



**SUBKRİTİK SU ORTAMINDA KATI GIDA ATIĞINDAN
HİDROKÖMÜR SENTEZLENMESİ VE SULARDAN
KRİSTAL VİYOLE BOYASININ GİDERİMİNDE
PERFORMANSININ DEĞERLENDİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SAMER KHALAF

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA
ANABİLİM DALI**

MERSİN

AĞUSTOS- 2024

**SUBKRİTİK SU ORTAMINDA KATI GIDA ATIĞINDAN
HİDROKÖMÜR SENTEZLENMESİ VE SULARDAN
KRİSTAL VİOLE BOYASININ GİDERİMİNDE
PERFORMANSININ DEĞERLENDİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SAMER KHALAF
ORCID ID: 0000-0002-6289-7939

MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA
ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Doç. Dr. Erdal YABALAK
ORCID ID: 0000-0002-4009-4174

MERSİN

AĞUSTOS- 2024

ÖZET

SUBKRİTİK SU ORTAMINDA KATI GIDA ATIĞINDAN HİDROKÖMÜR SENTEZLENMESİ VE SULARDAN KRİSTAL VİOLE BOYASININ GİDERİMİNDE PERFORMANSININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Atıkları yüksek katma değeri olan malzemelere dönüştürme fikri, yalnızca atıkların geri dönüştürülmesiyle elde edilen avantajlar için değil, aynı zamanda yeni teknolojileri, geçim kaynaklarını ve işleri genişletme kabiliyeti sunduğu için de önemlidir. Bu, gelecekte sürdürülebilir bir yaşam tarzına katkı sağlar. İnsanların ve hayvanların, özellikle su canlılarının sağlığını tehdit eden sentetik boyaların sudan uzaklaştırılması, günümüzde giderek daha fazla önem kazanmaktadır. Bu nedenle, bu boyalardan suyu arındırmak için güçlü, çevre dostu ve ilerici stratejiler geliştirilmelidir. Öte yandan, organik gıda atıkları çevre kirliliğine neden olmakta ve etkili bertaraf stratejileri gerektirmektedir.

Bu çalışmada her iki mühim soruna aynı anda etkili bir metot sunmuştur. Hem katı besin atığı olan maydanoz saplarının katma değeri yüksek olan hidrokömüre dönüşümü sağlanmıştır, hem de bu hidrokömür, bir çevresel kirleticisi olan, azo boyar boyaları temsilen, Kristal Viyole (KV) boyasının sulardan gideriminde kullanılmıştır. Sfalerit (SF) ve manyetit (MAG) cevherleri, fotokatalitik özelliklerinden yararlanılarak oksidasyonu aktifleştirmek ve doğal kaynaklar kullanarak sudan boyaları yan etki olmadan uzaklaştırmak için kullanılmıştır.

Bu tez çalışmasında, maydanoz saplarından elde edilen hidrokömürlerin (HK) sentezi, HK'lere SF ve MAG doplanması ve ham HK ile SF ve MAG doplanmış HK'lerin kristal viyole (KV) boyasının sudan giderimi araştırılmıştır. UV ışınımı altında H_2O_2 oksidantının SF ve MAG doplanmış HK'lerin fotokatalitik etkisi hidroksil radikallerine dönüştürülmesi ve en nihayetinde KV'nin sudan giderimi kapsamlı olarak incelenmiştir. Birçok parametrenin etkisinin belirlenmesi ve diğer parametreler ile etkileşiminin ortaya konulabilmesi için çeşitli ön denemeler yapılmış olup, bu ön denelerden elde edilen veeiler ile Cevap Yüzey Metodu'nun Merkezi Kompozit Tasarımı'nda deney programları tasarlanmıştır. Bu tasarımlar sayesinde her bir yöntem geniş kapsamlı olarak değerlendirilmiş olup optimum giderim koşulları belirlenmiştir. Gerçekleştirilen deneylerde, UV/ H_2O_2 /HK-SF ve UV/ H_2O_2 /HK-MAG kombinasyonları ile yüksek KV giderim verimliliği elde edilmiştir. Farklı yöntemlerin renk giderim verimliliği incelendiğinde, SF doplanmış HK ile yapılan fotokatalitik oksidasyonda 200 ppm H_2O_2 , 0,375 g/L SF ve 1,125 g/L HK kullanıldığında, 68.75 dk'lık işlem süresinde %69,4 KV renk giderimi elde edilmiş olup, MAG doplanmış HK ile yapılan fotokatalitik oksidasyonda 600 ppm H_2O_2 , 1,5 g/L MAG ve 0,375 g/L HK kullanıldığında 60 dk'lık işlem süresinde %81 KV renk giderimi elde edilmiştir. MAG'in manyetik özellikleri sayesinde, işlem sonrası kolay bir şekilde ayrılabilmesi, bu yöntemi daha avantajlı kılan diğer bir faktördür.

