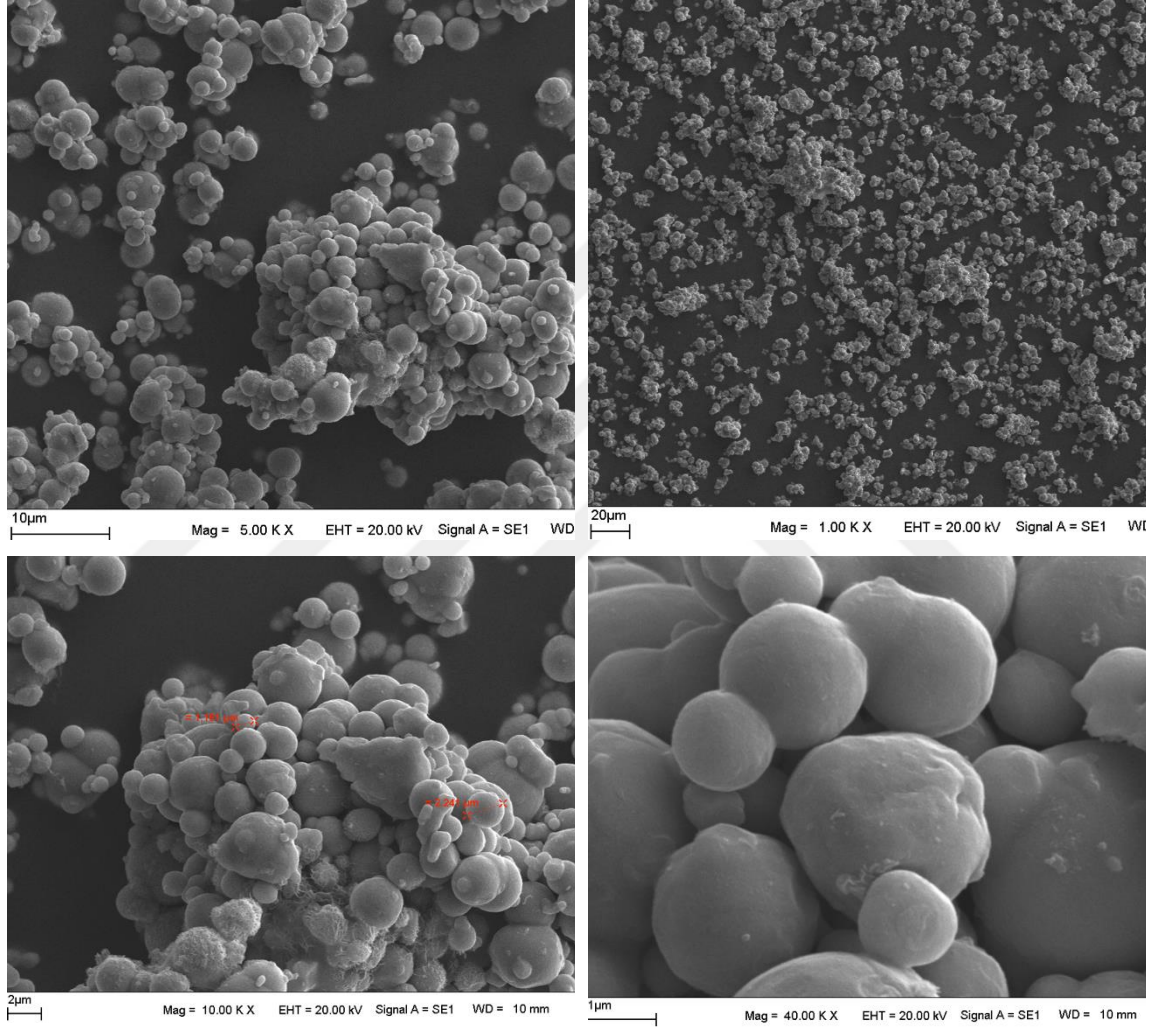
Şekil 4.5. Fe/Ni bimetalline ait SEM görüntüsü (pH:7 reaksiyon sonrası).

Element	Wt(%)	At(%)
Fe	98,74	97,85
Ni	0,88	0,83
O	0,38	1,32

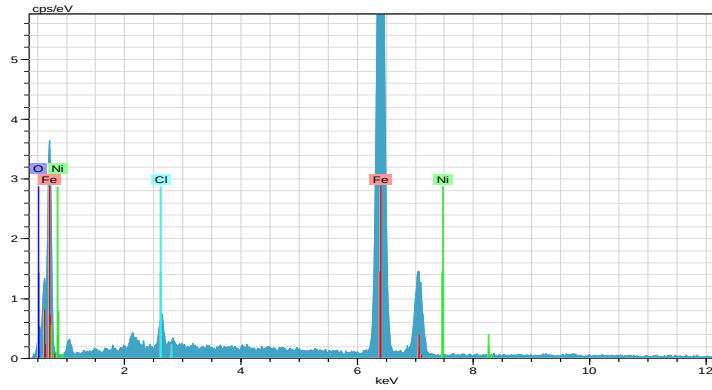


Şekil 4.6. Fe/Ni bimetalline ait EDX spektrumları (pH:7 reaksiyon sonrası).

NaCl mevcudiyetinde ve pH:7’de gerçekleşen reaksiyon sonrası Fe/Ni bimetalline ait SEM görüntüleri ve EDX sonuçları Şekil 4.7 ve 4.8’deki gibidir. Buna göre pH:7’de yine partikül boyut dağılımında büyük değişiklikler izlenmemiş, aglomerasyonun daha yoğun olduğu gözlenmiştir. Yüzey morfolojisinde de pH:7 NaCl’süz şartlardaki bimetalde aynı görünüm izlenmiştir. EDX sonuçlarına göre partikül ağırlıkça %97,26 Fe, %0,63 Ni, %0,83 oksijen ve %1,28 Cl ‘den oluşmaktadır.



Şekil 4.7. Fe/Ni bimetalline ait SEM görüntüsü (pH:7 ve NaCl mevcudiyetindeki reaksiyon sonrası)



Element	Wt(%)	At(%)
Fe	97,26	94,64
Ni	0,63	0,59
O	0,83	2,81
Cl	1,28	1,96

Şekil 4.8. Fe/Ni bimeteline ait EDX spektrumları (pH:7 ve NaCl mevcudiyetindeki reaksiyon sonrası).

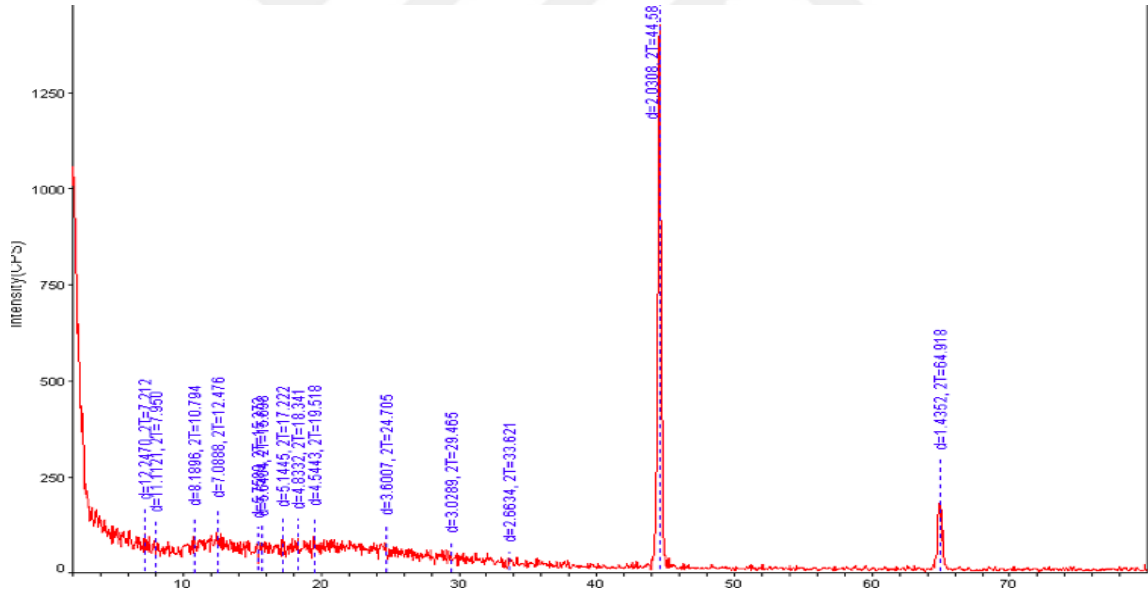
Partiküllere ait BET yüzey alanı, por hacmi ve por büyüklüğü Tablo 4.1’de verilmiştir. Taze Fe/Ni’nin BET yüzey alanı 2,55 m²/g iken pH:3’de 9,10 m²/g ‘a kadar yükselmiştir. Katı materyalden demir atomlarının oksidasyon reaksiyonu ve Bölüm 4.2’deki sonuçlarla pH’nın etkisiyle çözündüğü tespit edilmiştir. Demirin çözünerek çözelti ortamına geçmesiyle Fe/Ni bimetalden ayrılan demir atomlarından dolayı partikül yüzey alanında oluşan boşluklar nedeniyle (partiküle ait SEM görüntüleriyle ilişkili olarak) BET yüzey alanının yaklaşık 4 kat arttığı ve 9,10 m²/g’a yükseldiği tespit edilmiştir. Aynı şekilde por hacmi ve büyüklüğü de artmıştır. pH:7 için analiz edilen reaksiyon sonrası partiküllere ait BET yüzey alanı değerlerinde ise azalma izlenmiştir. Bu durum daha üniform ve oksit tabakayla çevrilmiş olduğundan azot adsorpsiyonu için aktif alanların azalmasını sağlamış ve 1,27 m²/g gibi daha düşük BET yüzey alanı tespit edilmiştir. Benzer durum Yamaguchi vd (2018) tarafından da izlenmiş pH:3, 5 ve 8’de gerçekleşen reaksiyon sonrası bimetal için daha düşük BET yüzey alanları pH’nın artmasıyla belirlenmiştir.

Tablo 4.1 Fe/Ni partiküllerine ait BET yüzey alanı, por hacmi ve por büyüklükleri.

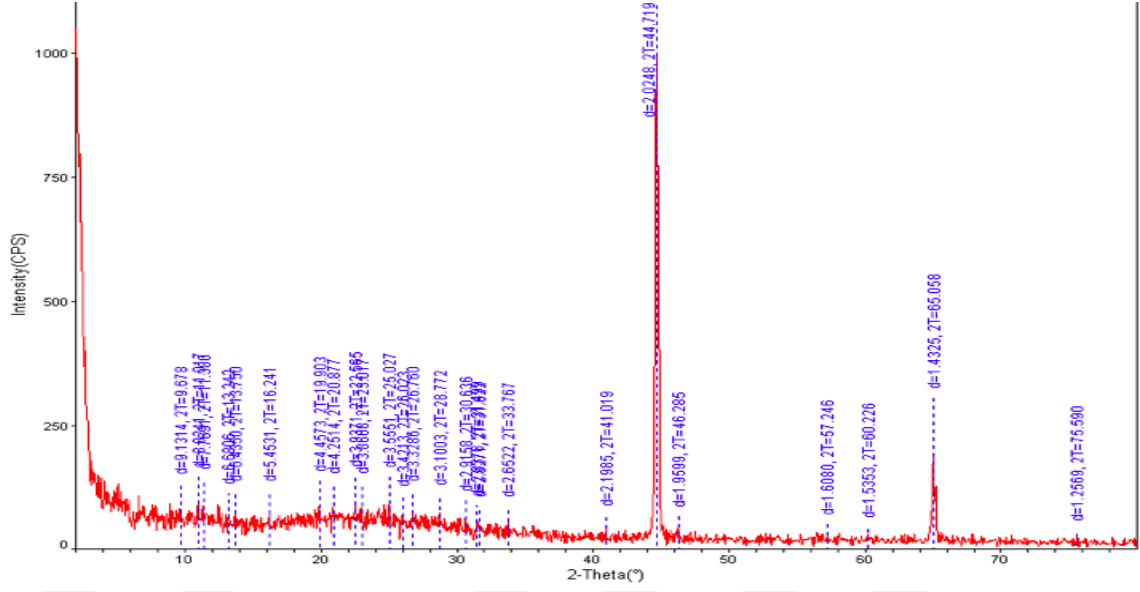
	BET yüzey alanı, m ² /g	Por hacmi, cm ³ /g	Por büyüklüğü, A ⁰
Sentezlenen Fe/Ni	2,55	0,006	93,27
pH:3 reaksiyon sonrası	9,10	0,026	112,83
pH:7 reaksiyon sonrası	1,20	0,005	135,4
pH:7 ve NaCl reaksiyon sonrası	1,27	0,005	141,2

Şekil 4.9,4.10,4.11 ve 4.12’de, taze ve belirtilen şartlardaki reaksiyonlardan sonraki Fe/Ni bimeteline ait XRD spektrumlarını göstermektedir. Tüm XRD spektrumlarında 44⁰ ve 65⁰ iki belirgin pik gözlenmiştir. 44⁰ piki sıfır değerlikli demirin karakteristik pikidir [64,65,96,98]. ZVI

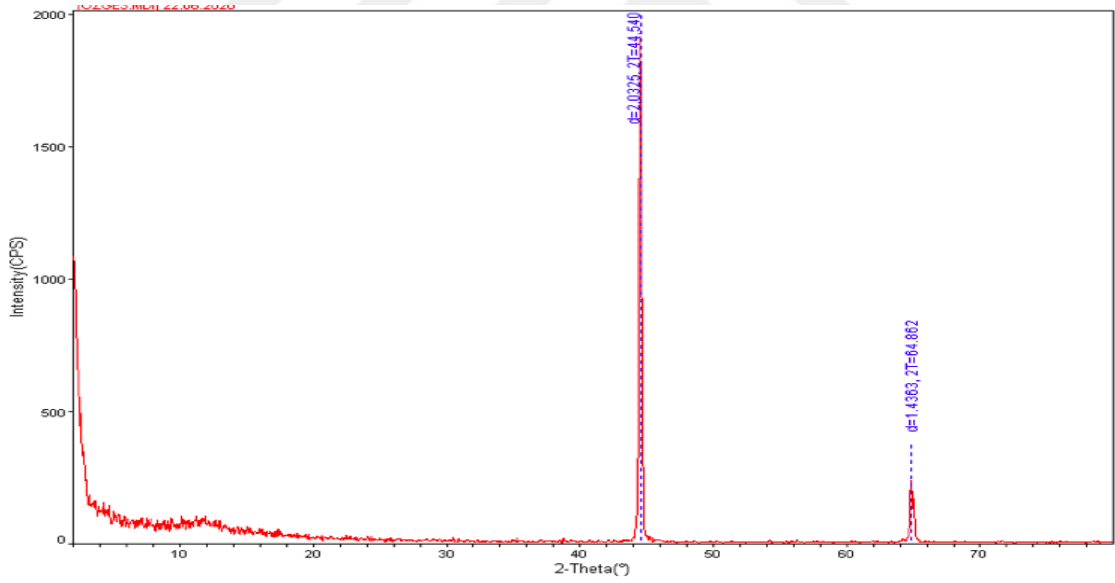
yüzeyinin demir oksit oluşumları XRD ile ilişkilendirildiğinde elde edilen güçlü ve keskin piklerden biri olan 65° pikin hematit α - Fe_2O_3 'e ait olduğu belirlenmiştir [99]. Güçlü ve keskin pikler elde edilen ürünlerin iyi kristalize olduğunu göstermektedir. Ham Fe/Ni bimetalinde ve pH:3 sonrası Fe/Ni bimetalde yüksek oranda safsızlıklar görülmüştür. pH: 7 reaksiyon sonrası şartlarda ise bimetal yüksek saflıkta olup sadece Fe^0 ve α - Fe_2O_3 belirlenmiştir. NaCl mevcudiyeti bazı safsızlıkları oluştursa da aynı ürünler gözlenmiştir. Metalik Ni ve nikel oksite ait pikler izlenmemiştir. Xie vd (2017), metalik Ni için $44,2^{\circ}$ pikini çok düşük belirlemiş ve nikel okside ait pikleri tespit edememişlerdir. Bu çalışmada nikel a ait piklerin görülmemesi Fe/Ni bimetaline yüklenen Ni oranının düşük olmasından kaynaklı olduğu düşünülmüştür. Nitekim EDX sonuçlarından da görüleceği gibi partiküldeki ağırlıkça Ni yüzdesi oldukça düşüktür. Buna ilaveten hem pik alanı hem de pik yükseklikleri dikkate alındığında pH:7 reaksiyon sonrasındaki şartlara ait Fe/Ni bimetalinde Fe^0 mevcudiyetinin daha fazla olduğu belirlenmiştir. Bu pH şartlarında çözelti ortamına Fe^{0} 'dan çözelti ortamına geçen Fe^{+2} çok düşük konsantrasyonlarda tespit edilmiş ve böylece Fe^{0} 'ın ortamda partikül halinde kaldığı belirlenmiştir.



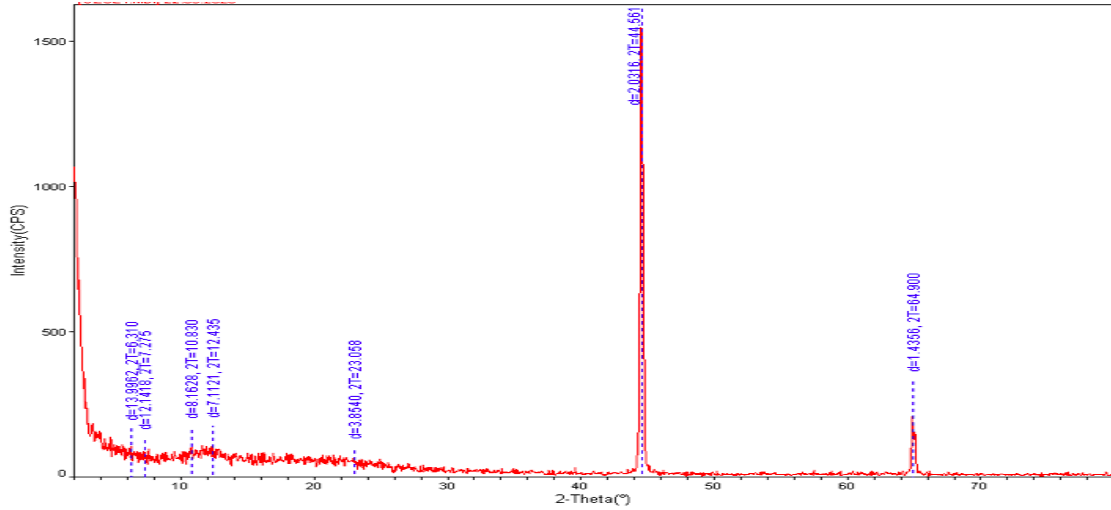
Şekil 4.9. Fe/Ni bimetaline ait XRD (reaksiyon öncesi)



Şekil 4.10. Fe/Ni bimetaline ait XRD spektrumları (pH:3 reaksiyon sonrası).