Ayrıca, sentezlenen HK, HK-SF ve HK-MAG örneklerinin karakterizasyonu için SEM-EDX ve FT-IR analizleri yapılmış, bu analizler sayesinde elde edilen materyallerin yapısal ve yüzeysel özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Bu karakterizasyon çalışmaları, HK'lerin ve SF ve MAG doplanmış HK'lerin KV giderim süreçlerindeki rollerini ve potansiyellerini anlamamıza katkı sağlamıştır.

Anahtar Kelimeler: Maydanoz sapı, Sfalerit, Manyetit, Hidrotermal Karbonizasyon, Hidrokömür

Danışman: Doç. Dr. Erdal YABALAK, Mersin Üniversitesi, Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler Anabilim Dalı, Mersin.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF HYDROCHAR FROM SOLID FOOD WASTE IN SUBCRITICAL WATER MEDIUM AND EVALUATION OF ITS PERFORMANCE IN THE REMOVAL OF CRYSTAL VIOLET DYE FROM WATER

The idea of converting waste into high-value materials is important not only for the advantages gained from recycling waste but also for its potential to introduce new technologies, expand livelihoods, and create jobs. This contributes to a sustainable lifestyle in the future. The removal of synthetic dyes from water, which threatens the health of both humans and animals, especially aquatic life, is becoming increasingly important today. Therefore, powerful, eco-friendly, and progressive strategies need to be developed to purify water from these dyes. On the other hand, organic food waste causes environmental pollution and requires effective disposal strategies.

This study presents an effective method to address both significant issues simultaneously. It involves converting solid food waste, such as parsley stems, into high-value hydrochar, and using this hydrochar for the removal of a water pollutant, represented by Crystal Violet (CV) dye. Sphalerite (SF) and magnetite (MAG) ores are utilized to activate oxidation through their photocatalytic properties and to remove dyes from water using natural resources without side effects.

The thesis investigates the synthesis of hydrochars (HC) obtained from parsley stems, doping HC with SF and MAG, and the removal of CV dye from water using raw HC and SF- and MAG-doped HCs. Under UV irradiation, the photocatalytic effect of SF and MAG-doped HCs, which converts the H_2O_2 oxidant into hydroxyl radicals, and ultimately the removal of CV from water, has been comprehensively studied. Various preliminary trials were conducted to determine the effects of multiple parameters and their interactions, and experimental programs were designed using the Central Composite Design of Response Surface Methodology based on the results of these preliminary trials. These designs allowed for a comprehensive evaluation of each method and the determination of optimum removal conditions. High CV removal efficiencies were achieved with UV/ H_2O_2 /HC-SF and UV/ H_2O_2 /HC-MAG combinations in the experiments. When using 200 ppm H_2O_2 , 0.375 g/L SF, and 1.125 g/L HC in photocatalytic oxidation with SF-doped HC, 69.4% CV removal was achieved in 68.75 minutes. In photocatalytic oxidation with MAG-doped HC, using 600 ppm H_2O_2 , 1.5 g/L MAG, and 0.375 g/L HC, 81% CV removal was achieved in 60 minutes. The magnetic properties of MAG, which allow for easy separation after the process, make this method even more advantageous.

Furthermore, SEM-EDX and FT-IR analyses were conducted for the characterization of synthesized HC, HC-SF, and HC-MAG samples. These analyses provided detailed insights into the structural and surface properties of the obtained materials, contributing to the understanding of the roles and potentials of HCs and SF- and MAG-doped HCs in the CV removal processes.

Keywords: Parsley stalks, Sphalerite, Magnetite, Hydrothermal Carbonization, Hydrochar.

Advisor: Assoc. Prof. Erdal YABALAK, Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Mersin University, Mersin.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması süresince, her aşamada katkıda bulunan, olumlu tavır ve bakış açılarıyla beni cesaretlendiren, yönlendiren, bilgi ve becerilerini bana aktaran, sabrı ve anlayışı için tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Erdal YABALAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yardımlarından dolayı meslektaşım ve arkadaşlarıma saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Doç. Dr. Mehmet Ali KURT'a tez kapsamında kullanılan manyetit ve sfalerit cevherlerini sağladığı için teşekkürlerimi sunarım.

Canım Babam, yüzünüzdeki mutluluğu, bu başarının sevincini görmeyi umuyordum. Beni destekleyen ve teşvik eden tüm aileme, hayatımı kolaylaştırmak için hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan ve ilgisini eksik etmeyen sevgili anneme sevgi ve saygılarımla teşekkür ederim.



Bu tez çalışması, Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2022-2-TP2-4742 numaralı proje ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
DIŞ KAPAK	i
İÇ KAPAK	ii
ONAY	iii
ETİK BEYAN	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
TABLolar DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	3
2.1. Biyokütle ve Biyo/hidrokömüre dönüştürme yöntemleri	3
2.2. Hidrokömür Üretim Teknolojileri	4
2.3. Literatür Araştırması	6
2.4.1. Su Kirliliği Nedir	8
2.4.2. Hastalıklar, Tıbbi Sorunlar	9
2.4.3. Konsantrasyonun Önemi	9
2.5. Boyalar	9
2.6.1. Kristal Viyole Ve Uygulama Alanları	10
2.6.2. Önlemler/Tedbirler	11
2.7. Sfalerit	11
2.8. Manyetit	12
2.9. Fotokataliz	12
2.9.1. Manyetitin Fotokatalitik Özelliği	13
2.9.2. Sfalerit Fotokatalitik Özeliğini	14
3. MATERYAL ve YÖNTEM	17
3.1. Kullanılan Materyal ve Cihazlar	17
3.2. Subkritik Su Ortamında Hidrokömür Sentez Yöntemi	18
3.3. Sentezlenen Hidrokömürlere Manyetit ve Sfalerit Doplanması	19
3.4. KV'nin Sfalerit /Manyetit Doplanmış Hidrokömür İle Fotokatalitik Renk Giderim Metodu	20
3.5. Merkezi Kompozit Tasarımı (MKT) Modellemesi	21
3.6. UV-VIS Yöntemi İle Renk Giderimin Belirlenmesi	22
3.7. Hidrokömür, Hidrokömür/Katalizör (HK-SF, HK-MAG) Karakterizasyonu	23
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	25
4.1.Ön Denemeler	25
4.1.1. Hidrojen Peroksit İle KV Boyasının Renk Giderimi (HPRG)	25
4.1.2. Sfalerit İle KV Boyasının Renk Giderimi (SFRG)	25
4.1.3. KV'in Renk Giderim Verimi Üzerinde Uygulama Süresinin Etkinliğinin Belirlenmesi (USRG)	26
4.1.4. Sfalerit Ve Hidrokömür (SHRG) İle KV Boyasının Renk Giderimi Üzerine Ön Denemeler	27
4.1.5. Manyetit Ve Hidrokömür İle KV Boyasının Renk Giderimi (MHRG)	28
4.2. SHRG Yönteminde Uygulanan MKT Modelinin Değerlendirilmesi	29
4.3. MHRG Yönteminde Uygulanan MKT Modelinin Değerlendirilmesi	38
4.4. KV'nin Parçalanmasının Fotokatalitik Mekanizması	46
4.5. HK'lerin Karakterizasyonu	48
4.5.1. SEM-EDX İle Elde Edilen Yüzey Morfolojisi Ve Element İçeriği Analiz Sonuçları	48
4.5.2. FT-IR Analiz Sonuçları	52
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	57