Şekil 4.11. Fe/Ni bimetaline ait XRD spektrumları (pH:7 reaksiyon sonrası)



Şekil 4.12. Fe/Ni bimetaline ait XRD spektrumları (pH:7 ve NaCl mevcudiyetindeki reaksiyon sonrası)

4.2. NaCl'süz ortamda MNZ, TOK, Ç.O, H₂O₂, Fe⁺², toplam Fe konsantrasyon değişimi

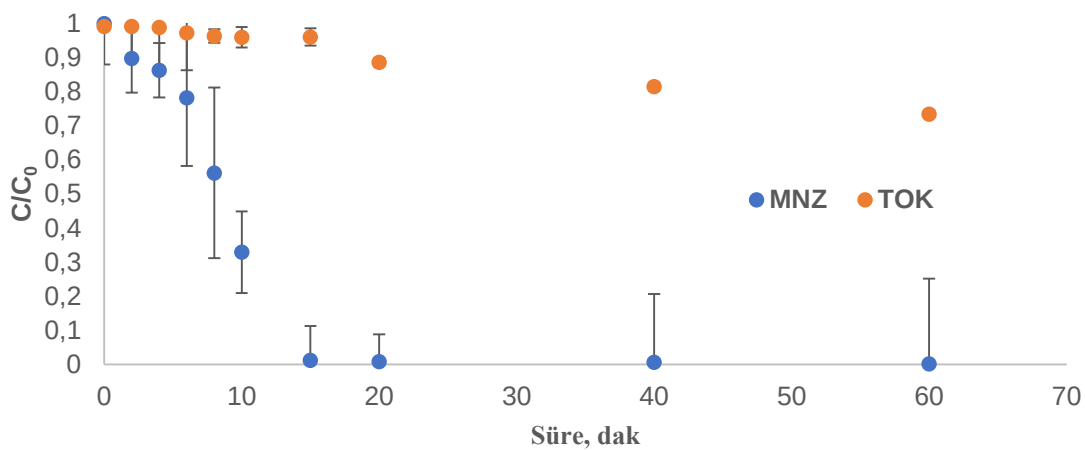
4.2.1. pH'nın etkisi

Sıfır değerlikli demir ile oksidasyon mekanizmasında toplam giderim verimleri pH değerine oldukça bağlıdır. Düşük pH değerlerinde demirin yüksek çözünürlüğünden dolayı Fe⁰, Fe⁺²'e oksitlenir. Çözeltide mevcut Fe⁺² •OH radikallerini oluşturmak için H₂O₂'i parçalar. Bu nedenle düşük pH değerlerinde ZVI yüzeyinde Fenton reaksiyonu meydana gelebilir. Daha yüksek pH değerlerinde demir yüzeyinde oluşan pasif film tabakası sınırlı kütle taşınımına ve dolayısıyla kirlentinin parçalanma hızını engellemektedir. Bir başka yönden Metronidazol ile ZVI reaksiyonlarında ZVI'nin MNZ'i yüksek adsorblama kapasitesine sahip olduğu ve başlangıç pH değerlerinin MNZ adsorpsiyonunda önemli olduğu sonucuna varılmış ve en iyi MNZ adsorpsiyonunun pH: 5 ve 7'de gerçekleştiği tespit edilmiştir [93-95]. Fenton proseslerin pH:3 seviyelerde maksimum oksidantları oluşturması diğer yönden MNZ adsorpsiyonunun farklı pH değerlerinde gerçekleşmesi nedeniyle MNZ giderim mekanizmasının pH'a göre daha detaylı belirlenmesi ihtiyacı da doğmuştur. Bu nedenle çalışmanın ilk aşamasında pH'nın H₂O₂ hem de radikal oluşumuna olan etkisini araştırmak amaçlanmıştır. Aslında literatürdeki birçok çalışmada, demir bazlı heterojen Fenton proseslerinde optimum pH değerinin 3 olduğu belirtilmiştir [61,65,90]. Bu durum dikkate alınarak başlangıç pH değeri 3 olacak şekilde reaksiyon süresince pH kontrollü ve kontrolsüz olarak reaksiyonlar yürütülmüştür. Metronidazolün Fe/Ni bimetal yüzeyine olası sorpsiyonunu ve daha yüksek pH değerlerinde Fenton prosesinin işleyişini araştırmak amacıyla da pH:7'de de deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. MNZ başlangıç

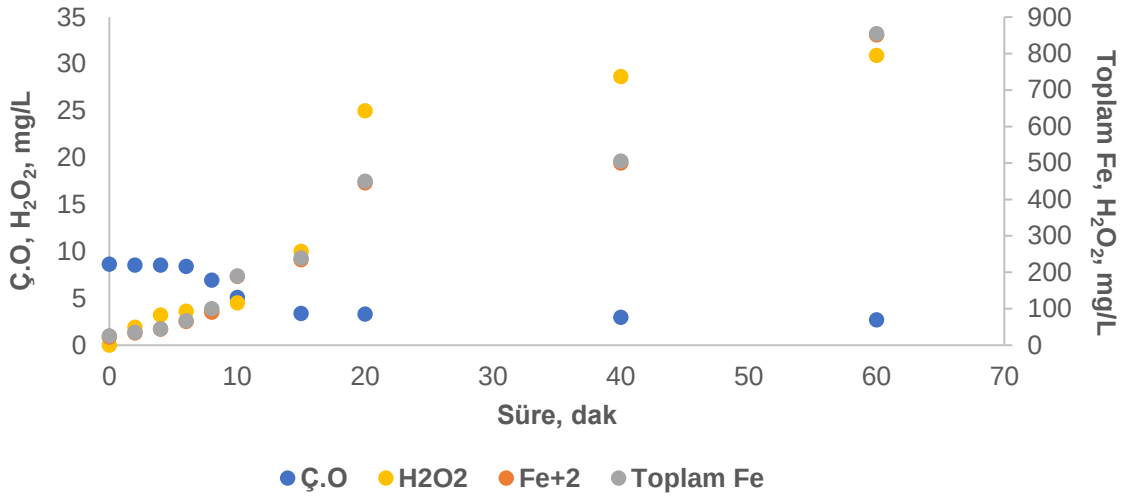
konsantrasyonu 25 mg/L, Fe/Ni bimetale dozajı 1 g/L ve çözünmüş oksijenin doygunluk değerinde reaksiyonlar başlatılmıştır.

İlk deneysel seride kontrollü pH:3’de gerçekleşen MNZ ve TOK giderimleri Şekil 4.13’de gösterilmiştir. MNZ giderimi ilk 15 dakikada gerçekleşirken TOK gideriminde önemli değişiklik meydana gelmemiştir. Reaksiyonun 10. dakikasında MNZ giderim verimi % 68 iken 15.dakikada bu oran % 99,9 olarak belirlenmiştir. Bu nedenle MNZ giderimi için reaksiyon süresinin 15 dak olması yeterli görülmüştür. Başlangıçta TOK konsantrasyonunda önemsiz bir azalma izlenmiş olmasına rağmen reaksiyon sonunda %27 gibi bir giderim verimi sağlanmıştır.

Şekil 4.14’de birincil dikey eksenle Ç.O ve H_2O_2 , ikincil dikey eksenle toplam Fe, Fe^{+2} konsantrasyon değerleri verilmiştir. Bu deneysel seride pH değişimlerine izin verilmeyerek başlangıç pH değeri 3, reaksiyon süresince sabit tutulmuştur. Çözünmüş oksijen konsantrasyonu reaksiyonun ilk 10 dakikasında hızlı bir düşüş sergilemiştir. Başlangıçta 8,65 mg/L olan Ç.O konsantrasyonu 10.dakikada 5,1 mg/L’e ve reaksiyon sonunda 2,68 mg/L’e kadar düşmüştür. Çözünmüş oksijendeki tüketimle birlikte H_2O_2 konsantrasyonunda reaksiyon süresince artış meydana gelmiştir. Reaksiyonun 10.dakikasıdan sonra H_2O_2 konsantrasyonunda belirgin bir artış meydana gelerek reaksiyon sonunda bu değer yaklaşık 31 mg/L olarak tespit edilmiştir. Fenton reaksiyonu gereği toplam Fe, Fe^{+2} ve Fe^{+3} analiz edilmiştir. Fe^{+3} konsantrasyonu çok düşük değerlerde olduğundan dolayı grafikte gösterilmemiştir. Dolayısıyla Fe^{+2} konsantrasyonu ile toplam Fe konsantrasyon değerleri oldukça yakındır. Başlangıçta Fe^{+2} konsantrasyonu 21,5 mg/L iken bu değer MNZ ‘nin tamamen gideriminin sağlandığı 15. dakikada 234 mg/L ve 60.dakikada yaklaşık 851 mg/L’e kadar yükselmiştir.



Şekil 4.13. MNZ ve TOK değişimi. (kontrollü pH:3, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 1 g/L)

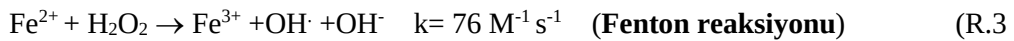


Şekil 4.14. Ç.O, H₂O₂, Fe⁺², toplam Fe konsantrasyon değişimi (kontrollü pH:3, MNZ:25 mg/L, Fe/Ni: 1 g/L)

Fenton reaksiyonunda hem başlangıç hem de reaksiyon sürecinde değişen pH değerinin önemli olduğu vurgulanmıştır. Bu deneysel seride öncelikle Fe⁺²'nin çözünürlüğü reaksiyon süresince giderek artarak reaksiyon sonunda yaklaşık 850 mg/L olarak tespit edilmiştir. 1 g/L olarak ilave edilen Fe/Ni bimetalinin birçoğunun pH:3'de çözündüğü belirlenmiştir. Harada vd. (2016) atıksu arıtımında sıfır değerlikli demir ile oksijen tüketimi ve demir çözünmesi ile bağlantılı •OH radikal oluşumunun araştırıldığı çalışmada 1440 dak sonunda 0,9 mM mikro boyutlu sıfır değerlikli demirin tamamının pH:3'de çözündüğünü ve pasif demir oksit/hidroksit tabakasıyla kaplanmadığını belirlemişlerdir. Benzer şekilde Shimizu vd. (2012) sıfır değerlikli demir tozunun en fazla pH:3'de çözündüğünü, pH:4'de yarısının çözündüğünü geriye kalanın ise çözeltide partikül halinde bulunduğunu bildirmişlerdir. Ortamdaki çözünmüş Fe⁺² miktarı Fenton prosesinin işleyişi açısından önemlidir. Bir diğer yönden 2.10 gereği çok yüksek Fe⁺² konsantrasyonu radikal süpürücü olarak davranabilir bu durum kirleticinin oksidasyonunu engelleyerek ya da geciktirerek giderim verimini azaltır. Aynı zamanda çok fazla çözünme katalizör kaybına neden olmaktadır.



Oksik şartlarda demir korozyonu ile Fe(II) yeniden oluşumu Reaksiyon 1-5 gereği şu şekildedir;



Sıfır değerlikli demir ile Fenton prosesinin yürütülmesinde sağlanan avantajlardan birisi de Fe(II) döngüsünün sağlanmasıdır. Yang vd. (2019); Yamaguchi vd. (2018); Harada vd. (2018); Takayamagi vd. (2017); çalışmalarında Fe(III) konsantrasyonunu çok düşük konsantrasyonlarda tespit etmişler (0'a yakın) ve ölçülen toplam Fe konsantrasyonunun tamamının Fe(II) 'e eşit olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada da Fe(III) analizi gerçekleştirilmiş fakat Fe(III) konsantrasyonunun çok düşük bulunması Fe(II) döngüsünün gerçekleştiğini göstermiştir.

Bu çalışmadaki esas amaçlardan birisi de H₂O₂ 'in yerinde üretimidir. Bu deneysel seride H₂O₂ konsantrasyonu 60 dakikalık reaksiyon sonunda 31 mg/L olarak tespit edilmiştir. Yerinde H₂O₂ üretimini amaçlayan birçok literatürdeki çalışmada H₂O₂ 'in hızlıca Fe⁺² ile reaksiyona girmesinden dolayı ortamdaki H₂O₂ analiz edilememiştir. Fakat radikal süpürücünün ilavesiyle hem H₂O₂ hem de •OH oluşumu takip edilerek kirletici gideriminin ileri oksidasyona bağlı olduğu bildirilmiştir [61,64,65]. Bunun yanı sıra heterojen Fenton prosesinde H₂O₂ konsantrasyonunu belirleyen çalışmalarda mevcuttur. Örneğin Liu vd (2018) Zn-Fe-CNT ile sulfamethoksazol parçalanmasında Fenton-benzeri proseste yerinde H₂O₂ oluşumunu araştırmış ve H₂O₂ konsantrasyonunu reaksiyonun ilk 10 dakikasında pH:1.5 'da 5,26 mg/L ve pH: 7'de 22,2 mg/L olarak belirlemişlerdir. Karim vd (2017) ise farklı pH ve çözünmüş oksijen seviyelerinde nano boyutlu sıfır değerlikli demir ile 17-ethinylestradiol 'ün parçalanmasını incelemiş ve 8 µM olarak H₂O₂'i tespit etmişlerdir.

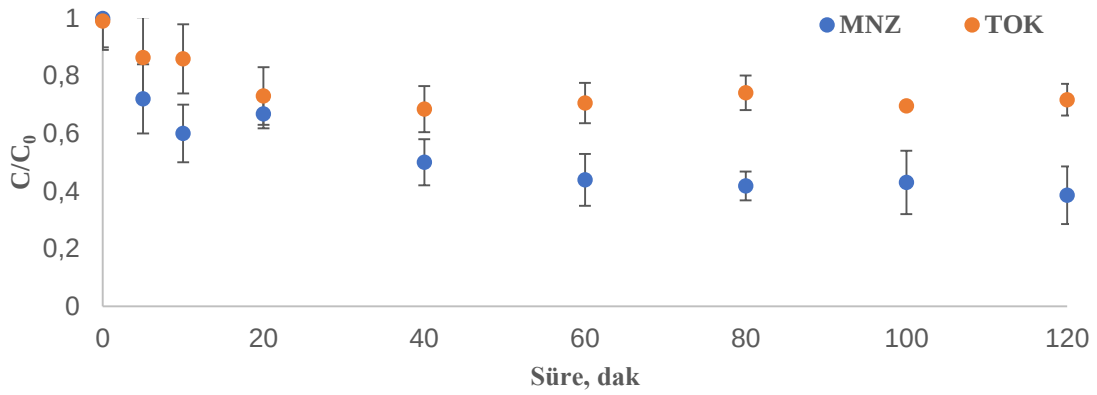
Başlangıçta doyumluk konsantrasyonuna getirilen Ç.O, reaksiyon süresince değişime uğramıştır. Sürekli havalandırma verilmesine rağmen, asidik şartlarda Ç.O'deki bu değişim R.2 ile ilişkilendirilmiştir.



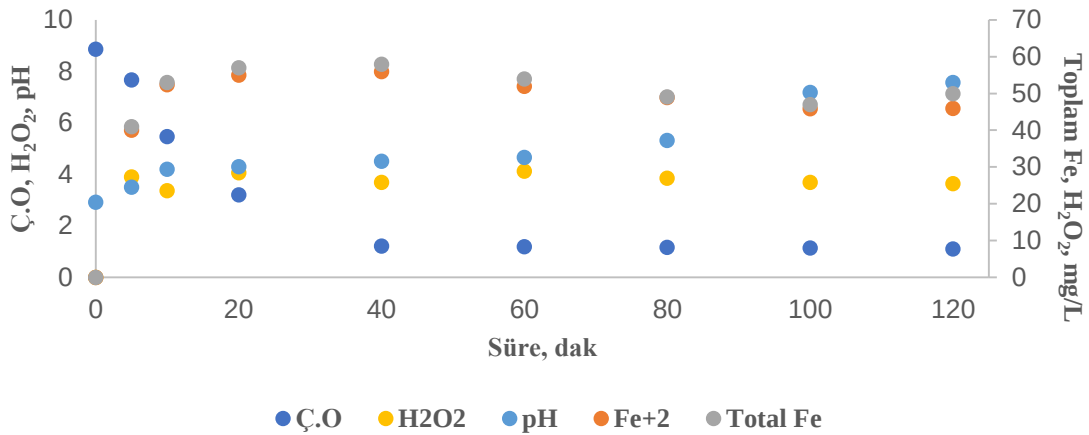
Literatürdeki çalışmalarda Ç.O değişimiyle alakalı farklı sonuçlar sunulmuştur. Huang ve Zhang (2005), ZVI ile nitrat oksidasyonunun araştırıldığı çalışmada sürekli havalandırmanın sağlandığı reaksiyon şartlarında, Ç.O konsantrasyonunun doyumluk konsantrasyonunda olduğunu belirlemişlerdir. Oksijen tüketimi R.2 gereği Fe⁰'in Fe⁺²'e olan oksidasyonu ve H₂O₂ oluşumunda harcanacaktır. Bu deneysel seri sonunda oksijen tüketiminin çözünen Fe⁺² miktarındansa konsantrasyonu ölçülebilen H₂O₂ oluşumuna neden olması açısından daha önemlidir.

Şekil 4.15'de ilk deneysel seri şartlarına benzer olarak reaksiyon yürütülmüş fakat pH reaksiyon süresince kontrol edilmemiştir. MNZ giderimi ilk 10 dakikada %40 iken reaksiyon sonunda %62'e yükselmiştir. TOK giderim verimi de reaksiyon sonunda %30'lara kadar yükselmiştir. Daha düşük tespit edilen MNZ giderim verimlerinden dolayı reaksiyon süresi 120 dakikaya uzatılmıştır. Bu deneysel seride pH kontrol edilmediğinden reaksiyon süresince gerçekleşen pH değişimleri de Şekil 4.16' de gösterilmiştir. Buna göre başlangıçta 3 olan pH değeri

reaksiyon süresince artarak 120.dakikada 7,57'e kadar yükselmiştir. Çözünmüş oksijen konsantrasyonu ilk deneysel seride belirlenen değerlerden daha düşük olarak tespit edilerek, başlangıçta 8,87 mg/L iken bu değer reaksiyon sonunda 1,1 mg/L'e kadar düşmüştür. H₂O₂ konsantrasyonunda olan değişimler incelendiğinde ilk seriye göre daha düşük değerler tespit edilmiştir. İlk 5 dakikada yaklaşık 4 mg/L olarak ölçülen H₂O₂ konsantrasyonu reaksiyon süresince yaklaşık olarak sabit kalmıştır. Benzer bir durum toplam Fe ve Fe⁺² konsantrasyonları için gözlenmiştir. Demirin çözünmesi 40.dakikada 56 mg/L olup kalan reaksiyon süresinde önemli değişimler gözlenmemiştir. Bu durum pH değişikliğiyle alakalı olup Fe⁺²'nin açığa çıkmasının düşük pH değerlerinde sadece oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.15. MNZ ve TOK değişimi. (başlangıç pH:3, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 1 g/L)



Şekil 4.16. Ç.O, H₂O₂, Fe⁺², toplam Fe kons. değişimi (başlangıç pH:3, MNZ:25 mg/L, Fe/Ni:1 g/L)

Bu deneysel seride ilk seriye göre oldukça farklı sonuçlar elde edilmiştir. Hem MNZ ve TOK hem de Ç.O , H_2O_2 , toplam Fe ve Fe^{+2} 'deki değişimler Fenton reaksiyonunda pH'nın önemini ortaya koymuştur. Reaksiyon süresince pH kontrol edilmediğinden pH değişimi kaçınılmaz olmuştur. 2.11 gereği Fe^0 , Ç.O ve su ile redoks reaksiyonu altında OH^- iyonu açığa çıktığından pH değeri giderek arttığı rapor edilmiştir [61].



Başlangıç pH:3 giderek artarak reaksiyon sonunda 7,57'e kadar yükselmiştir. Bu durum birçok değişikliğe neden olmuştur. Giderek artan pH değerleri öncelikli olarak Fe/Ni bimetal yüzeyinin demir oksit/hidroksit tabakasıyla oluşumunu ve neticede Fe^{+2} 'nin çözünmesini, H_2O_2 oluşumunu ve sonuçta radikal oluşumunu da etkileyerek daha düşük MNZ ve TOK giderimlerine neden olmuştur. Yüksek pH değerlerinde demir iyonlarının hidrolizi baskın bir prosestir ki bu durum Fe^0 yüzeyine çökelen demir hidroksitlerin depolanmasına yol açarak bimetal ile kirletici arasındaki daha fazla elektron prosesini engellemektedir. Benzer sonuçlar fenol gideriminin gerçekleştirildiği çalışmada da tespit edilmiştir. Başlangıç pH değerinin 3'den yaklaşık 4'e yükselmesi bile fenol gideriminde %48'lik bir azalmaya neden olmuştur [61]. Bu çalışmada MNZ ve TOK giderimleri incelendiğinde reaksiyonun ilk 40. dakikasında MNZ konsantrasyonunda daha belirgin bir azalma meydana gelmiş ve geri kalan sürede çok fazla bir değişime uğramamıştır. Şekil 4.19 ve Şekil 4.20 birlikte değerlendirildiğinde reaksiyonun 20 ile 40.dakikaları arasında pH değeri ortalama 4,5 olarak ölçülmüş ve pH değerlerinde MNZ giderimi %50'e ve reaksiyon sonunda %62'e ulaşmıştır. Reaksiyon sonunda yaklaşık 7,5 olarak ölçülen pH değerinde %62'lik MNZ gideriminin olması düşük pH'larda gerçekleşen oksidasyona ilaveten yüksek pH'da bimetal yüzeyindeki oksit tabaka üzerine olan bir miktar sorpsiyona dayalı olabilmektedir.

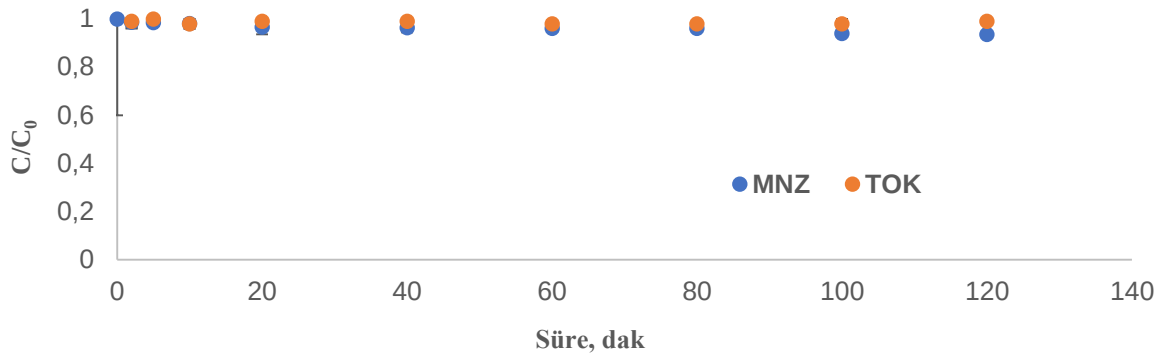
Çözünmüş oksijendeki hızlı bir düşüş yine reaksiyonun ilk 40 dakikasında gerçekleşmiştir. Reaksiyon 2 gereği H_2O_2 oluşumundan dolayı Ç.O tüketimi havalandırma ile oksijen temini ile karşılaştırıldığında daha fazladır. Bir diğer durum $\text{pH} > 4$ şartlarında demir oksidasyonunda harcanan oksijen tüketiminden kaynaklıdır. Feitz vd. (2005) herbisit molinatın gideriminin nano boyutlu ZVI ile olan gideriminde havalandırma ile verilen Ç.O 'nin doygunluk konsantrasyonundan hızlı bir şekilde azaldığı fakat daha sonra tekrardan arttığını belirlemişlerdir. Yang vd (2019) sulfadiazinin üç boyutlu grafen ağlarıyla sarılı nano boyutlu sıfır değerlikli demir ile adsorpsiyon ve parçalanma mekanizmasını farklı pH şartlarında araştırmışlardır. Buna göre pH:3'de reaksiyonun ilk 10 dakikasında Ç.O tükenmiş ve bu durumun daha yüksek $\bullet\text{OH}$ radikal oluşumu ile sulfadiazinin yüksek giderimi ile ilişkilendirmişlerdir.