	Sayfa
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	69
ESERLER	69



TABLÖLER DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 3.1. SHRG metodunda uygulanan MKT tasarımının deneysel değişkenlerinin değerleri ve seviyeleri.	21
Tablo 3.2. MHRG metodunda uygulanan MKT tasarımının deneysel değişkenlerinin değerleri ve seviyeleri.	21
Tablo 4.1. SHRG metodunda elde edilen deneysel ve hesaplanan renk giderim yanıtları ve kalıntı değerleri.	30
Tablo 4.2. SHRG metodunda uygulanan MKT tasarımının ANOVA sonuçları.	32
Tablo 4.3. SHRG metodunda uygulanan MKT tasarımının regresyon katsayıları.	33
Tablo 4.4. MHRG metodunda elde edilen deneysel ve hesaplanan renk giderim yanıtları ve kalıntı değerleri.	39
Tablo 4.5. MHRG metodunda uygulanan MKT tasarımının ANOVA sonuçları.	40
Tablo 4.6. MHRG metodunda uygulanan MKT tasarımının regresyon katsayıları.	41

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Biyokütleyi Biyo/hidrokömüre dönüştürme yöntemleri	4
Şekil 2.1. Hidrokömür üretimi için önerilen reaksiyon ağı	5
Şekil 2.2. Su kirliliğinin kaynakları	8
Şekil 2.3. Kristal viyole (KV) çözeltisi (20 ppm)	10
Şekil 2.4. KV'nin yapısal formülü	11
Şekil 2.5. Fotokatalitik olayı ve tepkimeleri	13
Şekil 3.1. Hidrokömür üretimi için kullanılan sabit yataklı yüksek basınç reaktörü	17
Şekil 3.2. Kalitatif ve Kantitatif analizlerde kullanılan UV-Vis spektrofotometresi	18
Şekil 3.3. Çalışmada kullanılan Ultraviyole Lamba	18
Şekil 3.4. Subkritik Su Ortamında maydanoz saplarından hidrokömür sentezi	19
Şekil 3.5. (a ₁) Sfalerit cevheri, (a ₂) öğütülmüş sfalerit, (b ₁) Manyetit cevheri, (b ₂) öğütülmüş manyetit	20
Şekil 3.6. (a) Hidrokömürlere Manyetit Doplanması, (b) Hidrokömürlere Sfalerit Doplanması	20
Şekil 3.7. KV boyasının sulu çözeltisinin UV absorpsiyon spektrumu	22
Şekil 3.8. a) 20 ppm KV sulu çözeltisinin deney numuneleri, b) 254 nm UV ışığımaruz bırakılan KV sulu çözeltisi numuneleri	22
Şekil 3.9. Manyetit doplanmış hidrokömür katalizörünün deney sonundan çözelti ortamından ayrılması	23
Şekil 4.1. Hidrojen peRoksit konsantrasyonunun renk giderimi üzerindeki etkisi	25
Şekil 4.2. Sfalerit konsantrasyonunun KV'in renk giderimi üzerine etkisi	26
Şekil 4.3. Uygulama süresinin KV'in renk giderimi üzerine etkisi	26
Şekil 4.4. KV'in renk giderimine HK ve SF'nin kombine etkisi etkisi (H ₂ O ₂ : 200 ppm)	27
Şekil 4.5. KV'in renk giderimine HK ve SF'nin kombine etkisi etkisi (H ₂ O ₂ : 400 ppm)	27