Tez çalışmasındaki amacımız başlangıç pH değerinin $\bullet\text{OH}$ radikal oluşumuna ve H_2O_2 üretimine ve dolayısıyla da MNZ ve TOK giderimine olan etkilerini araştırmak olduğundan bir

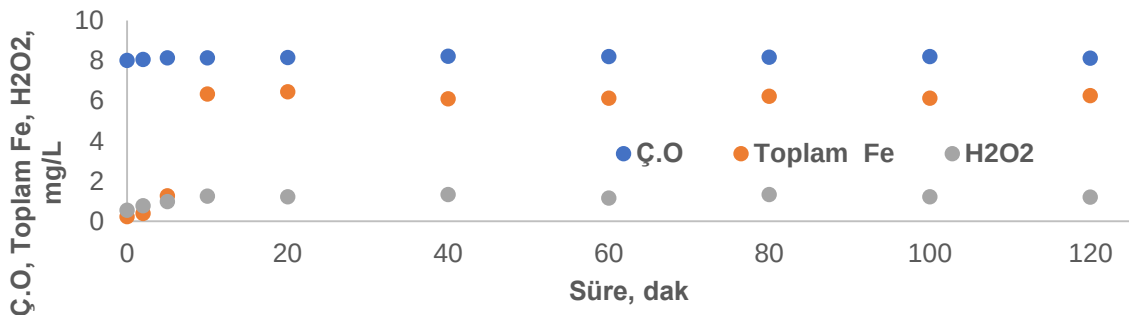
sonraki deneysel seride başlangıç pH değeri 7 olarak ayarlanmış ve reaksiyon süresince sabit tutulmuştur. pH:3’de gerçekleştirdiğimiz gibi kontrollü ve kontrolsüz deneysel seriler oluşturulmamıştır. Çünkü kontrollü pH: 7 şartlarında MNZ ve TOK konsantrasyonlarında önemli azalmalar tespit edilmediğinden kontrolsüz pH:7 ile yapılacak deneysel çalışmalara gerek görülmemiştir.

Şekil 4.17’de MNZ ve TOK giderimleri gösterilmiştir. Buna göre 120 dakikalık reaksiyon süresince MNZ ve TOK giderimi neredeyse gerçekleşmemiştir. Bu reaksiyon şartlarındaki Ç.O , H_2O_2 , toplam Fe ve Fe^{+2} konsantrasyon değerleri ise Şekil 4.18’de gösterilmiştir.

Kontrollü pH:7 şartlarında Ç.O konsantrasyonunda herhangi bir değişiklik gerçekleşmemiştir. Başlangıçtaki Ç.O konsantrasyonu 8 mg/L iken 120 dakikalık reaksiyon sonunda da yaklaşık 8,1 mg/L’dir. Bu pH değerinde Fe^{+2} tespit edilmemiş ve toplam Fe miktarı ise ortalama 6 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu nedenle çözelti ortamına eklenen 1 g/L Fe/Ni ‘in neredeyse tamamı partikül halinde bulunmuştur. Reaksiyon süresince H_2O_2 konsantrasyonu ise yaklaşık 1 mg/L olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.17. MNZ ve TOK değişimi. (kontrollü pH:7, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 1 g/L)



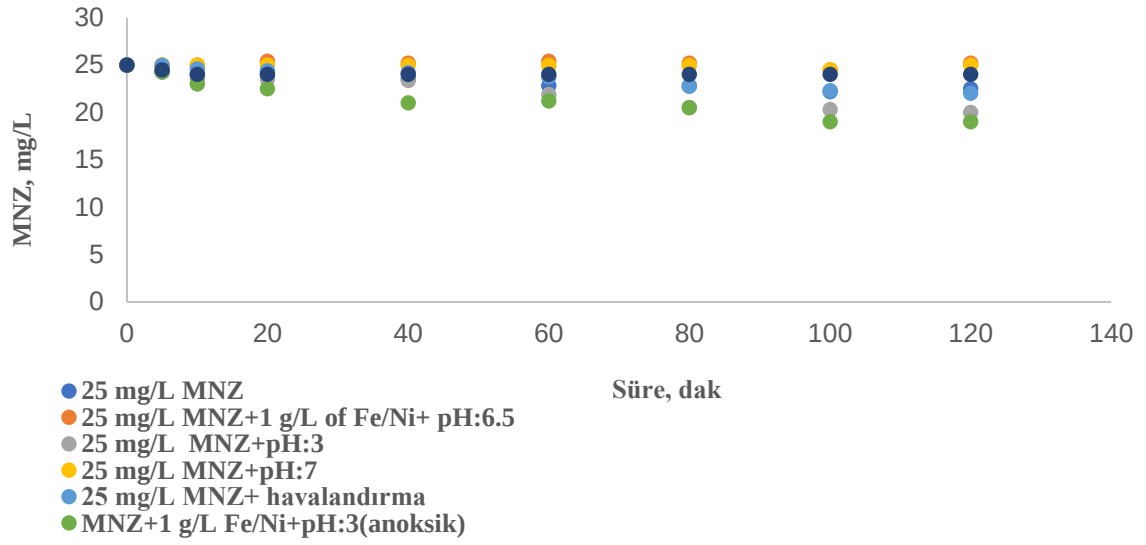
Şekil 4.18. Ç.O , H_2O_2 , Fe^{+2} , toplam Fe kons. değişimi (kontrollü pH:7, MNZ:25 mg/L, Fe/Ni: 1 g/L)

Şekil 4.17 ile Şekil 4.18 birlikte değerlendirildiğinde pH:7 şartlarının heterojen Fenton prosesi için uygun olmadığını ve reaksiyonun başlamadığını göstermektedir. Literatür verilerine göre de aslında yüksek pH değerleri radikal oluşumu için de uygun pH şartları değildir. Çünkü alkali şartlar hem Fe^{+2} 'nin açığa çıkmasını engeller hem de alkali çözelti ortamında Fe^{+2} OH^- iyonu ile reaksiyona girerek $Fe(OH)_2$ oluşmasını desteklemektedir (Lin vd.2018). Yang vd (2019) çözelti pH değerinin 3'den 7'e çıkarılmasının sulfadiazinin gideriminin de ilk 120 dakikada %81'den %12'e kadar düştüğünü tespit etmişlerdir. Bu sonuçlara benzer olarak çalışmamızda beklenen sonuçlar gözlenmiştir fakat yine de MNZ gideriminde Fe/Ni bimetal yüzeyine adsorpsiyon ile giderimin olabileceği öngörüsüyle pH:7'de çalışmalar gerçekleştirilirken istenilen MNZ ve TOK giderimi elde edilmemiştir. Yaklaşık %7'lik bir giderimin havalandırma etkisiyle gerçekleşmiş olduğu düşünülmüştür. Çalışmada aynı zamanda başlangıç MNZ konsantrasyonundaki değişimler farklı kontrol gruplarında da izlenmiştir.

Hem kontrollü hem de kontrolsüz başlangıç pH:3 ile gerçekleştirilen deneysel serilerde MNZ ve TOK giderimlerinin Heterojen Fenton prosesi ile ileri oksidasyona dayalı olarak gerçekleşip gerçekleşmediği hem kontrol gruplarıyla hem de radikal süpürücü ilave ederek MNZ konsantrasyonları analiz edilmiştir. Bu kontrol grupları ve gerçekleştirme amaçları şu şekildedir;

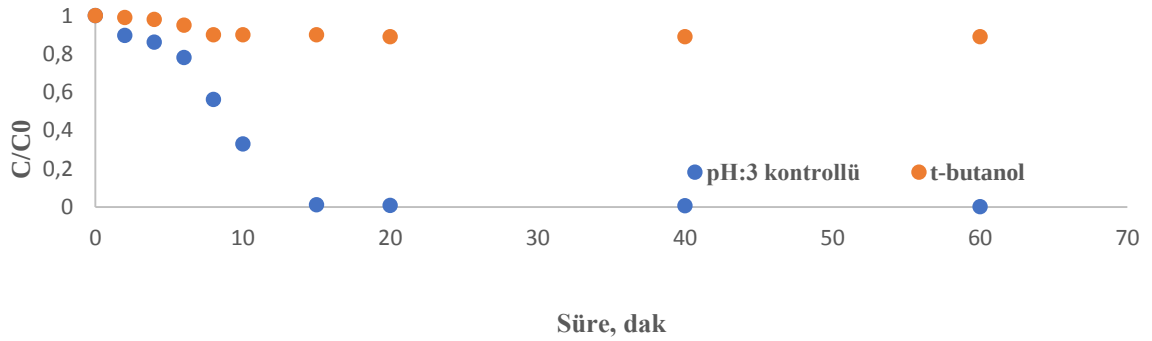
- MNZ+deiyonize su; cam malzeme duvarına olan olası sorpsiyonu
- MNZ+deiyonize su+bimetal; (pH:3, pH:7 ve çözeltinin doğal pH (6,5) değerinde) bimetal yüzeyine olan olası sorpsiyonu
- MNZ+pH:3 ve pH:7; pH değişikliği ile muhtemel değişiklikleri
- MNZ+deiyonize su+oksijen; oksijenle olan oksidasyonu gözlemlemek.

Reaksiyon şartlarına göre MNZ'deki değişimler Şekil 4.19'de verilmiştir. Buna göre başlangıç MNZ konsantrasyonundaki azalmaya göre en fazla değişimin (yaklaşık %20'lik bir azalma) pH:3'de anoksik şartlarda 1 g/L Fe/Ni mevcudiyetinde ve Fe/Ni bimetalinin olmadığı yine pH:3 şartlarında olduğu belirlenmiştir. Bir diğer yönden sadece MNZ ve Fe/Ni dozajının 1 g/L olduğu çözeltinin doğal pH değerinde (pH:6,5) ve pH:7 'de gerçekleştirilen kontrol grubunda MNZ konsantrasyonunda azalma görülmemesi adsorpsiyona dayalı bir giderimi de düşündürmemiştir.



Şekil 4.19. Farklı kontrol gruplarında MNZ konsantrasyon değişimi.

•OH radikal oluşumunun takibi reaksiyon sonunda 200 mM tert-butanol ilave edilerek MNZ giderimi ile gözlenmiştir. Tert-butanol; yüzeyde adsorblanmış •OH ve serbest •OH süpürücü rolüne sahiptir. Kontrollü pH:3 şartlarında önemli MNZ azalmaları dikkate alındığından radikal süpürücüsünün etkisi sadece bu deneysel şartlarda araştırılmıştır. Şekil 4.20’de görüldüğü gibi tert-butanol ilavesi MNZ gideriminde önemli bir değişikliğe neden olmamıştır. Kontrol grubundaki sonuçlarla birlikte kontrollü pH:3 ‘de gerçekleştirilen MNZ gideriminin Fe/Ni destekli heterojen Fenton prosesi ile gerçekleştiği düşünülmüştür.



Şekil 4.20. MNZ konsantrasyonundaki değişim (kontrollü pH:3 şartlarında ve t-butanol mevcudiyetinde).

Benzer sonuçlar literatürdeki çalışmalarda da elde edilmiştir. Bae vd (2013) t-butanol ilavesinin diklofenak parçalanmasını engellediğini ve pirit ile Fenton sisteminde •OH radikaliyle oksidasyon ile parçalandığını bildirmişlerdir. T-butanol: diklofenak molar konsantrasyon oranı olarak 10/1, 50/1 ve 100/1 de çalışılmış ve 100 kat fazla olan t-butanolun diklofenak giderimini

tamamıyla durdurmadığı sonucuna varmışlardır. Yang vd (2019) de 50 mM n-butanol ilavesinin sülfadizain giderimini engellediğini bildirmişlerdir.

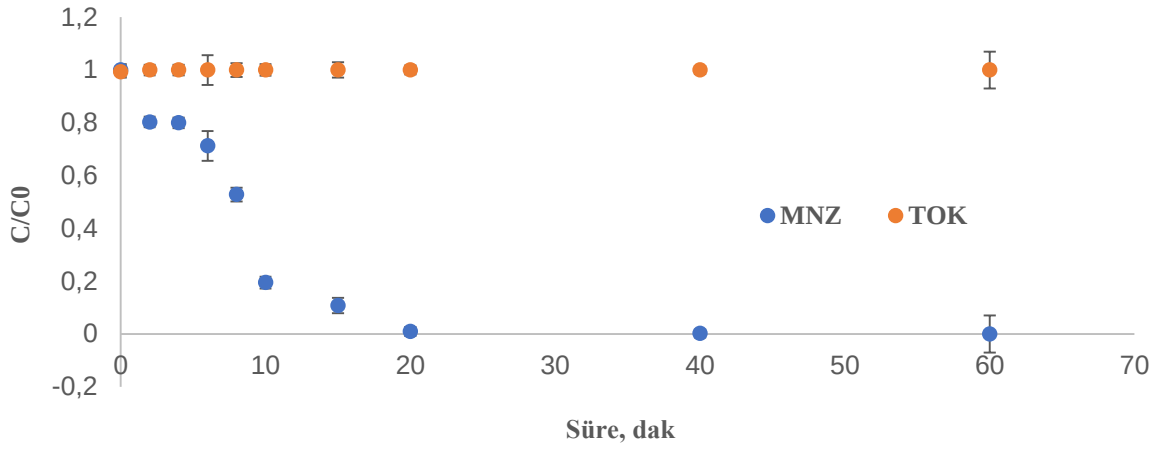
pH:7 'de gerçekleşen deney serilerinde Fe (IV) gibi oksidantın oluşumu da dikkate alınarak bütün radikallerin süpürücüsü olarak 200 mM metanol ilave edilmiş ve metanolün oksidasyon ürünü olan formaldehit 350 nm'de HPLC (Shimadzu) ile analiz edilmiştir fakat formaldehit oluşumu gözlenmemiştir. Bu nedenle pH:7'de herhangi bir radikal türleri ile gerçekleşen bir oksidasyonun olmadığı sonucuna bir kez daha varılmıştır.

MNZ giderim mekanizmasını daha iyi aydınlatmak için iki farklı TOK değeri belirlenmiştir. Birincisi, reaksiyon süresi boyunca çözelti ortamından alınan örneklerdeki TOK değeridir ki bu değerler MNZ giderimlerinin gösterildiği şekillerle birlikte verilmiştir. İkincisi reaksiyon sonunda çökelen veya çözünmeyen bimetal partikülü filtre ettikten sonra 3 st süre ile 30 °C'de kurutma ve 9,4 mM H₂SO₄ ile muamele etme aşamasından sonra asidik çözeltide kalan TOK konsantrasyonu araştırılmış fakat ölçülebilen bir TOK değerleri elde edilememiştir. Bu nedenle MNZ ana molekülünün oksidasyona uğradığı fakat ara ürünlerinin de bimetal partikülü tarafından sorplanmadığı sonucuna varılmıştır.

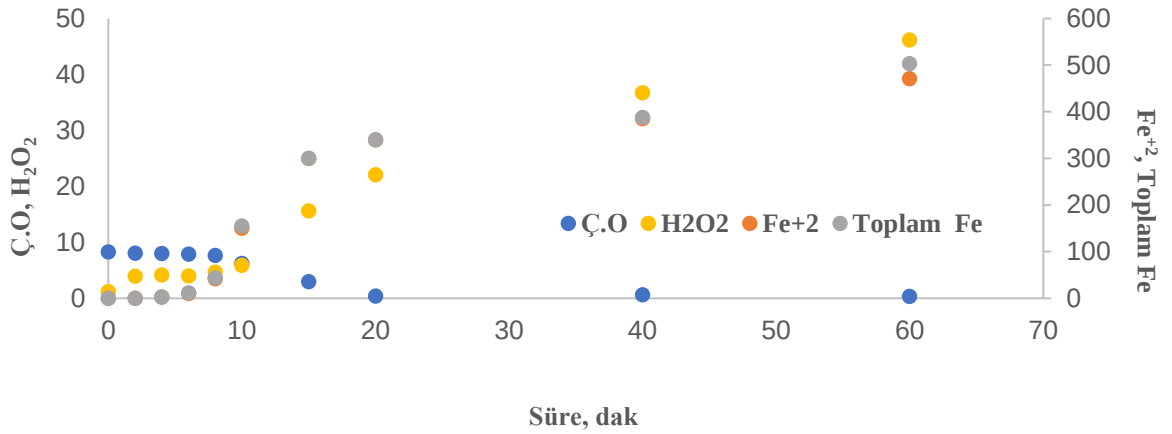
4.2.2. Fe/Ni Bimetal Dozajının Etkisi

Fenton proseslerinin performansını etkileyen önemli faktörlerden biri de demir ve demir bazlı ajanların dozajıdır. Bir önceki deneysel serilerde Fe/Ni dozajı 1 g/L olarak çözelti ortamına eklenmişti. Bu seriye ait veriler 4.2.1 başlığı altında verildiği için bu kısımda tekrardan verilmemiştir. Buna ilaveten kontrollü pH:3 şartlarında özellikle MNZ giderimi daha yüksek olduğu için optimum bimetal dozajı sadece pH:3 'de araştırılmıştır.

Bu deneysel serilerde Fe/Ni dozajı 1,5 ve 2 g/L olacak şekilde reaksiyonlar yürütülmüştür. Başlangıç Fe/Ni dozajının 1,5 g/L, kontrollü pH:3 ve başlangıç MNZ konsantrasyonunun 25 mg/L olduğu deneysel şartlarda tespit edilen MNZ ve TOK değişimleri Şekil 4.21'da verilmiştir. MNZ konsantrasyonunda ilk 10 dakikada önemli azalmalar gözlenirken 20.dakikadan sonra %99,9 oranında MNZ giderimi gözlenmiştir. Buna karşılık TOK değerlerinde herhangi bir değişiklik belirlenmemiştir. Bu deneysel şartlara ait Ç.O, H₂O₂, toplam Fe ve Fe⁺² konsantrasyon değerleri ise Şekil 4.22'de sunulmuştur. Buna göre çözünmüş oksijen konsantrasyonu 8,3 mg/L'den 60 dak sonunda 0,33 mg/L ' kadar düşerek ilk 20 dakikada çözünmüş oksijenin tükendiği gözlenmiştir. Buna karşılık H₂O₂ konsantrasyonu giderek artarak maksimum 46 mg/L olarak tespit edilmiştir. Diğer deneysel serilerde de gözleendiği gibi toplam Fe ile Fe⁺² konsantrasyonları birbirine yakındır ve reaksiyon sonunda Fe⁺² 470 mg/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.21. MNZ ve TOK değişimi. (kontrollü pH:3, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 1,5 g/L)



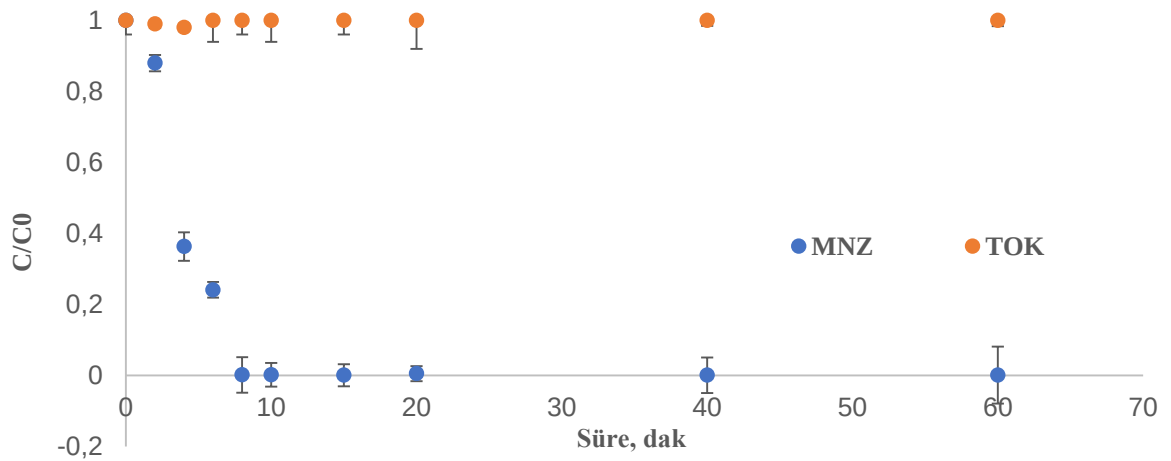
Şekil 4.22. Ç.O, H₂O₂, Fe²⁺, toplam Fe kons. değişimi (kontrollü pH:3, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 1,5 g/L)

pH:3 kontrollü şartlarda Fe/Ni dozajının 1 g/L olduğu şartlarla kıyaslandığında 1,5 g/L Fe/Ni dozajı daha yüksek H₂O₂ oluşumuna neden olmuştur. Bu durumla birlikte MNZ giderimi benzer reaksiyon süresinde (20 dak) tamamlanmıştır. Fakat TOK gideriminde tam tersi bir durum gözlenmiş ve TOK konsantrasyonunda herhangi bir azalma kaydedilememiştir.