Şekil 4.6. KV'in renk giderimine HK ve SF'nin kombine etkisi etkisi (H ₂ O ₂ : 600 ppm)	28
Şekil 4.7. KV'in renk giderimine HK ve MAG'in kombine etkisi etkisi (H ₂ O ₂ : 0-200 ppm)	28
Şekil 4.8. SHRG yönteminde uygulanan MKT modelinin gerçek ve tahmin edilen değerleri arasındaki korelasyon.	33
Şekil 4.9. SHRG yönteminde uygulanan MKT modelinde kalıntıların deneysel çalışmalara karşı grafiği.	34
Şekil 4.10. SHRG yönteminde hidrokömür derişimi ve oksidant derişiminin (H ₂ O ₂) KV'nin renk giderimi üzerindeki birleşik etkileri.	35
Şekil 4.11. SHRG yönteminde uygulama süresi (dk) ve katalizör derişiminin (SF) KV'nin renk giderimi üzerindeki birleşik etkileri.	36
Şekil 4.12. SHRG yönteminde Hidrokömür derişimi ve katalizör derişiminin (SF) KV'nin renk giderimi üzerindeki birleşik etkileri.\	37
Şekil 4.13. SHRG metodunda uygulanan MKT modelinin küp grafiği.	38
Şekil 4.14. MHRG yönteminde uygulanan MKT modelinin gerçek ve tahmin edilen değerleri arasındaki korelasyon.	42
Şekil 4.15. MHRG yönteminde uygulanan MKT modelinde kalıntıların deneysel çalışmalara karşı grafiği.	43
Şekil 4.16. MHRG yönteminde oksidant derişimi (H ₂ O ₂) ve katalizör derişiminin (MAG) KV'nin renk giderimi üzerindeki birleşik etkileri.	43
Şekil 4.17. MHRG yönteminde uygulama süresi (dk) ve katalizör derişiminin (MAG) KV'nin renk giderimi üzerindeki birleşik etkileri.	44
Şekil 4.18. MHRG yönteminde HK miktarı ve katalizör (MAG) miktarının KV'nin renk giderimi üzerindeki birleşik etkileri.	45
Şekil 4.19. MHRG metodunda uygulanan MKT modelinin küp grafiği.	46

Şekil 4.20. SEM görüntüleri. A1 (1000×), A2 (500×) Ham maydanoz HK; B1 (1000×) ve B2) (500×) SF doplanmış HK; C1 (1000×) ve C2 (500×) MAG doplanmış HK; D1 (1000×) ve D2 (500×) SF doplanmış HK, deney 22 sonrası; E1 (1000×) ve E2 (500×) MAG doplanmış HK, deney 1 sonrası.	49
Şekil 4.21. Ham HK'ün SEM-EDX görüntüsü.	50
Şekil 4.22. SF doplanmış HK'ün SEM-EDX görüntüsü.	50
Şekil 4.23. MAG doplanmış HK'ün SEM-EDX görüntüsü.	51
Şekil 4.24. 22 nolu deneyden sonra SF doplanmış HK'ün SEM-EDX görüntüsü.	51
Şekil 4.25. 22 nolu deneyden sonra MAG doplanmış HK'ün SEM-EDX görüntüsü	52
Şekil 4.26. maydanoz sapıların sentezlenen hidrokömürün (HK) ait FT-IR spektrumu	53
Şekil 4.27. HK ve SF karışımının ait FT-IR spektrumu	54
Şekil 4.28. HK ve MAG karışımının ait FT-IR spektrumu	55
Şekil 4.29. Kristal Viyole ait FT-IR spektrumu	56

SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltma/Simge	Tanım
HPRG	Hidrojen peroksit KV bayasının giderilmesin etkinliğinin incelenmesi üzerine ön denemeler
SFRG	Sfalerit'in fotokatalizör olarak etkinliğinin incelenmesi üzerine ön denemeler
USRG	Uygulama süresi etkinliğinin incelenmesi üzerine renk gidermesi
SHRG	Hidrokömür ve Sfalerit'in fotokatalizör olarak etkinliğinin incelenmesi üzerine renk gidermesi
MHRG	Hidrokömür ve Manyetit'in fotokatalizör olarak etkinliğinin incelenmesi üzerine renk gidermesi
MKT	Merkezi kompozit tasarım
CYM	Cevap Yüzey Metodolojisi
MS	Maydanoz sapı
HK	Hidrokömür
HTK	Hidrotermal karbonizasyon
HTL	Hidrotermal sıvılaştırma
HTG	Hidrotermal gazlaştırma
KV	Kristal viyole
BA	Biyolojik atıklar
LC	Lignoselüloz
LCB	Lignoselülozik biyolojik
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
FT-IR	Fourier Dönüşümü Kızılötesi (FTIR) spektroskopisi
EDX	Enerji Dağıtıcı X-Işını Spektroskopisi
SF	Sfalerit ZnS
MAG	Manyetit Fe ₃ O ₄
ppm	Milyonda Parça
UV-Vis	Ultraviyole spektrofotometre
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
US	Uygulama süresi
ANOVA	İstatistiksel Analizlerde Kullanılan Bir Tekniktir, (Analysis of Variance)
Sd	Serbestlik Derecesi

1. GİRİŞ

Atıkları yüksek katma değeri olan malzemelere dönüştürme konsepti, sadece atıkların değerlendirilmesinden dolayı sağlanan faydaları için değil, aynı zamanda yeni teknolojiler, geçim kaynakları ve yeni iş imkanları geliştirme potansiyeli sağladığı ve gelecekte sürdürülebilir bir yaşam tarzını teşvik ettiği de için giderek önem kazanmaktadır.

Geçtiğimiz yüzyılda, antropojenik faaliyetlerin gelişimi, büyük bir enerji talebi ve kaynakların tüketimi ile sonuçlandı. Üretim, bertaraf maliyetleri, insan sağlığına yönelik tehlike, depolama için arazi kullanımı, arazi ve su kirliliği, iklim değişikliği vb. nedeniyle hem ekonomik hem de ekolojik/sosyal açılardan küresel bir sorundur. Eldeki veriler incelendiğinde, 8 milyon tonun üzerinde plastik her yıl okyanuslara atıldığı ve 2017'de denizlerin yaklaşık 5 trilyon parça plastikle kirlendiği görülmektedir. Bu bağlamda, insani faaliyetlere bağlı olarak oluşan ve biyolojik olarak parçalanabilen veya parçalanamayan kalıntılar veya biyolojik atıklar (BA) da mevcuttur (Tun vd., 2018).

Avrupa Komisyonu BA kapsamına bahçe ve park atıkları, evlerden, restoranlardan, yiyecek içecek servislerinden, perakende tesislerden ve gıda fabrikalarından kaynaklanan gıda işleme ve mutfak atıklarını da dahil etmeyi teklif ederken, literatür daha genel bir temelde BA sınıflandırmasını evsel ve kanalizasyon atıklarını, gübreyi, gıda atıklarının yanısıra ormancılık, tarım ve balıkçılıktan kaynaklanan kalıntıları da kapsayacak şekilde genişletmektedir (Tun vd., 2018).

Hangi sınıflandırma göz önünde bulundurulursa bulundursun, BA, muazzam miktarda organik ve inorganik maddeyi temsil eder. Dünya Bankası, 2025 yılına kadar, dünya çapında kentsel alanlardaki belediye katı atıklarının (BA'nın yalnızca bir kısmı) yılda 2,2 milyar tona ulaşabileceğini ve atık üretim oranlarının iki katına çıkabileceğini tahmin etmektedir ve atık üretim oranları, önümüzdeki yirmi yılda gelişmekte olan ülkelerde iki katına çıkabilir (Hoorweg, 2012). Biyoatıkların en yaygın bertaraf yöntemleri, aerobik veya anaerobik koşullar altında mikrobiyal bozunma, termal bozunma ve çöp sahasına göndermeyi içermektedir.