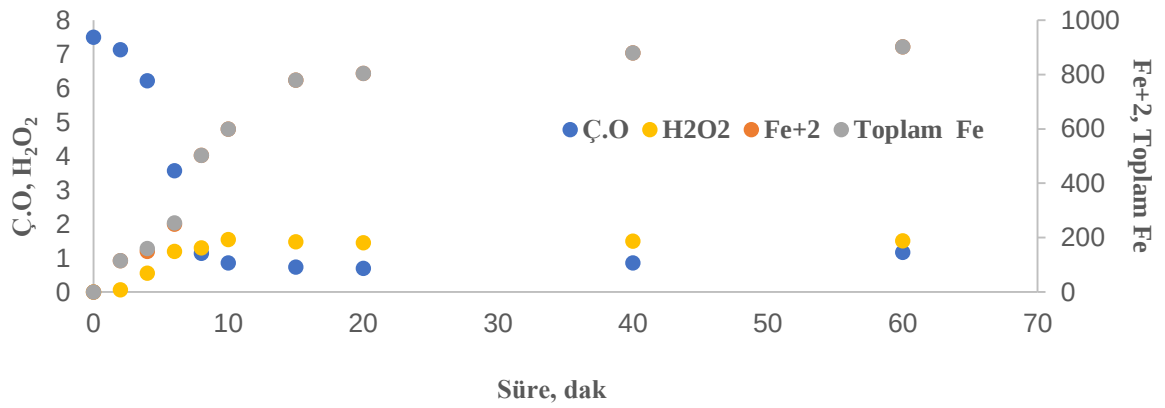
Bu şartlara benzer şekilde sadece Fe/Ni dozajının 2 g/L olduğu deneysel sürece ait analiz sonuçları Şekil 4.23'deki gibidir. Fe/Ni dozajının 1,5 g/L olduğu şartlarla elde edilen sonuçlarla kıyaslandığında MNZ gideriminde daha hızlı bir azalma gözlenmiştir. Reaksiyonun ilk 10 dakikasında %80'lik MNZ giderim verimi gözlenirken TOK konsantrasyonunda yine bir değişiklik meydana gelmemiştir.

Şekil 4.24 incelendiğinde aynı şartlarda Ç.O ilk 20 dakikada tükenirken daha düşük H_2O_2 konsantrasyonları tespit edilmiştir. Başlangıç Fe/Ni dozajının artmasından dolayı çözelti ortamında reaksiyon süresince daha yüksek toplam Fe ve Fe^{+2} konsantrasyon değerleri elde edilmiştir. Reaksiyon sonunda tespit edilen Fe^{+2} konsantrasyonu yaklaşık 900 mg/L olarak belirlenmiştir.

Aynı reaksiyon süreleri içerisinde hem MNZ hem de TOK konsantrasyonları dikkate alındığında 1 g/L Fe/Ni dozajının yeterli olduğu sonucuna varılmış ve bir sonraki deneysel seride 1 g/L optimum dozaj olarak kullanılmıştır.



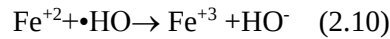
Şekil 4.23. MNZ ve TOK değişimi (kontrollü pH:3, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 2 g/L).



Şekil 4.24. Ç.O, H_2O_2 , Fe^{+2} , Toplam Fe kons. değişimi (kontrollü pH:3, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 2 g/L).

Segura vd (2013) sıfır değerlikli demir ile ilaç endüstrisi atıksularının gideriminin gerçekleştirildiği çalışmada farklı ZVI konsantrasyonlarını (0,6, 1,2 ve 2,4 g/L) denemişlerdir. Artan ZVI dozajının hidroksil radikal oluşum hızını arttırdığını fakat kirletici giderim performansını azalttığını tespit etmişlerdir.

Aşırı ZVI dozajı reaktif olmayan oksijen türleri ile hidrojen peroksitin parçalandığını ve aşırı Fe (II) miktarının hidroksil radikale süpürücü etkisinin olduğunu belirtmişlerdir (2.10). Bu nedenle optimum katalizör dozajını belirlemek kirletici giderimi açısından önemlidir.



Benzer sonuçlar Deng vd (2018) tarafından da bildirilmiştir. Çalışmada farklı dozajlar nano boyutlu sıfır değerlikli kompozit sulfamethazin giderimine olan etkisi araştırılmış ve 2 g/L kompozit malzeme dozajının daha yüksek $\bullet\text{OH}$ radikal oluşumuna neden olsa da $\bullet\text{OH}$ radikalinin $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ ile elimine olabileme olasılığının daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmada en iyi sulfamethazin gideriminin 1,2 g/L katalizör dozajında sağlandığı tespit edilmiştir. Yine benzer şekilde Xie vd (2017); nikel destekli demir oksit katalizörü ile DDT'nin parçalanma çalışmasında aşırı miktardaki katalizörün parçalanma hızında daha fazla bir etki sağlamadığını ve oluşan aşırı Fe^{+3} 'ün H_2O_2 ile reaksiyona girerek daha az oksitleme kapasitesine sahip hidroperoksil radikalinin ($\bullet\text{HO}_2$) oluşabileceğini ve bu durumun katalitik aktiviteyi azaltabileceğini bildirmişlerdir.

4.2.3. Başlangıç MNZ Konsantrasyonunun Etkisi

Başlangıç kirletici konsantrasyonu Fenton proses performansını etkileyen faktörlerden birisidir. Çünkü heterojen Fenton reaksiyonu katalizör yüzeyi ile çözelti arasındaki sınır tabakasında olduğu genel olarak bilinir ki katalizör aktif alanlarına hedeflenen kirleticinin ve H_2O_2 'in adsorpsiyonunu, H_2O_2 parçalanması ile oluşan $\bullet\text{OH}$ radikalleriyle adsorblanmış moleküllerin reaksiyonunu ve katalizörün aktif alanlarından ürünlerin desorpsiyonu oluşmaktadır [100].

Çalışmada öncelikli olarak seçilen en düşük MNZ konsantrasyonunda (25 mg/L) deneysel seriler gerçekleştirilmiştir. Bu seriye ait sonuçlar bir önceki bölümde verilmiştir. Bu seride bir önceki sonuçlar dikkate alınarak kontrollü pH:3, Fe/Ni: 1 g/L ve MNZ: 50 ve 75 mg/L olmak üzere reaksiyonlar başlatılmıştır. Şekil 4.25, MNZ:25, 50 ve 75 mg/L için yürütülen deneyler serileri sonuçlarına göre MNZ ve TOK giderimlerini göstermektedir.

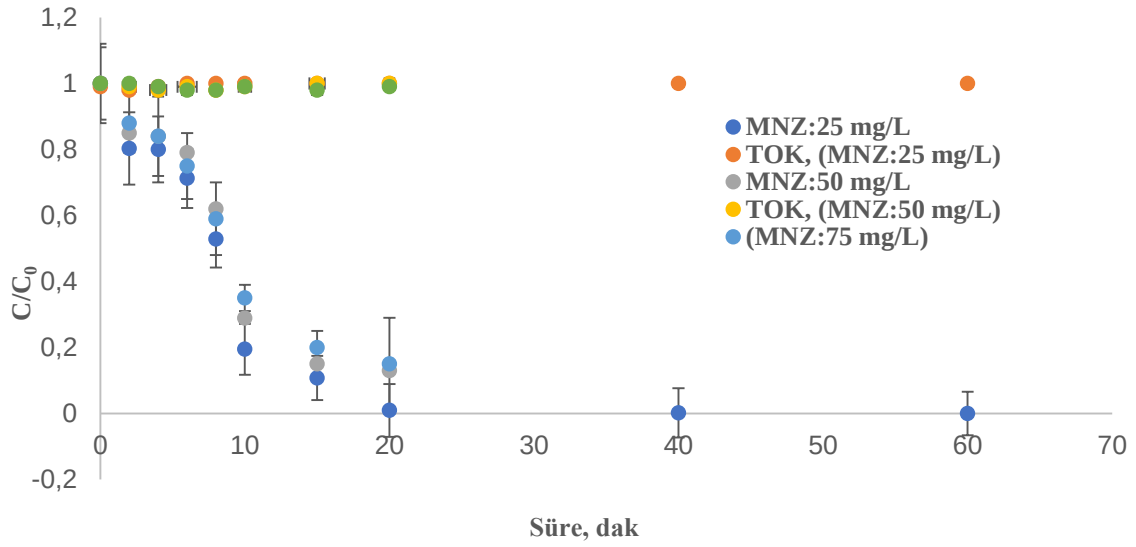
İlk seride (başlangıç konsantrasyonunun MNZ: 25 mg/L) reaksiyon süresi 60 dakika sürdürülmüş fakat MNZ'nin tamamı ilk 20 dakikada giderilmiştir. MNZ: 50 ve 75 mg/L olduğu serilerde de ilk 20 dakikada tamamı giderilmiştir. Bu nedenle Şekil 4.25'de ilk 20 dakikada elde edilen sonuçlar verilmiştir. MNZ konsantrasyonu arttığında MNZ gideriminde çok büyük

farklılıklar izlenmemiş ve sadece aynı reaksiyon sürelerinde MNZ konsantrasyonunun artışıyla daha düşük giderim verimleri tespit edilmiştir. Örneğin; reaksiyonun 10.dakikasında MNZ giderim verimi; 25, 50 ve 75 mg/L başlangıç konsantrasyonları için sırasıyla yaklaşık %81, %71 ve %65 olarak hesaplanmıştır. MNZ konsantrasyonunun artması TOK gideriminde bir azalmaya neden olmuştur. MNZ: 25 mg/L iken reaksiyon sonunda %27 bir giderim verimi elde edilirken her iki konsantrasyonda (MNZ: 50 ve 75 mg/L) TOK giderimi izlenmemiştir.

Bu seride aynı zamanda Ç.O , H_2O_2 , toplam demir ve Fe^{+2} konsantrasyonundaki değişimler izlenmiş fakat ilk seride yani MNZ: 25 mg/L için elde edilen bu parametrelerin sonuçlarına benzer sonuçlar elde edildiğinden (Şekil 4.15) tekrardan grafikte gösterilmemiştir.

Xu vd. (2011) dışardan H_2O_2 'i ilave ederek Fenton prosesi ile 4-klor-metil fenol (CMP) gideriminde nano boyutlu sıfır değerlikli demir kullanmışlardır. Çalışmada 4-klor-metil fenol gideriminde pH, katalizör ve H_2O_2 dozajı ile birlikte başlangıç 4-klor-metil fenol konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Tamamıyla CMP giderimi için gerekli olan reaksiyon süresinin başlangıç CMP konsantrasyonunun artışı ile uzadığını tespit etmişlerdir. Bu durumu daha fazla CMP'nin katalizör yüzeyinde adsorblanabileceğini ve katalizör yüzeyine bu şekilde işgal ederek ve sonuçta H_2O_2 ile olabilecek reaksiyonu etkileyerek yüzeyde daha az radikal oluşumu ile ilişkilendirmişlerdir. Bir diğer çalışmada ise sulfatmethoksazol giderimi veriminin başlangıç sulfatmethoksazol konsantrasyonunu artışı ile azaldığı belirlenmiştir. Başlangıç sulfatmethoksazol konsantrasyonu 25, 50 ve 75 mg/L iken reaksiyonun ilk 10 dakikasındaki sulfatmethoksazol giderim verimleri sırasıyla %100, 85 ve 65 olarak tespit edilmiştir [96].

Sun vd. (2019) Fe/Cu bimetalliği ile heterojen Fenton reaksiyonunda nitorbenzenin oksidatif gideriminde başlangıç nitrobenzen konsantrasyon etkisini araştırmışlardır. Çalışmada, nitrobenzen konsantrasyonu arttıkça katalizör yüzeyi için nitrobenzen ve H_2O_2 ile rekabetli adsorpsiyonun oluştuğunu ve bu durumun nitrobenzen gideriminde azalmaya neden olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.25. Farklı başlangıç MNZ kons. MNZ ve TOK değişimi (kontrollü pH:3, Fe/Ni: 1 g/L).

4.3. NaCl'li Ortamda MNZ, TOK, Ç.O , H_2O_2 , Fe^{+2} , Toplam Fe Konsantrasyon Değişimi

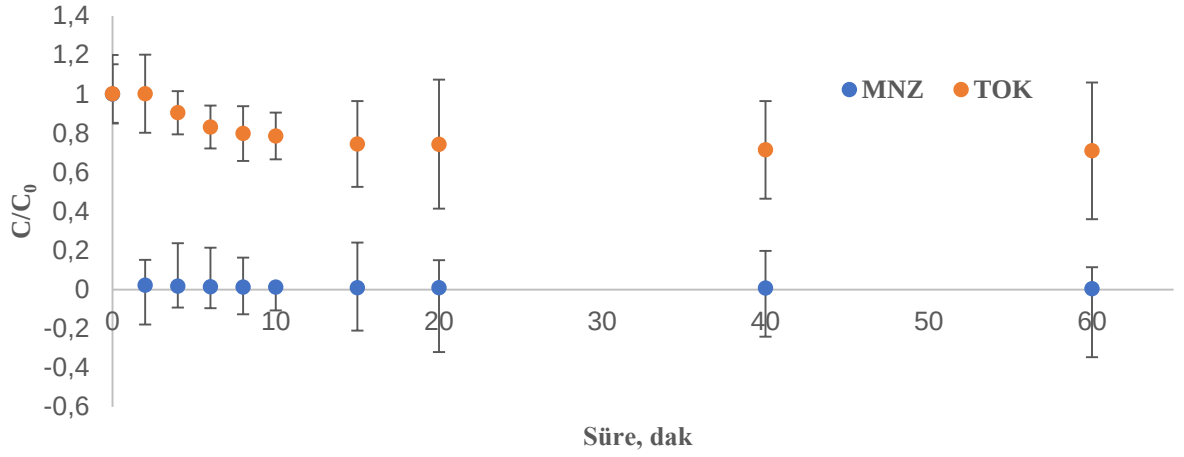
4.3.1. pH'nın Etkisi

Çalışmamızdaki bir diğer amaç klorür iyonu mevcudiyetinin ve iyonik kuvvetin Fenton prosesine olan etkisinin incelenmesidir. Bu nedenle klorürsüz ortamda gerçekleştirilen deneysel serilerine benzer şekilde reaksiyonu etkileyen parametreler sırasıyla araştırılmıştır.

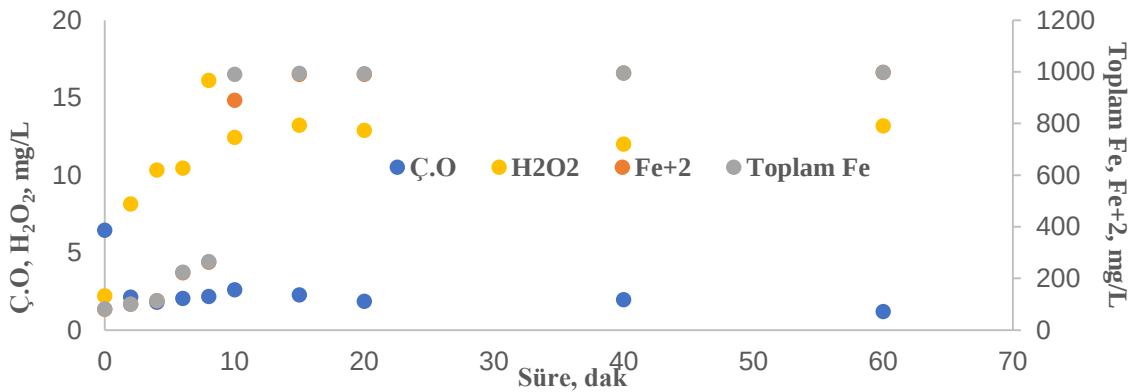
İlk deneysel çalışmada pH'nın etkisi; MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 1 g/L ve NaCl: 0,5 M olan reaksiyon şartlarında kontrollü pH: 3 ve 7 için araştırılmıştır. pH: 3 'de elde edilen MNZ ve TOK giderimleri Şekil 4.26'de gösterilmektedir. 0,5 M NaCl ortamda MNZ ölçülemedi. Fakat TOK gideriminde reaksiyonun ilk 15 dakikasında yaklaşık %25 bir giderim verimi ve reaksiyon sonunda ise %30'luk bir giderim verimi sağlanmıştır. Bu sonuçlar dikkate alındığında MNZ ana molekülünün yüksek NaCl konsantrasyonunda stabil olarak kalmadığı fakat ara ürünlere dönüştüğü düşünülmüştür. Bir diğer durum klorür iyonları fenton prosesinde $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ ile Cl^- kompleks oluşturabilmektedir ya da klorür radikalleri ve organik madde mevcutsa organik radikaller oluşabilmektedir [73]. Ç.O , H_2O_2 , Fe^{+2} , toplam Fe konsantrasyon değişimleri ise Şekil 4.27'de verilmiştir. Ç.O 'deki azalma aynı şartlarda fakat klorürsüz ortamda gerçekleştirilen deney serilerinden elde edilen sonuçlara benzerdir. NaCl mevcudiyetinde çözelti reaksiyon öncesi sürekli havalandırmaya tabi tutulmasına rağmen maksimum 6,44 mg/L Ç.O sağlanmıştır. Ç.O konsantrasyon değeri giderek azalarak 1,19 mg/L'e kadar düşmüştür. NaCl'süz ortamla kıyaslandığında bir diğer farklı durum Fe^{+2} ve toplam Fe konsantrasyonundaki değişimdir. İlave

edilen 1 g/L Fe/Ni'in tamamına yakını çözünmüş ve Fe^{+2} şeklinde olup reaksiyon sonunda Fe^{+2} 998 mg/L olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla NaCl mevcudiyeti Fe^{+2} 'nin açığa çıkmasını artırmıştır. H_2O_2 konsantrasyonu ise 8 ile 13 mg/L arasında değişmiştir.

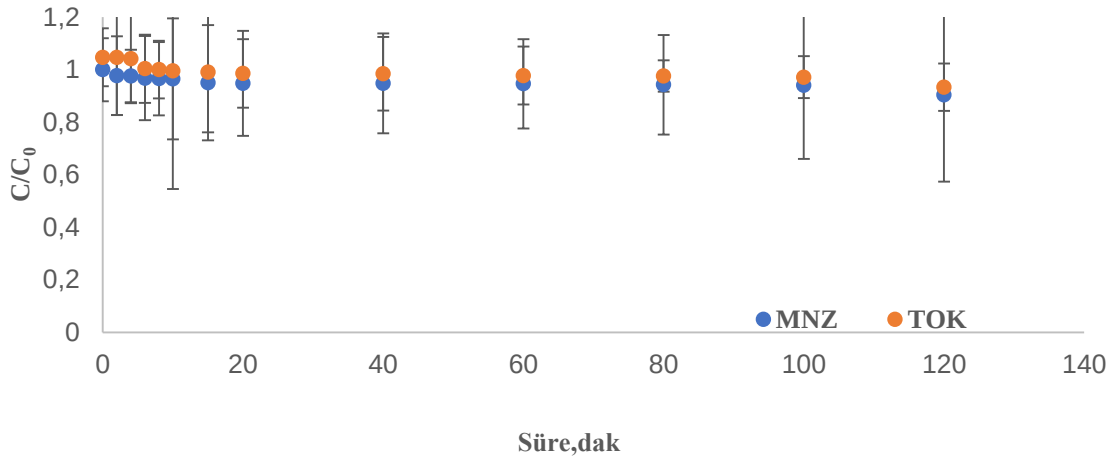
Şekil 4.28, NaCl mevcudiyetinde pH:7 'de yürütülen reaksiyonda elde edilen MNZ ve TOK giderimlerini göstermektedir. pH: 3 ile elde edilen sonuçlar ile kıyaslandığında tam tersi bir durum gözlenmiştir. Buna göre MNZ ve TOK konsantrasyonunda sadece %10'luk bir azalma meydana gelmiştir. Bu sonuçlar ortamdaki NaCl mevcudiyetinden ziyade Fe/Ni bimetali ile heterojen Fenton prosesinin yürütülmesinde pH: 7 şartından olumsuz yönde etkilendiğini göstermektedir. Bu deneysel seriye ait Ç.O , H_2O_2 , Fe^{+2} ve toplam Fe konsantrasyon değişimi Şekil 4.29'deki gibidir. Buna göre Fe^{+2} ve H_2O_2 tespit edilememiş ve Ç.O konsantrasyonunda önemli bir değişim gözlenmemiştir.



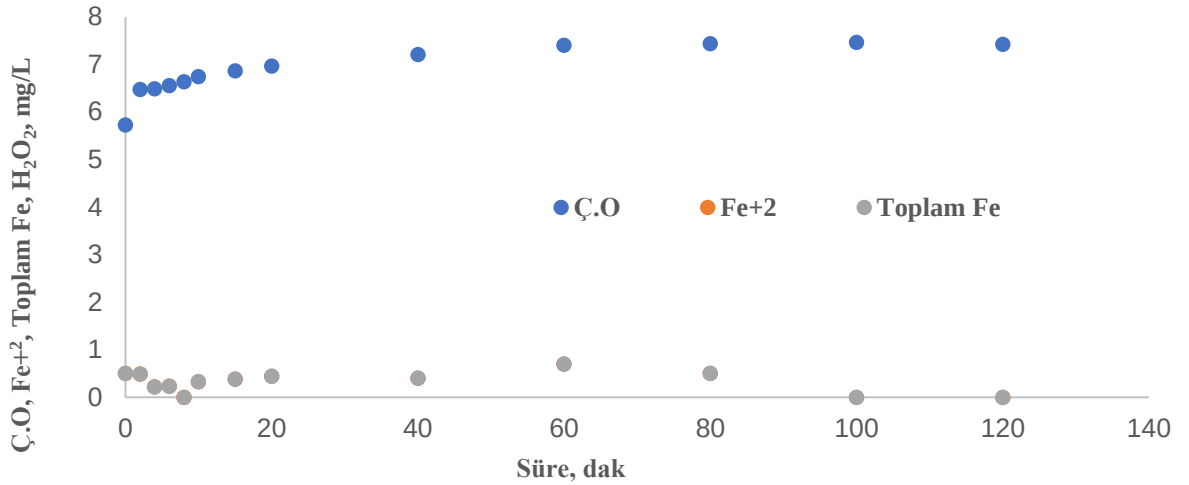
Şekil 4.26. MNZ ve TOK değişimi. (kontrollü pH:3, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 1 g/L, NaCl: 0,5 M)



Şekil 4.27. Ç.O , H_2O_2 , Fe^{+2} , toplam Fe konsantrasyon değişimi (kontrollü pH:3, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 1 g/L, NaCl: 0,5 M).



Şekil 4.28. MNZ ve TOK değişimi. (kontrollü pH:7, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 1 g/L, NaCl: 0,5 M)



Şekil 4.29. Ç.O, H_2O_2 , Fe^{+2} , toplam Fe konsantrasyon değişimi (kontrollü pH:7, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 1 g/L, NaCl: 0,5 M).

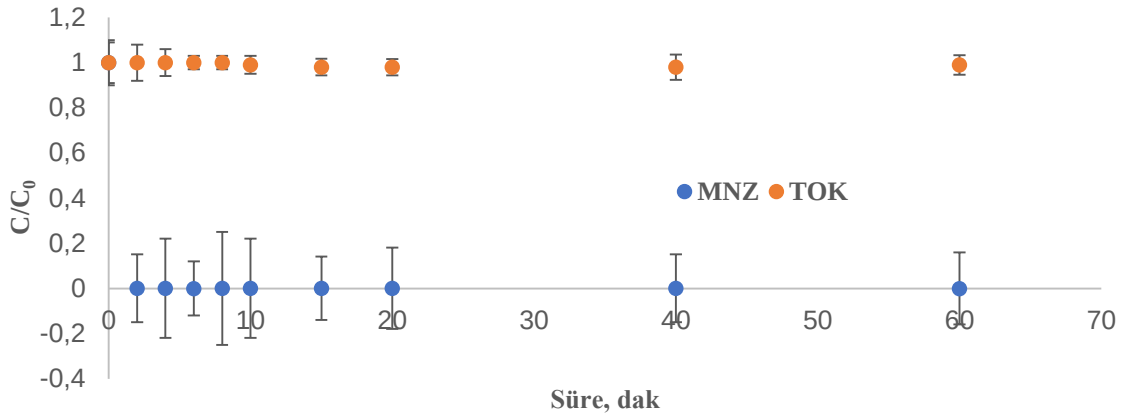
4.3.2. Fe/Ni Bimetal Dozajının Etkisi

0,5 M konsantrasyonunda NaCl ortamda yürütülen ilk deneysel serilerde pH:3 şartlarında özellikle MNZ konsantrasyonunun ölçülememesinden dolayı 1 g/L olan Fe/Ni dozajının azaltılmasına karar verilmiştir. Bir önceki şartlara benzer olarak sadece Fe/Ni: 0,75, 0,25, 0,1 g/L olduğu durumda elde edilen MNZ ve TOK giderimleri Şekil 4.30,4.32 ve 4.34'de verilmiştir. Her üç Fe/Ni dozajında da yine MNZ konsantrasyonu ölçülememiştir ve TOK giderimi gerçekleşmemiştir.

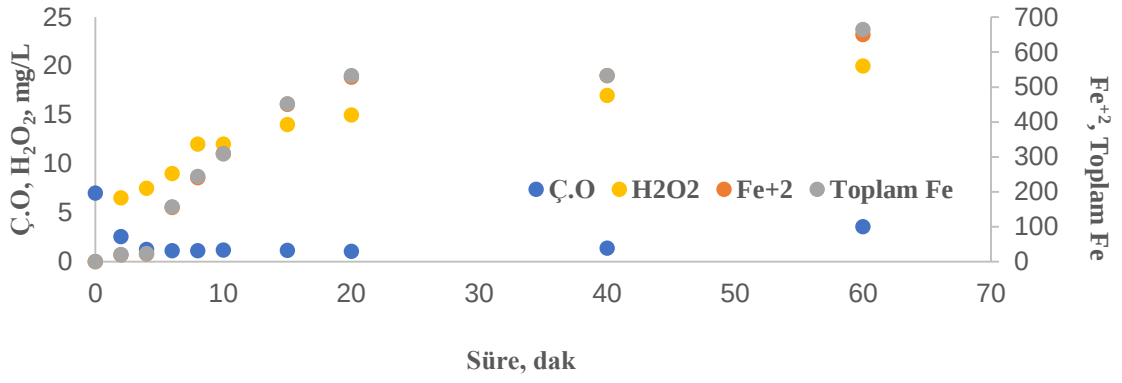
Fe/Ni: 0,75 g/L için Ç.O, H_2O_2 , Fe^{+2} ve toplam Fe değişimleri Şekil 4.35'deki gibidir. 1 g/L Fe/Ni dozajında elde edilen sonuçlarla kıyaslandığında benzer sonuçlar elde edilmiştir. Daha düşük

toplam Fe ve Fe^{+2} konsantrasyonu başlangıç Fe/Ni bimetal konsantrasyonundan dolayıdır. Reaksiyon sonunda Fe^{+2} konsantrasyonu 650 mg/L olarak toplam Fe ise 665 mg/L olarak tespit edilmiştir. Ölçülen H_2O_2 konsantrasyonu reaksiyon süresince giderek artarak maksimum 20 mg/L olarak belirlenmiştir. Çözünmüş oksijende hızlı bir düşüş belirlenmiştir. Reaksiyonun ilk ikinci dakikasında başlangıçta 7 mg/L olan Ç.O 2,54 mg/L'e kadar düşmüştür.

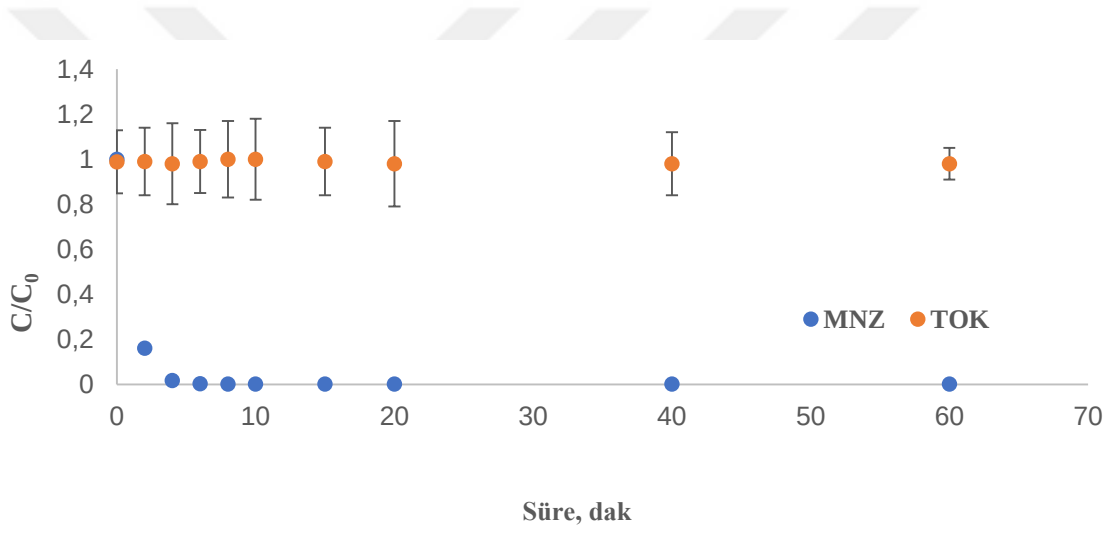
Fe/Ni: 0,25 g/L için MNZ ve TOK konsantrasyonlarındaki değişim Fe/Ni:0,75 g/L ile elde edilen sonuçlara benzer şekildedir. MNZ konsantrasyonu ölçülemedi ve TOK giderimi gözlenmemiştir (Şekil 4.31). Fe/Ni: 0,25 g/L için Ç.O, H_2O_2 , Fe^{+2} ve toplam Fe değişimleri Şekil 4.33'deki gibidir. Fe^{+2} ve toplam Fe miktarı çözeltiye ilave edilen Fe/Ni dozajına bağlı olarak bir önceki deneysel seriye göre daha düşük bulunmuştur. Ç.O ve H_2O_2 konsantrasyon değişimlerinde farklı bir durum gözlenmiştir. Ç.O'de reaksiyonun ilk 4 dakikasında hızlı bir düşüş meydana gelmiş sonrasında bir artış meydana gelerek Ç.O geri kazanımı gözlenmiştir. Fakat buna istinaden hidrojen peroksit konsantrasyonunda bir azalma meydana gelmiş böylelikle geri kazanılan Ç.O hidrojen peroksit üretiminde kullanılmamıştır.



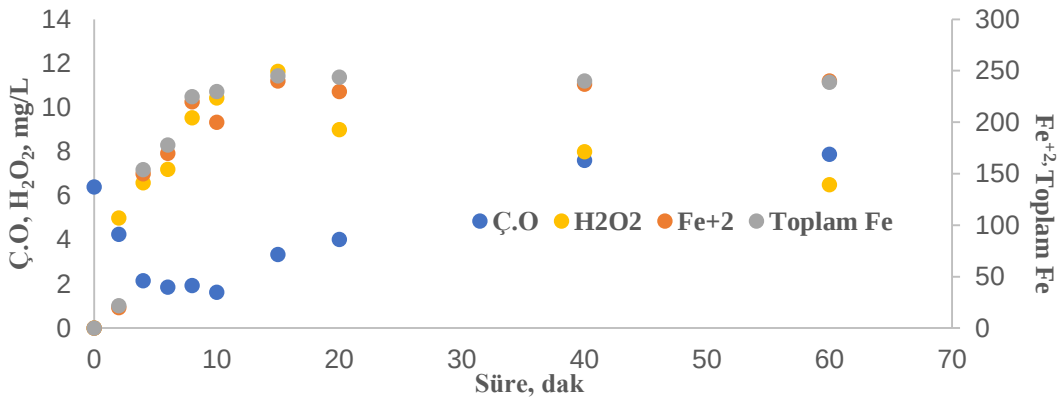
Şekil 4.30. MNZ ve TOK değişimi (kontrollü pH:3, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 0,75 g/L, NaCl: 0,5 M)



Şekil 4.31. Ç.O, H₂O₂, Fe²⁺ ve toplam Fe konsantrasyon değişimi (kontrollü pH:3, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 0,75 g/L, NaCl: 0,5 M)



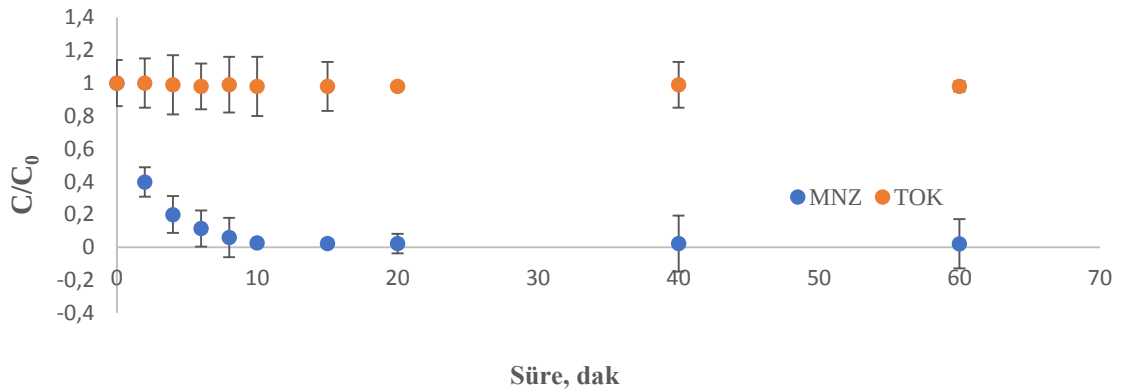
Şekil 4.32. MNZ ve TOK değişimi(kontrollü pH:3, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 0,25 g/L, NaCl: 0,5 M)



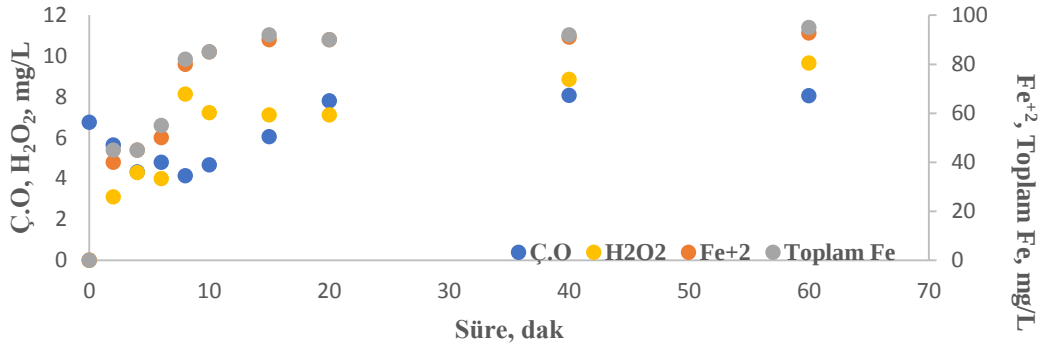
Şekil 4.33. Ç.O, H₂O₂, Fe²⁺ ve toplam Fe konsantrasyon değişimi (kontrollü pH:3, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 0,25 g/L, NaCl: 0,5 M).

Fe/Ni: 0,1 g/L için MNZ ve TOK konsantrasyonlarındaki değişim Şekil 4.34’de verilmiştir. Daha yüksek dozajlardaki Fe/Ni ile elde edilen MNZ gideriminden biraz farklı bir durum gözlenmiş ve MNZ’nin tamamı ilk 10 dakikada giderilmiştir. TOK gideriminde ise yine reaksiyon süresince herhangi bir değişiklik meydana gelmemiştir. Şekil 4.35, Fe/Ni: 0,1 g/L için Ç.O , H_2O_2 , Fe^{+2} ve toplam Fe değişimlerini göstermektedir. Başlangıçta 6,75 mg/L olan Ç.O konsantrasyonu ilk 10 dakikada 4,67 mg/L’e kadar düşmüş ve daha sonra artarak 8,06 mg/L’e kadar yükselmiştir. Diğer dozajlarda gözlemlendiği gibi Fe^{+2} konsantrasyonu yüksek bulunmuş ve bimetalin tamamına yakınının Fe^{+2} ‘ye dönüştüğü düşünülmüştür. H_2O_2 konsantrasyonunda önemli değişiklikler gözlenmezken maksimum 9,65 mg/L reaksiyon sonunda ölçülmüştür.

Bu sonuçlar dikkate alındığında 0,5 M NaCl mevcudiyetinde yüksek Fe/Ni bimetal dozajlarını (1 g/L gibi) kullanmak anlamlı gelmemiştir. MNZ konsantrasyonundaki azalma ve TOK giderimlerinde bir farklılığın görülmemesi ve H_2O_2 konsantrasyonunda önemli değişikliklerin oluşmaması nedeniyle Fe/Ni: 0,1 g/L dozajının seçimi ekonomik açıdan daha makul görülmüştür ve bir sonraki deneysel serilerde bu dozaj kullanılmıştır.



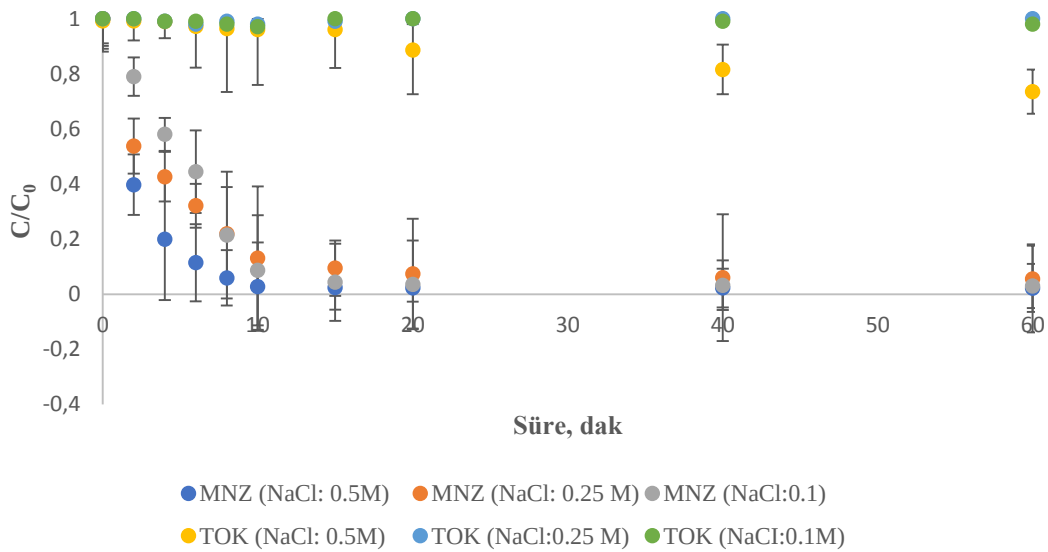
Şekil 4.34. MNZ ve TOK değişimi. (kontrollü pH:3, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 0,1 g/L, NaCl: 0,5 M)



Şekil 4.35. Ç.O, H₂O₂, Fe²⁺ ve toplam Fe konsantrasyon değişimi (kontrollü pH:3, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 0,1 g/L, NaCl: 0,5 M).

4.3.3. NaCl Konsantrasyonunun (İyonik Kuvvetin) Etkisi

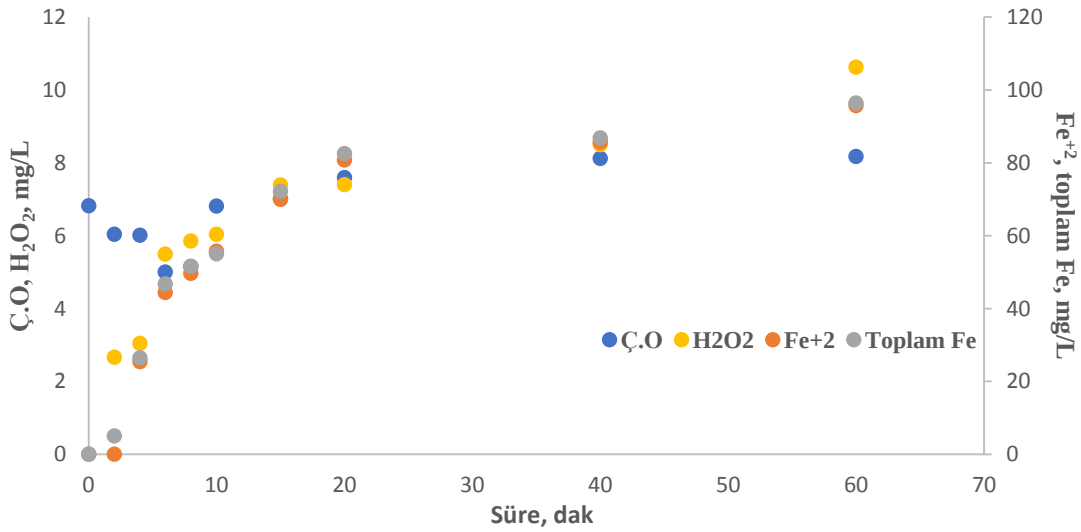
Bir önceki deney serilerinde MNZ konsantrasyonlarında çok kısa sürede azalma görülmesi NaCl mevcudiyetinin önemini ortaya koymaktadır. Bu nedenle iyonik kuvvetin etkisini araştırmak amacıyla bu seride farklı NaCl konsantrasyonlarında reaksiyonlar yürütülmüştür. Kontrollü pH:3 şartlarında Fe/Ni dozajı: 0,1 g/L ve çözünmüş oksijen mevcudiyetinde NaCl: 0,5 0,25 ve 0,1 M konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Şekil 4.36, üç farklı NaCl konsantrasyon değerlerinde elde edilen MNZ ve TOK değişimini göstermektedir. Buna göre iyonik kuvvetin artması MNZ'nin daha kısa sürede giderilmesini sağlamıştır. Örneğin reaksiyonun 4.dakikasında NaCl: 0,1 M, 0,25 M ve 0,5 M olduğu durumda MNZ giderimleri sırasıyla %42, %58 ve %81 olarak belirlenmiştir. MNZ gideriminin tam tersi olarak TOK giderimi izlenmemiştir.



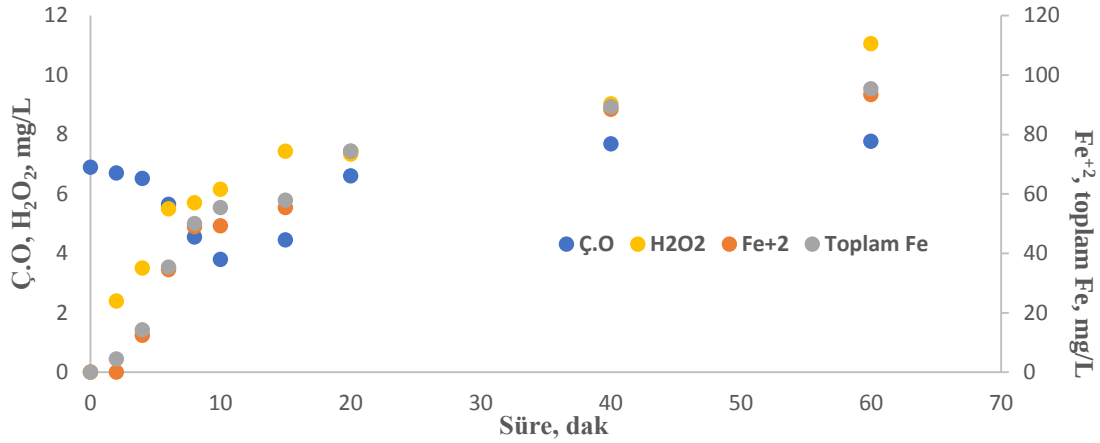
Şekil 4.36. Farklı NaCl konsantrasyonlarında MNZ ve TOK değişimi (NaCl:0,5 M, 0,25 M, 0,1 M)

NaCl konsantrasyonu 0,5 M olarak yürütülen reaksiyonda analiz edilen parametreler Şekil 4.34 ve Şekil 4.35’de verilmiştir. Şekil 4.37, 0,25 M ve Şekil 4.38, 0,1 M NaCl konsantrasyonunda yürütülen reaksiyonlar süresince Ç.O, H₂O₂, Fe⁺² ve toplam Fe konsantrasyon değişimini göstermektedir. Buna göre Fe/Ni bimetalden açığa çıkan Fe⁺² miktarı reaksiyon süresince yaklaşık olarak bulursa da 0,25 M NaCl’de daha kısa sürelerde Fe çözünmesi meydana gelmiştir. Yine aynı şekilde H₂O₂ konsantrasyonu da reaksiyon sonunda yaklaşık 10,5 mg/L olarak aynı bulunmuştur.

Buna karşılık Ç.O konsantrasyonun da benzer bir değişim; öncelikle hızlı bir düşüş sonrasında Ç.O’de geri kazanım gözlenmiştir. Tüketilen oksijen her iki NaCl konsantrasyonunda yürütülen çalışmada H₂O₂ oluşumunda harcanmıştır. NaCl mevcudiyetinde daha kısa reaksiyon sürelerinde Fe/Ni çözünmesi gerçekleştiğinden verilen oksijen reaksiyon sonuna doğru yeniden kazanılmıştır. Örneğin Ç.O konsantrasyonu 6. dakikada 6,5 mg/L iken reaksiyon sonunda 8,17 mg/L’e kadar yükselirken (Şekil 4.37), 0,1 M NaCl mevcudiyetinde reaksiyon sonunda 7,77 mg/L’e yükselmiştir (Şekil 4.38). Bu sonuçlar aynı zamanda Ç.O konsantrasyonundaki değişimin NaCl mevcudiyetinden bağımsız olduğunu ve daha çok demirin çözünmesi ve H₂O₂ oluşumuyla değişiklik göstermiştir.



Şekil 4.37. Ç.O, H₂O₂, Fe⁺² ve toplam Fe konsantrasyon değişimi (kontrollü pH:3, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 0,1 g/L, NaCl: 0,25 M).



Şekil 4.38. Ç.O, H2O2, Fe+2 ve toplam Fe konsantrasyon değişimi (kontrollü pH:3, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 0,1 g/L, NaCl: 0,1 M).

Klorür anyonunun Fenton proseslerine etkisi birçok çalışmada araştırılmış fakat klorür mevcudiyetinin farklı etkileri ortaya konulmuştur. Çalışmaların bazılarında klorürün kirletici giderimindeki etkisi gözlenmezken bazılarında negatif ve pozitif etkiler belirlenmiştir. Bu sonuçların elde edildiği çalışmalar kısaca sunulmuştur.

Li vd (2014) 1 mmol NaCl ve 1 mmol NaNO₃ mevcudiyetinin p-klornitrobenzen parçalanmasını etkilemediğini, fakat 1 mmol MgSO₄'ın p-CINB giderimini %10 kadar azalttığını belirlemişlerdir. Bu durumu iki değerlikli anyonların sıfır değerlikli demir (ZVI) yüzeyine adsorplanma eğiliminin yüksek olduğunu bunun ZVI yüzeyinin aktif alanlarının miktarını ve durumunu değiştirdiğini, tek değerlikli anyonların (Cl⁻ ve NO₃⁻ gibi) ise daha kolay suda çözünmekte ve ölçülebilen bir adsorplanma eğiliminin olmadığını dolayısıyla giderime bir etkisinin olmadığı ile ilişkilendirmişlerdir.

Yang vd (2019); 5 mM Cl⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻ mevcudiyetinde metilen mavisi ile toplam çözünmüş bakır giderimini ZVI/ H₂O₂ Fenton sisteminde araştırmışlardır. Sadece klorür mevcudiyetinde Cu²⁺/Cu⁺-klor komplekslerini oluşturarak Cu²⁺ indirgenmesi hızlanmış ve Cu²⁺/Cu⁺ döngüsü sağlanarak O₂⁻ ve hidroksil radikal oluşumu hızlanmıştır.

Bacardit vd (2007) foto-Fenton 50000 ppm NaCl'ün TOK giderimi etkilemediğini fakat proses hızını çok azalttığını açıklamışlardır. Cl⁻/Fe²⁺ molar oranı artarken H₂O₂ 'nin tüketim hızının yavaşladığı belirlenmiştir.

Ling vd (2018) ZVI/ H₂O₂ sisteminde 1-10 mM klorür mevcudiyetinin, Fe⁰ (s) anodik çözünmeyi hızlandırması sonucunda ZVI korozyonunu ve H₂O₂ tüketimini artırarak, organik prob bileşiği olarak kullanılan acesulfame gideriminin arttırdığını belirlemişlerdir. Aynı çalışmada 555 mM Cl⁻ konsantrasyonuna sahip deniz suyu ile yapılan deneysel serilerde klorür ve bromür

iyonlarının OH radikal süpürücüsü olarak rol oynadığını ve acesulfame giderimini inhibe ettiğini belirlemişlerdir.

Na⁺ ve Ca⁺² katyonlarının ve 0,01 M ile 0,1 M arasında değişen iyonik kuvvetin sulfadizain giderimine olan etkisi 3D-GN nZVI ile yürütülen heterojen Fenton proste araştırılmış ve bu katyonların giderim prosesini etkilemediği ortaya konulmuştur.

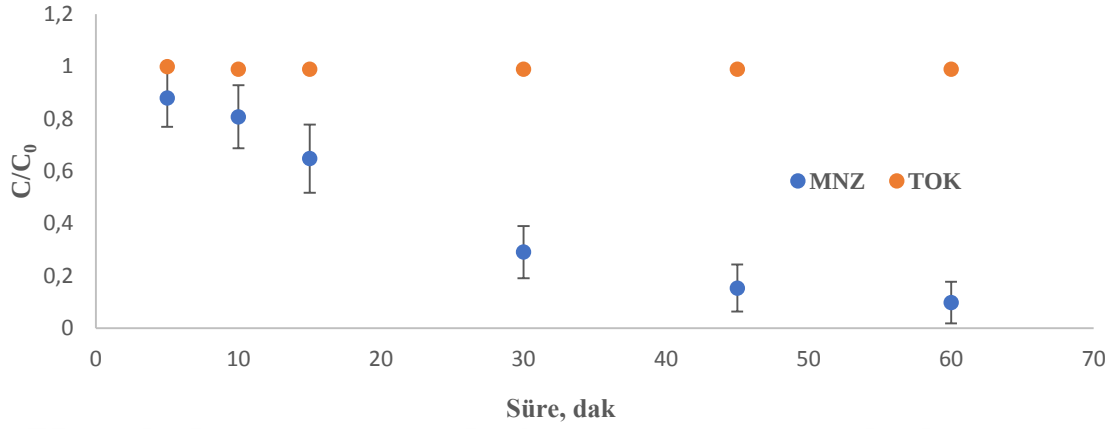
Devi vd. (2013); foto Fenton prosesinde Cl⁻ anyonunun Alizarin Red 5 boyar madde parçalanmasını azalttığını ve pH:3’de NaCl ilavesi ile Fe(Cl)²⁺ ve Fe(Cl)₂⁺ güçlü komplekslerin oluşarak çözeltideki demir türlerinin aktivitesini ve dağılımını etkilediğini ve aynı zamanda Cl⁻ gibi daha az reaktif radikallerin oluştuğunu bildirmişlerdir. Fakat yine de oluşan bu inorganik radikaller ile boyar maddenin parçalanmasının tamamıyla durmadığını belirlemişlerdir. Asidik pH şartlarında Cl⁻ iyonu güçlü radikal süpürücüsü olarak reaksiyona girmiş ve aşağıdaki reaksiyon (Reaksiyon 7 ve 8) gereği •ClOH⁻ radikali oluşmuş ve daha sonra Fe⁺² ile reaksiyona girmiştir. Klorür iyonu mevcudiyetinde •Cl, •HClOH, •ClO⁻ ve •Cl₂ gibi inorganik radikal türleri oluşmakta ve bunlar arasında diklorür anyon radikalinin baskın olduğu belirtilmiştir [72].



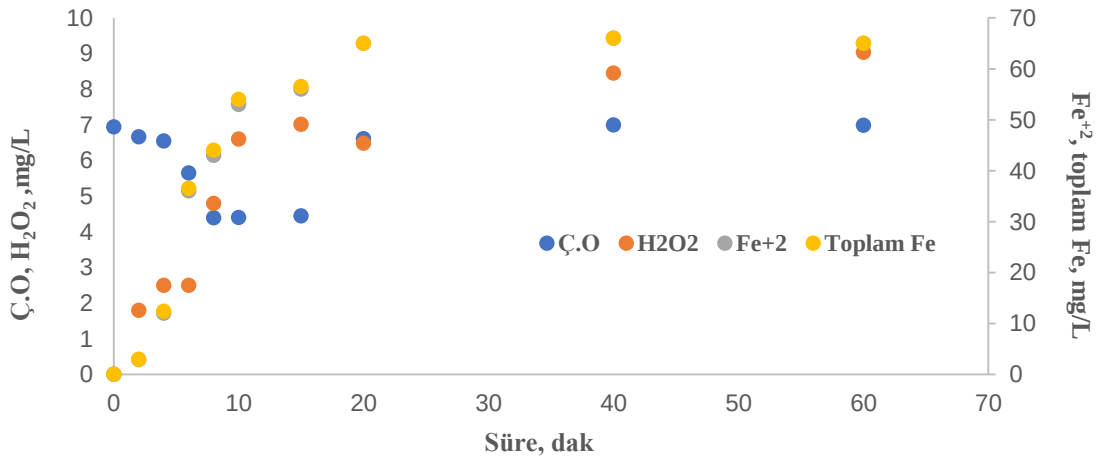
Korozyon hızlandırıcılar arasında H₃O⁺, Cl⁻, O₂ ve H₂O₂ yer almaktadır [71]. Bir diğer yönden, klorürlü ortamlarda oksijenin sudaki çözünürlüğünün değiştiği ve çözünmüş oksijen seviyesi de H₂O₂ üretiminde önemli bir faktör olduğundan klorürlü ortam şartlarının prosese olan etkisinin belirlenmesi gerektiği düşünülerek farklı iyonik kuvvetlerde deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Çalışmada NaCl konsantrasyonunun etkisi öncelikle en yüksek konsantrasyonda çalışılmış (0,5 M) ki bu konsantrasyon deniz suyundaki seviyeye nerdeyse eşdeğerdir. Bu konsantrasyonda Fe/Ni bimetelinin aşırı korozyona uğradığı ve OH radikali oluşumundan ziyade klorür radikal türlerinin MNZ gideriminde rol oynadığı düşünülmüştür.

Giderek azalan NaCl konsantrasyonlarında Fe/Ni bimetalden Fe(II) açığa çıkmasının azaldığı tespit edilmiştir. Bu nedenle yüksek NaCl’lü ortamda heterojen Fenton prosesi homojen Fenton prosesine kaymıştır. İyonik şiddetin etkisini araştırmada en düşük NaCl konsantrasyonunda (0,01 M) reaksiyonlar yürütülmüştür. MNZ ve TOK giderimi Şekil 4.39 ve Ç.O, H₂O₂, Fe⁺² ve toplam Fe konsantrasyon değişimi ise Şekil 4.40’de gösterilmiştir. MNZ giderimi ilk 15.dakikada %35 iken 60.dak ‘da %99 olarak belirlenmiştir. Daha yüksek NaCl konsantrasyonlarda elde edilen değerlerle kıyaslandığında (Şekil 4.36) MNZ giderimi için reaksiyon hızında önemli azalmalar gözlenmiştir. 0,01M NaCl mevcudiyetinde TOK giderimi gerçekleşmemiştir. Şekil 4.40 incelendiğinde düşük NaCl konsantrasyonu ile sadece Fe(II) konsantrasyonunda azalma olduğu

belirlenmiştir. Reaksiyon sonunda 65 mg/L Fe(II) mevcudiyeti tespit edilerek daha düşük demir korozyonunun gerçekleştiği tespit edilmiştir.

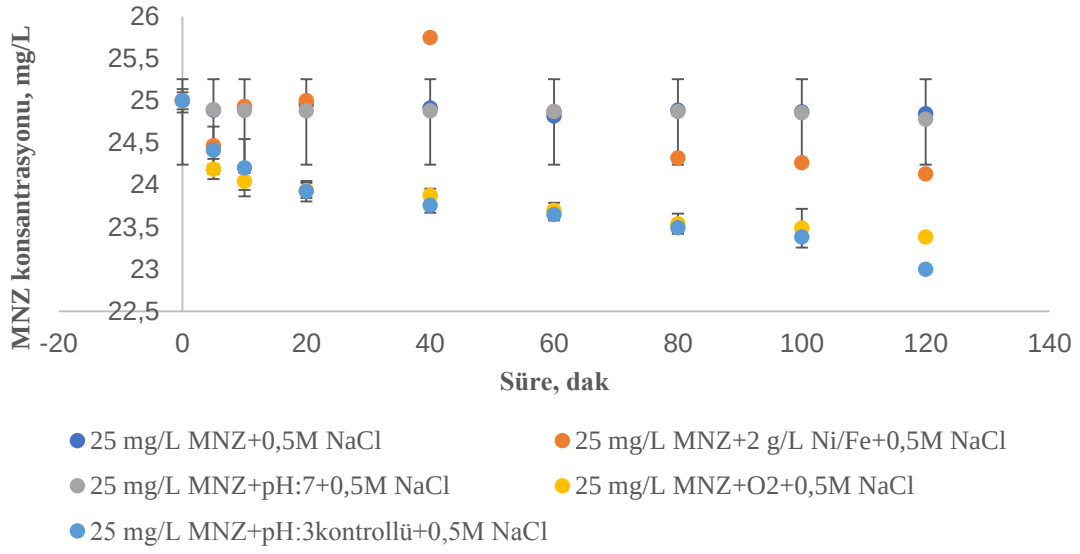


Şekil 4.39. MNZ ve TOK değişimi (kontrollü pH:3, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 0,1 g/L, NaCl: 0,01 M).

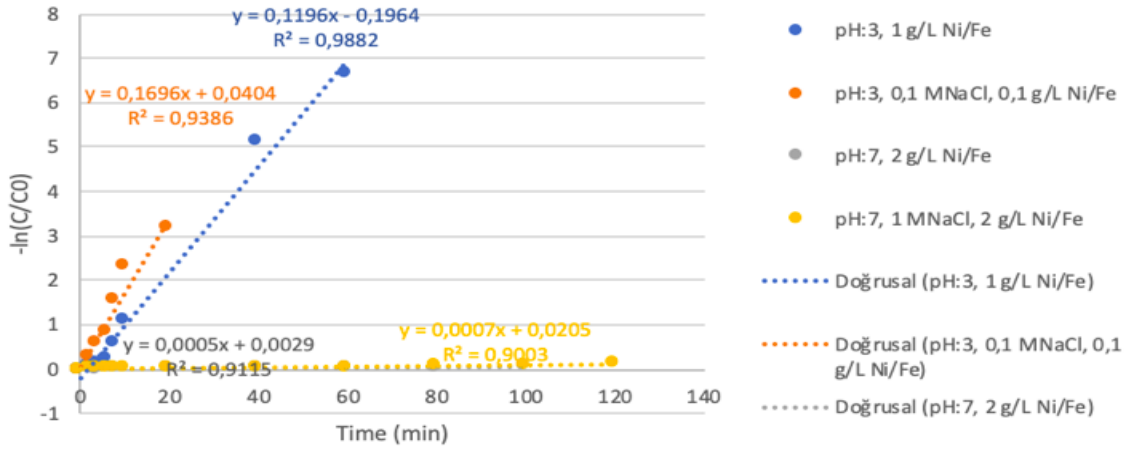


Şekil 4.40. Ç.O, H₂O₂, Fe²⁺ ve toplam Fe konsantrasyon değişimi (kontrollü pH:3, MNZ: 25 mg/L, Fe/Ni: 0,1 g/L, NaCl: 0,01 M).

Çalışmada klorür radikal türleri analiz edilmemiştir. Fakat yapılan kontrol grubu çalışmalarıyla NaCl mevcudiyetinde Fe/Ni bimetal ile birlikte oksijen ile havalandırmanın klorür radikallerini oluşturup MNZ ana molekülünü parçaladığı ön görülmüştür. Nitekim havalandırmanın olmadığı sadece 0,5 M NaCl + Fe/Ni mevcudiyetinde MNZ konsantrasyonundaki değişim dikkate alınacak düzeyde değildir. Şekil 4.41’de, yürütülen reaksiyonlar süresince MNZ konsantrasyonundaki değişimleri göstermektedir. Tablo 4.2’de Optimum koşullarda MNZ parçalanma kinetik değerleri verilmiştir.



Şekil 4.41. Farklı kontrol gruplarıyla MNZ konsantrasyon değişimi.



Şekil 4.42. Farklı reaksiyon şartlarında MNZ giderimi için yalancı birinci derece kinetik diyagramı.

Tablo 4.2 Optimum koşullarda MNZ parçalanma kinetik değerleri.

Reaksiyon Şartlar	k (1/dak)	R ²
pH:3, 1,5 g/L Ni/Fe	0,1196	0,9882
pH:3, 0,1 M NaCl, 0,1 g/L Ni/Fe	0,1696	0,9386
pH:7, 2 g/L Ni/Fe	0,0005	0,9115
pH:7, 1 M NaCl, 2 g/L Ni/Fe	0,0007	0,9003

MNZ gideriminin yüksek olduğu reaksiyon şartlarındaki sonuçlar dikkate alınarak MNZ parçalanmasının yalancı birinci derece kinetiğine uyum sağladığı tespit edilmiştir. Şekil 4.42 farklı reaksiyon şartlarında MNZ giderimi için yalancı birinci derece kinetik diyagramlarını ve Tablo 4.2 k ve R² değerlerini göstermektedir. Buna göre en yüksek k değeri pH:3, 0,1 M NaCl, 0,1 g/L Fe/Ni, MNZ: 25 mg/L şartlarda 0,1696 1/dak olarak hesaplanmıştır. Literatürde MNZ gideriminin heterojen Fenton prosesi ile giderildiği sınırlı çalışma bulunmaktadır. Çalışmamızda elde edile k değeri Nasseh vd (2019) FeNi₃/SiO₂ ile 0,1 g/L katalizör dozajında t=180 dak'da pH:7 şartlarında bulunduğu k değerinden (0,0044 1/dak) yüksektir.

4.4. MNZ Parçalanma Ürünleri

Farklı İOP prosesleriyle MNZ parçalanma çalışmalarında MNZ mineralizasyonunun zor olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada MNZ ana molekülünün giderimi hızlı gerçekleşse de tam bir mineralizasyon gerçekleşmemiştir. Rahimi vd (2020) fotokatalitik ve foto-fenton prosesinde FeNi₃/SiO₂/CuS nanokompoziti ile metronidazol giderimini incelemişlerdir. Dışardan ilaveli hidrojen peroksit mevcudiyetinde pH:7 şartlarında ve 0,1 g/L katalizör dozajında ve 180 dakikalık reaksiyon sonunda MNZ tamamı giderilirken maksimum TOK giderimi %59 olarak bulunmuştur. Benzer bir TOK azalımı Nasseh vd (2019) tarafından yürütülen çalışmada tespit edilmiştir. FeNi₃/SiO₂ manyetik nano kompozit katalizörü ile gerçekleştirilen heterojen ileri Fenton prosesinde maksimum %59 TOK giderimi elde edilmiştir. Bashiri vd (2020) manyetik indirgenmiş grafen oksitle fotokatalitik parçalanma ile 0,75 g/L katalizör dozajında pH:5'de 250 dakikalık reaksiyon sonunda TOK gideriminin tamamen gerçekleştiğini bildirmişlerdir.

Yüksek mineralizasyon atıksu deşarjı ile oluşan çevresel zararlı azaltmaktadır. Bu nedenle TOK giderimi kirletici giderim çalışmalarında önem arz etmektedir. Bu çalışmamızda kısa reaksiyon sürelerinde MNZ giderimleri elde edilse de TOK gideriminde aynı durum gözlenmemiştir. Maksimum TOK giderimi (kontrollü pH:3, Fe/Ni: 1 g/L, MNZ: 25 mg/L, reaksiyon süresi: 60 dak) % 27 olarak belirlenmiştir. Tablo 4.3, yüksek MNZ gideriminin sağlandığı şartlardaki GC-MS'de yürütülen MNZ ara ürün analiz sonuçlarını ve Şekil 4.43, GC-MS'de alınan kromatogram görüntülerini göstermektedir. Analizde kullanılan ekstraksiyon yönteminden dolayı benzen ve türevleri tespit edilmiştir. MNZ parçalanma ürünü olarak bulunan tek bileşik asetamittir. Basit kısa zincirli molekül olan asetamitin oluşumu MNZ'nin hidroksil radikali ile etkileşiminin olduğunu göstermiştir (Xia vd. 2019). Literatürdeki MNZ'nin ara ürünlerinin araştırıldığı çalışmalara bakıldığında farklı derecelerde MNZ parçalanmasının gerçekleştiği bildirilmiştir. Xia vd (2019), modifiye elektrokimyasal Fenton da gerçek antibiyotik MNZ atıksuyunun biyoparçalanabilirliğini araştırmışlardır. Çalışmada ara ürünler GC-MS ile tayin edilmiştir. Buna göre asetamit M+= 59, N,N-dimetilasetamit M+=87, 2-metil-1H-imidazol M+=82, 2-(2-metil-1H-imidazol-1-yl) M+= 124, 2,3dihydro-1H-imidazol-4-amin M+= 85 gibi ara ürünler

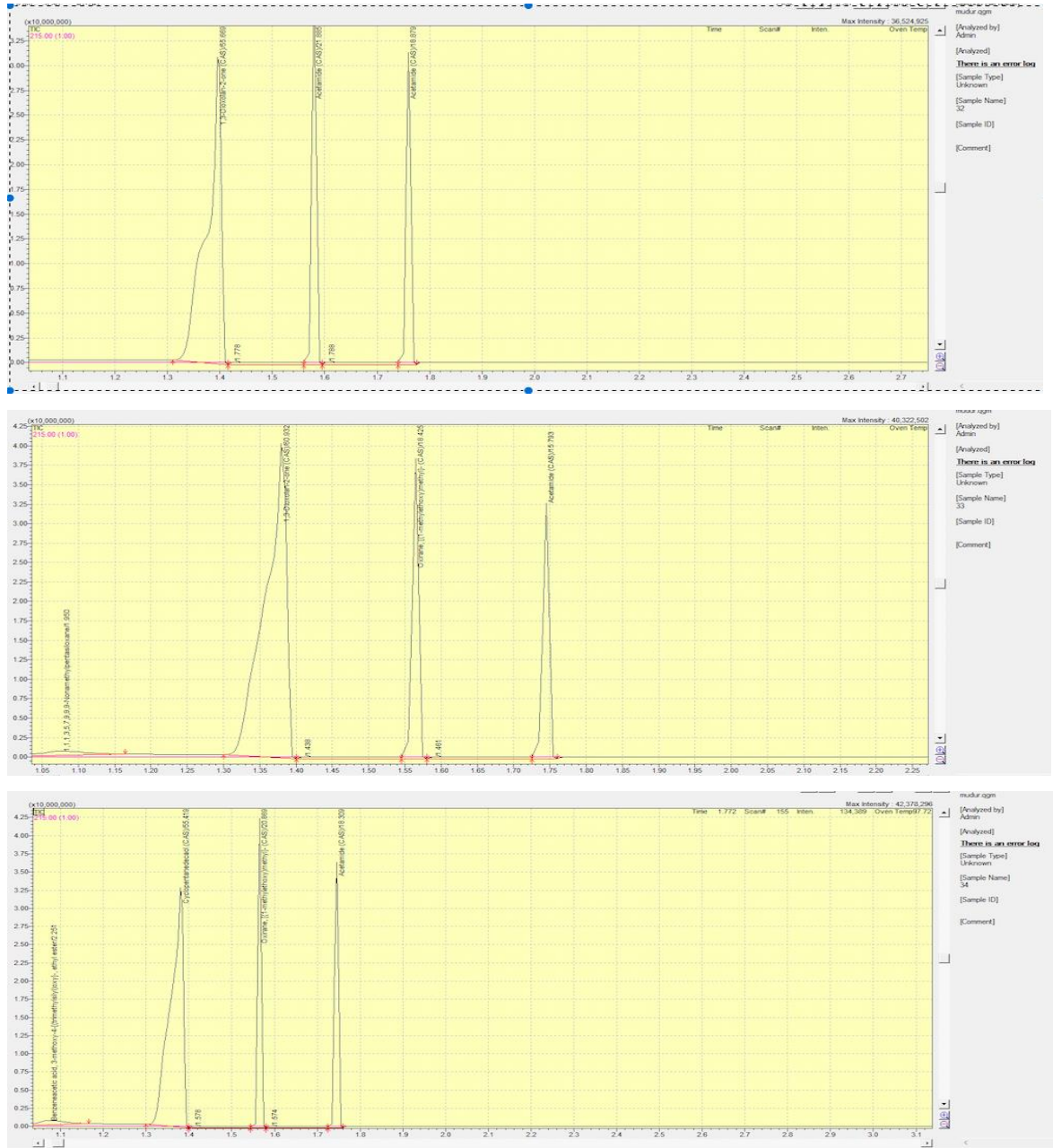
tespit edilmiştir. Oluşan ara ürünlerin daha iyi biyoparçalanabilirliği atıksuyun BOİ₅/KOİ oranının 0,17'den 0,35'e yükselmesinden anlaşılmıştır.

Kumar (2017), UV-C, UV/TiO₂/ UV-C-granüler aktif karbon ve yalnız aktif karbon MNZ'nin parçalanmasındaki performansında araştırmıştır. LC-MS ile gerçekleştirilen ara ürün çalışmalarında MNZ parçalanmasındaki ilk aşamanın bileşiğe hidroksil gruplarının katılımı olan hidroksileşmenin gerçekleştiği (3-(2-hidroksil-etil)-2metil-3H-imidazol-4-ol) ve bu grubun da bir sonraki adımda etanol grubunun çıkmasıyla 2-metil-3H-imidazol-4-ol oluşmuştur. Fakat bu iki bileşiğin zamanla (t=120 dak) stabil olmayarak tespit edilmediği belirlenmiştir.

Çalışmamızda bu ürünlerin bulunamaması stabilitesinin düşük olmasından kaynaklı olabileceğini düşündürmüştür. Nitekim Wang vd (2019) foto-destekli mikrobiyal yakıt hücresiyle MNZ parçalanmasının araştırıldığı çalışmada MNZ ara ürünü olarak hidroksil ve azot gruplarının kaybıyla 4-metil-imidazol tespit edilmiştir. Tablo 4.3' de GC-MS ile gerçekleştirilen MNZ ara ürün tarama sonuçları verilmiştir.

Tablo 4.3 GC-MS ile gerçekleştirilen MNZ ara ürün tarama sonuçları

Analiz	Süre	Ara Ürün	Benzerlik, %	m
pH=3, NaCl'siz, 1 g/LNi/Fe, Analiz Süresi=15 dk	3 dk	Ethanediiimidic acid, dihydrazide (CAS)	71	116
		1-propen-2-ol (CAS)	86	58
		Benzene, chloro-	75	112
		Benzene, chloro- (CAS)	84	112
		Benzene, chloro-	91	112
		Cyclotrisiloxane, bexamethyl- (CAS)	67	222
		Cyclotrisiloxane, bexamethyl-	70	222
		Tris(tert-butyldimethyisilyloxy)arsane	64	468
		7,9-(p-Methoxyphenylidenedioxy)-5-meth	71	396
		Cyclotrisiloxane, bexamethyl- (CAS)	63	222
		Phenyl 4-[bis(ethoxycarbonyl)but-3-ynyl]-	65	374
	15 dk	1,3-Dioxolan-2-one (CAS)	84	88
		Acetamide (CAS)	82	59
		Acetamide (CAS)	85	59
pH=3, 0,1 M NaCl, 0,1 g/LNi/Fe, Analiz Süresi=60 dk	7 dk	1,1,1,3,5,7,9,9,9-Nonamethylpentasiloxane	54	342
		1,3-Dioxolan-2-one (CAS)	78	88
		Oxirane [(1-methylethoxy)methyl]- (CAS)	80	116
		Acetamide (CAS)	82	59
	60 dk	Benzeneacetic acid, 3-methoxy-4-[(trimeth	54	282
		Cyclopentanedecaol (CAS)	79	230
		Oxirane [(1-methylethoxy)methyl]- (CAS)	80	116
		Acetamide (CAS)	81	59



Şekil 4.43. GC-MS’de ara ürün taramasına ait kromatogram görüntüleri.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında laboratuvarında sentezlenen Fe/Ni bimetali ile oksijenli ortamda heterojen Fenton reaksiyonunu etkileyen bazı parametreler araştırılarak bir antibiyotik türü olan metronidazol ve TOK giderimindeki performansı değerlendirilmiştir. Reaksiyon öncesi ve sonrasındaki Fe/Ni bimetalinin karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiş ve farklı pH, katalizör dozajı, MNZ konsantrasyonu, NaCl mevcudiyeti ve farklı iyonik kuvvet gibi parametreler yerinde hidrojen peroksit oluşumu takiben hidroksil radikalının oluşumuyla MNZ ve TOK giderimindeki etkileri ve kirlenici giderim mekanizması ortaya konulmuştur. Çalışmadan elde edilen sonuçlar şu şekildedir.

- Ham ve reaksiyon sonrası ortamdan alınan Fe/Ni bimetali ait karakterizasyon çalışmalarında SEM-EDX, XRD ve BET analizleri gerçekleştirilmiştir. Fe/Ni daha çok farklı boyutlarda küresel yapıda olduğu ve manyetik alan etkisiyle aglomera olduğu gözlenmiştir. pH:3'de Fe çözünmesinden dolayı partikül yüzeyinde kopmalar meydana gelmiş ve daha pürüzlü bir yapı oluşmuştur.
- Partiküllerin BET-yüzey alanı, por hacmi ve por büyüklüklerinde de reaksiyon şartlarına göre farklılıklar izlenmiştir. Taze Fe/Ni 'nin BET-yüzey alanı 2,55 m²/g iken pH:3'de 9,10 m²/g'a yükselmiş ve pH:7'de 1,20 m²/g'a kadar düşmüştür.
- EDX analizlerinde ise Fe miktarı yüksek ve nikel yükleme oranının düşük olmasından dolayı ağırlıkça nikel yüzdesi %1'den az olarak bulunmuştur.
- XRD spektrumlarında da reaksiyon şartlarına göre bazı değişiklikler izlenmiştir. Taze ve pH:3 'deki Fe/Ni bimetali ait XRD spektrumlarında daha fazla safsızlıklar belirlenmiştir. Buna ilaveten Fe⁰ ve α -Fe₂O₃ tüm reaksiyon şartlarında belirgin ve baskın demir türleri olarak tespit edilmiştir.
- Karakterizasyon çalışmaları sonucunda çözelti pH'nın bimetali partikül yapısını oldukça etkilediği sonucuna varılmıştır.
- NaCl'süz ortamda en iyi MNZ ve TOK giderimi kontrollü pH:3 şartlarında tespit edilmiştir. Reaksiyonun ilk 15 dakikasında MNZ giderimi % 99,9 ve TOK giderimi ise 60.dakikada % 27 olarak belirlenmiştir. Tüm deneysel serilerden elde edilen sonuçlarla birlikte en yüksek H₂O₂ konsantrasyonu (31 mg/L) bu reaksiyon şartlarında belirlenmiştir. Analiz edilen toplam demirin tamamına yakını Fe⁺² olarak tespit edilmiştir. Havalandırmanın sürekli sağlanmasına rağmen Ç.O doygunluk değerinden 2,68 mg/L'e kadar düşmüştür. Fakat Ç.O'deki tüketim reaksiyon süresince artan H₂O₂ ile ilişkilendirilmiştir.
- Daha düşük Fe⁺², H₂O₂ konsantrasyonları ile daha düşük MNZ ve TOK giderimleri kontrolsüz pH şartlarında tespit edilmiştir. Aynı zamanda MNZ ve TOK giderimlerini

arttırmak amacıyla reaksiyon süresi 60 dak'dan 120 dak'a yükseltilmiştir. Başlangıç pH değeri 3'den 7,57'e kadar yükselmiştir.

- Kontrollü pH:7 şartlarında ise MNZ ve TOK konsantrasyonlardaki azalmanın önemsiz olduğu belirlenmiştir. Fe^{+2} tespit edilememiş ve Fe/Ni bimetalinin tamamının partikül halinde bulunduğu ve dolayısıyla Fenton reaksiyonunun başlayamadığı belirlenmiştir.
- Yapılan kontrol grubu ve t-butanol ile yapılan reaksiyon şartlarında MNZ gideriminin pH:3'de heterojen Fenton prosesi ile gerçekleştiği belirlenmiştir. Kontrollü pH:7 şartlarında MNZ konsantrasyonunda azalma görülmemesi adsorpsiyona dayalı bir mekanizmanın da yer almadığı sonucunu doğurmuştur.
- Fe/Ni dozajının 1 g/L'den fazla olmasının proses performansını büyük ölçüde etkilemediği sonucuna varılmıştır.
- Farklı başlangıç MNZ konsantrasyonlarının önemli ölçüde MNZ ve TOK giderim verimlerini etkilemediği belirlenmiştir.
- Klorür mevcudiyeti ve iyonik kuvvet artarken MNZ giderimi artmış fakat TOK giderimi sağlanamamıştır. Reaksiyonun ilk dakikalarındaki MNZ giderim yüzdeleri 0,5, 0,25 ve 0,1 M NaCl için sırasıyla %81, % 58 ve % 42 olarak tespit edilmiştir.
- MNZ parçalanması için belirlenen yalancı birinci dereceden hız sabiti en yüksek NaCl mevcudiyetinde tespit edilsede ($k=0,1696$ 1/dak) bu şartlarda demir kaybının gerçekleşmesi bu proses şartlarının dezavantajı olarak görülmüştür.
- Ç.O'deki değişimin iyonik kuvvetten bağımsız olarak değiştiği belirlenmiştir.
- Klorür mevcudiyetinde pH:7 de gerçekleşen reaksiyonda MNZ ve TOK giderimleri sağlanmamıştır.
- Klorür mevcudiyetinde Fe/Ni bimetal dozajının 1 g/L'den 0,1 g/L'e düşürülmesi ile maksimum MNZ giderimi sağlanmıştır. Fakat yüksek iyonik kuvvette ve asidik pH şartlarında demir kaybı gerçekleşerek, katalizörün tekrar kullanımına engel olmuştur.
- NaCl ilavesiyle yapılan kontrol grubu çalışmalarında; $Fe/Ni + O_2 + 0.5$ M NaCl ile sadece MNZ'nin giderildiği tespit edilmiştir. Çalışmada klorür radikal türleri analiz edilmemiştir. Dolayısıyla kirlenici giderim mekanizmasının daha iyi aydınlatılmasında bu radikal türlerinin tespitinin önemli olduğu sonucuna varılmıştır.
- NaCl şartlarında iyonik kuvvetten bağımsız olarak H_2O_2 konsantrasyonu ortalama 10 mg/L olarak belirlenmiştir. NaCl'süz ortama göre daha düşük H_2O_2 oluşumu gözlemlense de yüksek MNZ giderimlerinin hidroksil radikalının yanında klorür radikal türleriyle okside olduğu düşünülmüştür.
- Yüksek mineralizasyon, atıksu deşarjı ile oluşan çevresel zararları azaltmaktadır. Çalışmada maksimum %27 gibi bir TOK giderimi elde edilmiştir. Yapılan desorpsiyon

alışmalarında MNZ ara ürünlerinin de katalizör yüzeyinde adsorplanmadığı ve çözelti ortamında olduğu belirlenmiştir. GC-MS ile analiz edilen ara ürün olarak sadece asetamit belirlenmiştir. MNZ parçalanma ürünlerinin bakteriyel sitotoksitesinin belirlenmesinin gerekli olduğu düşünölmüştür.

- Tüm deneysel serilerden elde edilen sonuçlarla pH: 3’de elde edilen yüksek proses performansı pH açısından değeriendirildiğinde ekonomik olamayabilir fakat kısa reaksiyon süresi zaman kazanımı açısından avantajlıdır.



KAYNAKLAR

- [1] Yaşar, A., Can Doğan, E., Arslan, A. (2013). Hastane Atıksularında Makro ve Mikro Kirleticiler ve Arıtma Seçenekleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 29(2), 144–158.
- [2] Üstün Odabaşı S., Altın S., Büyükgüngör H. Sucul Ortamdaki Bazı Mikrokirleticilerin Oluşumu, Durumu Ve İleri Oksidasyon Prosesleri İle Giderilmesi *NÖHÜ Müh. Bilim. Derg. / NOHU J. Eng. Sci.*, 2020; 9(1): 57-71
- [3] T. Heberer, “Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data,” *Toxicology Letters*, vol. 131, no. 1-2, pp. 5-17, 2002.
- [4] Lorenzo, P., Adriana, A., Jessica, S., Carles, B., Pierre, S., Marta, L., 2018. Antibiotic Resistance in Urban and Hospital Wastewaters and Their Impact on a Receiving Freshwater Ecosystem 206. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.163>.
- [5] Kemper, N. 2008. “Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment”, *Ecological Indicators*, 8, 1-13.
- [6] Çelebi H., Sponza D. 2007. Antibiyotiklerin çevresel etkileri, toksisiteleri ve anaerobik arıtılabilirlikleri, 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, pp367-373, 24-27 Ekim 2007 İzmir.
- [7] F. Me´ndez-Arriaga, R. A. Torres-Palma, C. Pe´trier, S. Esplugas, J. Gimenez, C. Pulgarin, “Mineralization enhancement of a recalcitrant pharmaceutical pollutant in water by advanced oxidation hybrid processes” *Water Research* 43, 3984-3991, 2009.
- [8] Torres R. A., J. I. Nieto, E. Combet, C. Pe´trier, C. Pulgarin, “Influence of TiO₂ concentration on the synergistic effect between photocatalysis and high-frequency ultrasound for organic pollutant mineralization in water” *Appl. Catal. B: Environ.* 80 (1-2), 168–175, 2008.
- [9] Gogate P. R., S. Mujumdar, A. B. Pandit, “A sonophotochemical reactor for the removal formic acid from wastewater” *Industrial and Engineering Chemistry Research* 41, 3370–3378, 2002.
- [10] 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.
- [11] Ternes, T. A., 1998. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water research*, 32 (11): 3245-3260.
- [12] Comerton, A. M., Andrews, R. C., Bagley, D. M., Hao, C., 2008. The rejection of endocrine disrupting and pharmaceutically active compounds by NF and RO membranes as a function of compound and water matrix properties. *Journal of Membrane Science*, 313 (1): 323-335.
- [13] Okuda, T., Kobayashi, Y., Nagao, R., Yamashita, N., Tanaka, H., Tanaka, S., Fujii, S., Konishi, C., Houwa, I., 2008. Removal efficiency of 66 pharmaceuticals during wastewater treatment process in Japan. *Water Science & Technology*, 57 (1)
- [14] Phan, H. V., Hai, F. I., McDonald, J. A., Khan, S. J., Zhang, R., Price, W. E., Broeckmann, A., Nghiem, L. D., 2015. Nutrient and trace organic contaminant removal from wastewater of a resort town: Comparison between a pilot and a full scale membrane bioreactor. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 102: 40-48.

- [15] Snyder, S. A., Keith, T. L., Verbrugge, D. A., Snyder, E. M., Gross, T. S., Kannan, K., Giesy, J. P., 1999. Analytical methods for detection of selected estrogenic compounds in aqueous mixtures. *Environmental Science & Technology*, 33 (16): 2814-2820.
- [16] Bolzonella, D., Fatone, F., di Fabio, S., Cecchi, F., 2010. Application of membrane bioreactor technology for wastewater treatment and reuse in the Mediterranean region: Focusing on removal efficiency of non-conventional pollutants. *Journal of Environmental Management*, 91 (12): 2424-2431.
- [17] Bolzonella, D., Fatone, F., Pavan, P., Cecchi, F., 2010. Poly-chlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzo-furans and dioxin-like poly-chlorinated biphenyls occurrence and removal in conventional and membrane activated sludge processes. *Bioresource technology*, 101 (24): 9445-9454.
- [18] Vogelsang, C., Grung, M., Jantsch, T. G., Tollefsen, K. E., Liltved, H., 2006. Occurrence and removal of selected organic micropollutants at mechanical, chemical and advanced wastewater treatment plants in Norway. *Water research*, 40 (19): 3559-3570.
- [19] Verlicchi, P., Galletti, A., Petrovic, M., Barceló, D., 2010. Hospital effluents as a source of emerging pollutants: an overview of micropollutants and sustainable treatment options. *Journal of Hydrology*, 389 (3): 416-428.
- [20] Yazıcı, E.T., 2017, "İohexol'un Elektrokoksiasyon Yöntemi ile Parçalanması ve İşletme Parametrelerinin Etkilerinin İncelenmesi", Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze.
- [21] Gürses, F., Arslan Alaton, İ., 2004, "Antibiyotik Formülasyon Atıksuların Fenton - Benzeri ve Foto - Fenton- Benzeri İleri Oksiasyon Prosesleri ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi", Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [22] Eren Z., "Su kaynaklarındaki ilaç kalıntılarının ileri oksiasyon yöntemleri ile incelenmesi," Academic Platform Journal of Engineering and Science, vol. 6-3, 31 May., 153-163, 2018.
- [23] Lado Ribeiro A. R., Moreira F. F. N., Puma G. L. and Silva A. M. T., "Impact of water matrix on the removal of micropollutants by advanced oxidation Technologies," *Chemical Engineering Journal*, vol. 363, 1 May., pp. 155-173, 2019.
- [24] Klavarioti M., Mantzavinos D. and Kassinos D., "Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes," *Environment International*, vol. 35, no. 2, pp. 402-417, 2009.
- [25] D. Fatta, A. Nıkalaou, A. Archilleos and S. Meric, "Analytical methods for tracing pharmaceutical residues in water and wastewater," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 26, no. 6, pp. 515-533, 2007.
- [26] Ince N. H. and Apıkıyan I. G., "Combination of activated carbon adsorption with light-enhanced chemical oxidation via hydrogen peroxide," *Water Research*, vol. 34, no. 17, pp. 4169-4176, 2000.
- [27] Rodgers-Gray T. P., Jobling S., S. Morris, C. Kelly, S. Kirby, A. Janbakhsh and C. R. Tyler, "Long-term temporal changes in the estrogenic composition of treated sewage effluent and its biological effects on fish," *Environmental Science & Technology*, vol. 34, no. 8, pp. 1521-1528, 2000.
- [28] Kitiş M., Yiğit N. Ö., Köseoğlu H. and Bekaroğlu Ş. Ş., "Su ve atıksu arıtımında ileri arıtma teknolojileri-Arıtılmış atıksuların geri kullanımı," T.C Çevre ve Orman Bakanlığı çevre görevlisi eğitimi ders notları, Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği, Isparta, Ara., 2009.

- [29] EPA (Environmental Protection Agency), 1998. Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes, Office of Research and Development Washington DC, 2-1, 2-2, 24.
- [30] Barbeni, M., Minero, C., Pelezzitti, E., Borgarello, E. and Serpone, N., 1987. Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent, *Chemosphere* 16, 2225-2237
- [31] Huang, Y. H., Tsai, S. T., Huang, Y. F., and Chen, C. Y., 2007. Degradation of commercial azo dye reactive Black B in photo/ferrioxalate system, *Journal of Hazardous Materials*, 140, 382–388.
- [32] Jeong, J., and Yoon, J., 2005. pH effect on OH radical production in photo/ferrioxalate system, *Water Research*, 39, 2893-2900.
- [33] Carneiro, P. A., Nogueira, R. F. P. and Zanoni, M. V. B., 2007. Homogeneous photodegradation of C.I. Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation, *Dyes and Pigments*, 74, 127-132
- [34] Yücel ,A., 2019 Fenton ile Sulu Ortamda Metronidazol Giderim Mekanizmasının İncelenmesi Lisans Bitirme Tezi
- [35] Pignatello, J.J., 1992. Dark and photoassisted Fe^{3+} catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environmental Science & Technology*, 26, 944-951.
- [36] Jeong, J., and Yoon, J., 2005. pH effect on OH radical production in photo/ferrioxalate system, *Water Research*, 39, 2893-2900
- [37] Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J. R. and Cater, S. R., 1997. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water, *Water Resources*, 31, 787-798.
- [38] Kaplan, F., Zeytin kara suyundaki toksik fenolik bileşiklerin farklı karbon elektrodlar kullanılarak, elektrofenton yöntemi ile parçalanmaları, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2007
- [39] Duman, E., “İlaç Endüstrisi Atıksularının Fenton Oksidasyonu İle Arıtılabilirliğinin Araştırılması. *Hacettepe Üniversitesi Çevre Müh. ABD*, “Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 2006.
- [40] Venkatadri, R., Peters, R. W., “Chemical oxidation technologies: ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis.” *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, 10(2), s. 107-149,1993.
- [41] Tang, W. Z., Huang, C. P., “2, 4-dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent”. *Environmental Technology*, 17(12), s. 1371-1378, 1996.
- [42] Benitez, F. J., Acero, J. L., Real, F. J., Rubio, F. J., Leal, A. I., “The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions”, *Water Research*, 35(5), s. 1338-1343, 2001.
- [43] Sahinkaya, S., Aygun, A., Sevimli, M.F. “The Application Of $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ For Color Removal.” *VIII th International Scientific Conference, Modern Management of Mine Producing Ecology and Environmental Protection, SGEM*, Vol. 1, s. 803 - 811, Bulgaria, 2008,
- [44] Kwon, B. G., Lee, D. S., Kang, N., Yoon, J., “Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent.” *Water Research*, 33(9), s. 2110-2118, 1999.
- [45] Parmar, A., “Fenton process: a case study for treatment of industrial waste water”. *Int J Innov and Emerg Res in Eng*, 1(2), s. 23-30, 2014.
- [46] Maletzky, P., Bauer, R., “The photo-Fenton method—degradation of nitrogen containing organic compounds.” *Chemosphere*, 37(5), s. 899-909, 1998.

- [47] Nesheiwat, F. K., Swanson, A. G., "Clean contaminated sites using Fenton's reagent." *Chemical Engineering Progress*, 96(4), s. 61-66, 2000.
- [48] Kurt, U., 2007, Fenton ve elektrokimyasal yöntemlerle evsel atıksuların arıtılabilirliğinin araştırılması, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bil. Ens., 72s.
- [49] Gürtekin, E., Şekerdağ, N., (2008). Bir ileri oksidasyon prosesi: Fenton proses, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 14(3),229-236
- [50] Kang, Y. W., Hwang, K. 2000. "Effect of reaction conditions on the oxidation efficiency in the fenton process", *Water Research.*, 34(10), 2786-2790.
- [51] Berberoğlu, T., 2019, Fenton Oksidasyon Prosesi ile Sulu Çözeltilerden Asidik Brown 349 Boyar Maddesinin Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bil. Ens.*, 25s.
- [52] Kwon, B. G., Lee, D. S., Kang, N., Yoon, J. 2004. "Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent", *Water Research*, 33(9), 2110-2118.
- [53] Duman, E., "İlaç Endüstrisi Atıksularının Fenton Oksidasyonu İle Arıtılabilirliğinin Araştırılması. *Hacettepe Üniversitesi Çevre Müh. ABD, "Yüksek Lisans Tezi*, Ankara, 2006.
- [54] Özcan, A. "Organik Kirlenici İçeren Atıksuların Elektro-Fenton Yöntemiyle Arıtılması, *Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, "Doktora Tezi*, Eskişehir, 2010.
- [55] Öztürk, B., "Fenton ve Fotofenton Proseslerinin Kombine Atıksu Arıtma Tesisi Atıksularına Uygulanabilirliği *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, "Y.Lisans Tezi*, Kocaeli. 2007.
- [56] Kocaer, F. O., Alkan, U., "Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri." *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7,s. 47-55, 2002.
- [57] Cuerda-Correa, E. M., Alexandre-Franco, M. F., Fernandez-Gonzalez, C. 2020. "Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water. An overview", *Water*, 12(1), 102.
- [58] Tatarchuk, T., Al-Najar, B., Bououdina, M., Ahmed, M. A. A. 2019. "Catalytic and photocatalytic properties of oxide Spinels", *Handbook of Ecomaterials*, 1701–1750.
- [59] P.V. Nidheesh, H. Olvera-Vargas, N. Oturan, and M.A. Oturan Heterogeneous Electro-Fenton Process: Principles and Applications M. Zhou et al. (eds.), *Electro-Fenton Process: New Trends and Scale-Up*, Hdb Env Chem, DOI 10.1007/698_2017_72, © Springer Nature Singapore Pte Ltd. 2017.
- [60] Carroll, D., Sleep, B., Krol, M., Boparai, H., Kocur, C. 2013. "Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation", *Advances in Water Resources*, 51, 104-122.
- [61] Shimizu, A., Tokumura, M., Nakajima, K., Kawase, Y. 2012. "Phenol removal using zero-valent iron powder in the presence of dissolved oxygen: Roles of decomposition by the Fenton reaction and adsorption/precipitation", *Journal of Hazardous Materials*, 201-202, 60-67.
- [62] Lee, C., Sedlak, D. L. 2008. "Enhanced Formation of Oxidants from Bimetallic Nickel-Iron Nanoparticles in the Presence of Oxygen", *Environmental Science and Technology*, 42(22), 8528-8533.
- [63] Zha, S., Cheng, Y., Gao, Y., Chen, Z., Megharaj, M., Naidu, R. 2014. "Nanoscale zero valent iron as a catalyst for heterogeneous Fenton oxidation of amoxicillin", *Chemical Engineering Journal*, 255, 141-148.

- [64] Yamaguchi R., Kurosu, S., Suzuki, M., Kawase, Y. 2018. "Hydroxyl radical generation by zero valent iron/Cu (ZVI/Cu) bimetallic catalyst in wastewater treatment: Heterogeneous Fenton/Fenton-like reactions by Fenton reagents formed in-situ under oxic conditions", *Chemical Engineering Journal*, 334, 1537-1549.
- [65] Harada, T., Yatagai, M., Kawase, Y. 2016. "Hydroxyl radical generation linked with iron dissolution and dissolved oxygen consumption in zero-valent iron wastewater treatment process", *Chemical Engineering Journal*, 303, 611-620.
- [66] Lee, H., Lee, H-J., Kim, H-E., Kweon, J., Lee, B-D., Lee, C. 2014. "Oxidant production from corrosion of nano and microparticulate zero-valent iron in the presence of oxygen: A comparative study", *Journal of Hazardous Materials*, 265, 201-207.
- [67] Keenan C. R., Sedlak, D.L. 2008. "Factors affecting the yield of oxidants from the reaction of nanoparticulate zero valent iron and oxygen", *Environmental Science and Technology*, 42, 1262-1267.
- [68] Lee, S., Lee, K., Rhee, S., Park, J. 2007. "Development of a New Zero-Valent Iron Zeolite Material to Reduce Nitrate without Ammonium Release", *Journal of Environmental Engineering*, 133(1), 6-12.
- [69] Lee, C., Sedlak, D. L. 2008. "Enhanced Formation of Oxidants from Bimetallic Nickel-Iron Nanoparticles in the Presence of Oxygen", *Environmental Science and Technology*, 42(22), 8528-8533.
- [70] Dişlen, E. 2007. "Hidrojen Peroksitin Stabilizasyonunun İncelenmesi", Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Adana.
- [71] Ling, R., Chen, J.P., Shao, J., Reinhard, M. 2018. "Degradation of organic compounds during the corrosion of ZVI by hydrogen peroxide at neutral pH: Kinetics, mechanisms and effect of corrosion promoting and inhibiting ions", *Water Research*, 134, 44-53
- [72] Ashraf, S. S., Rauf, A. M., Alhadrami, S. 2006. "Degradation of Methyl Red using Fenton's reagent and the effect of various salts", *Dyes and Pigments*, 69, 74-78.
- [73] Bacardit, J., Stötzner, J., Chamarro, E., Esplugas, S. 2007. "Effect of salinity on the Photo-Fenton process", *Industrial Engineering Chemistry Research*, 46, 7615-7619.
- [74] Seid-Mohammadi, A., Ghorbanian, Z., Asgari, G., Dargahi, A. 2020. "Photocatalytic degradation of metronidazole (MNZ) antibiotic in aqueous media using copper oxide nanoparticles activated by H₂O₂/UV process: biodegradability and kinetic studies", *Desalination and Water Treatment*, 193, 369-380.
- [75] Bouraie, M.M., Ibrahim, S.S. 2020. "Comparative Study Between Metronidazole Residues Disposal by Using Adsorption and Photodegradation Processes onto MgO nanoparticles", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01711-6>.
- [76] Bashiri, F., Khezri, S. M., Kalantary, R. R., Kakavandi, B. 2020. "Enhanced photocatalytic degradation of metronidazole by TiO₂ decorated on magnetic reduced graphene oxide: Characterization, optimization and reaction mechanism studies", *Journal of Molecular Liquids*, 314, 113608
- [77] Rahimi, S. M., Arghavan, F. S., Othmani, A., Nasseh, N. 2020. "Magnetically recoverable nickel ferrite coated with CuS nanocomposite for degradation of metronidazole in photocatalytic and photo fenton like processes", *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1817420>.
- [78] Li, Y., Li, X., Han, D., Huang, W., Yang, C. 2017. "New insights into the role of Ni loading on the surface structure and the reactivity of nZVI toward tetra-bromo and tetrachlorobiphenol A", *Chemical Engineering Journal*, 311, 173-182.

- [79] Karim S., Bae, S., Greenwood, D., Hanna, H., Singhal, N. 2017. "Degradation of 17 α -ethinylestradiol by nano zero valent iron under different pH and dissolved oxygen levels", *Water Research*, 125, 32-41.
- [80] Kummerer, K. 2001. "Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources-A review", *Chemosphere*, 48, 957-969.
- [81] Nasseh, N., Taghavi, L., Barikbin, B., Nasser, M. A., Allahresani, A. 2019. "FeNi₃/SiO₂ magnetic nanocomposite as an efficient and recyclable heterogeneous fenton-like catalyst for the oxidation of metronidazole in neutral environments: Adsorption and degradation studies", *Composites Part B:Engineering*, 166, 328-340.
- [82] Mertoglu, M. Antibiyotik Kullanım Prensipleri ve Antibiyotikler, Enfeksiyon Hastalıkları ve Klinik Mikrobiyoloji Uzmanı Akhisar Devlet Hastahanesi, EKK Başkanı, Ekim 2011 s. 32.
- [83] Liu, M., Li, X.Y., Li, J.J., Su, X.M., Wu, Z.Y., Li, P.F., Lei, F.H., Tan, X.C., Shi, Z.W., 2015. *Anal. Bioanal. Chem.* 407, 3875-3880.
- [84] Xiao, N., Deng, J., Cheng, J., Ju, S., Zhao, H., Xie, J., Qian, D., He, J., 2016. *Bioelectron.* 81, 54-60.
- [85] Carrales-Alvarado, D.H., Ocampo-Perez, R., Leyva-Ramos, R., Rivera-Utrilla, J., 2014. Removal of the antibiotic metronidazole by adsorption on various carbon materials from the aqueous phase. *J. Colloid Interface Sci.* 436, 276-285.
- [86] A. Bendesky, D., Menendez, P. Ostorosky-Wegman, Is metronidazole carcinogenic *Mutat. Res. Rev. Mutat. Res.* 511, 2002. 133-144.
- [87] P.F.Lanzky, B. Halling-Sorensen, The toxic effect of the antibiotic metronidazole on aquatic organisms, *Chemosphere* 35, 1997. 2553-2561.
- [88] R.F. Dantas, O. Rossiter, A.K.R. Teixeira, A.S.M. Simoes, V.L. da Silva, Direct UV photolysis of propranolol and metronidazole in aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 158, 2010. 143-147.
- [89] Ammar, H.B., Brahim, M.B., Abdelhédi, R., Samet, Y. Green electrochemical process for metronidazole degradation at BDD anode in aqueous solutions via direct and indirect oxidation. *Separation and Purification Technology*, 2016. 157, 9-16.
- [90] Yang, Y., Xu, L., Li, W., Fan, W., Song, S., Yang, J. 2019. "Adsorption and degradation of sulfadiazine over nanoscale zero-valent iron encapsulated in three-dimensional graphene network through oxygen-driven heterogeneous fenton-like reactions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 259, 118057.
- [91] Liu, J., Du, Y., Sun, W., Chang, Q., Peng, C. 2019. "Preparation of new adsorbent-supported Fe/Ni particles for the removal of crystal violet and methylene blue by a heterogeneous Fenton-like reaction", *RSC Advances*, 9, 22513-22522.
- [92] Bae, S., Kim, D., Lee, W. 2013. "Degradation of diclofenac by pyrite catalyzed Fenton oxidation", *Applied Catalysis B: Environmental*, 134-135, 93-102.
- [93] Fang, Z., Qiu, X., Chen, J., Qiu, X. 2010. "Degradation of metronidazole by nanoscale zero-valent metal prepared from steel pickling waste liquor", *Applied Catalysis B: Environmental*, 100(1-2), 221-228.
- [94] Wang, X., Du, Y., Ma, J. 2016. "Novel synthesis of carbon spheres supported nanoscale zero-valent iron for removal of metronidazole", *Applied Surface Science*, 390, 50-59.

- [95] Wang, X., Liu, P., Ma, J., Liu, H. 2017. "Preparation of novel composites based on hydrophilized and functionalized polyacrylonitrile membrane-immobilized NZVI for reductive transformation of metronidazole", *Applied Surface Science*, 396, 841-850.
- [96] Liu, Y., Fan, Q., Wang, J. 2018. "Zn-Fe-CNTs catalytic in situ generation of H₂O₂ for Fenton-like degradation of sulfamethoxazole", *Journal of Hazardous Materials*, 342, 166-176.
- [97] Xu, L., Wang, J. 2011. "A heterogeneous Fenton-like system with nanoparticulate zero-valent iron for removal of 4-chloro-3-methyl phenol", *Journal of Hazardous Materials*, 186, 256-264.
- [98] Liu, Y., Zha, S., Rajarathnam, D., Chen, Z. "Divalent cations impacting on Fenton-like oxidation of amoxicillin using nZVI as a heterogeneous catalyst", *Separation and Purification Technology*, 188, 548-552.
- [99] Xie, Z., Wang, C., Yin, L. 2017. "Nickel-assisted iron oxide catalysts for the enhanced degradation of refractory DDT in heterogeneous Fenton-like system", 353, 11-18.
- [100] Sun, Y., Yang, Z., Tian, P., Sheng, Y., Xu, J., Han, Y-F. 2019. "Oxidative degradation of nitrobenzene by a Fenton-like reaction with Fe-Cu bimetallic catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 244, 1-10.

ÖZGEÇMİŞ

Ahmet YÜCEL

KİŞİSEL BİLGİLER

[Redacted]
[Redacted]
[Redacted]
[Redacted]
[Redacted]
[Redacted]

ARAŞTIRMACI BİLGİLERİ

Öğrenci Orcid ID : 0000-0002-3943-7648
Danışman Orcid ID : 0000-0002-4238-3236

EĞİTİM BİLGİLERİ

[Redacted]
[Redacted]

AKADEMİK FAALİYETLER

Projeler:

1. TÜBİTAK Projesi: Fenton Benzeri Proseste Yerinde Hidrojen Peroksit Üretimine İyonik Kuvvetin Ve Çözünmüş Oksijenin Etkisi (119Y001)