Son yıllarda, BA'nın potansiyeli, düşük değerli atıkları yeni malzeme ve ürünlere dönüştürmek için stratejiler belirlemeyi amaçlayan akademik ve endüstriyel camialar tarafından artan bir ilgi görmüştür ve eş zamanlı olarak, biyoatık işlemenin entegre edilmesiyle atıktan değerli işletmelere dayalı teknolojik ve iş modelleri geliştirilmiştir (A. Bennett vd., 2016; Klitkou vd., 2019; Luque, 2015; Ouyang vd., 2017; Rodríguez-Padrón vd., 2018). Bu bağlamda balık/karides atıkları, uçucu kül, lignoselülozik gıda kaynaklı atıklar, sıgır gübresi ve evsel atıklar BA'nın model örnekleri haline gelmektedir. Bu tür kalıntıların geniş üretimi, yaygın varlığı ve kimyasal zenginliği, hem BA'nın çevresel etkisinin etkin şekilde azaltılması hem de ekonomik kâr için en umut verici perspektiflerden biri haline gelmektedir.

Sentetik bir bazik-katyonik boya olan kristal viyole (KV), sulu çözeltide menekşe rengindedir. Katyonik boyalar, negatif yüklü hücre zarı yüzeyleri ile kolayca etkileşime girebildikleri ve hücrelere girebildikleri ve sitoplazmada konsantre olabildikleri için anyonik boyalardan daha toksiktir (Li, 2010). KV, tekstil boyama endüstrilerinde biyolojik leke, dermatolojik ajan, veteriner ilacı, zararlı bakterilerin

çoğalmasını engellemek için kümes hayvanı yemine katkı maddesi olarak yaygın olarak kullanılan tipik bir trifenilmetan boyadır (Idaka vd., 1985). KV, memeli hücreleri için toksiktir ve aynı zamanda bir mutajen, mitotik zehir (He vd., 2010) ve kanıtlanmış güçlü bir kanserojendir (Senthilkumaar vd., 2006). Orta derecede göz tahrişinden sorumludur ve ışığa karşı ağırlı hassasiyete neden olur. Kornea ve konjonktivada kalıcı hasara neden olabilir (Jones ve Falkinham, 2003). KV'nin solunması solunum yollarında tahrişe, kusmaya, ishale, ağrıya, baş ağrısına ve baş dönmesine neden olabilir. Uzun süreli maruz kalma, mukoza zarına ve gastrointestinal sisteme zarar verebilir (Ghosh ve Bhattacharyya, 2002). Su kütlelerindeki renk, güneş ışığının alt katmanlara nüfuzunu azaltarak su yaşamını etkiler. Suda çözünebilen boyalar zayıf biyo-bozunurlukları ile karakterize edilir ve toplam boyanın yaklaşık % 20'sinin üretim prosesi sırasında atık sularda kaldığı tahmin edilmektedir (Huang vd., 2008).

Mevzuatların sıkılaşmasıyla birlikte boya atıklarının arıtımı konusuna büyük önem verilmiştir. Bu nedenle, genel olarak boyaların ve özel olarak KV'nin su/atık sudan uzaklaştırılması oldukça arzu edilir. Sentetik boyalar doğası gereği stabil olarak hazırlandıklarından, parçalanamayan veya zor parçalanan moleküller geleneksel arıtma yöntemleriyle sulu fazdan uzaklaştırmaya uygun değildir (Huang vd., 2008). Ancak yıllar geçtikçe elektro-koagülasyon (Khansorthong ve Hunsom, 2009), membran bazlı ayırma işlemi (Purkait vd., 2006) ve biyokimyasal bozunma (Kagalkar vd., 2009) gibi tekniklerin bu sorunu ortadan kaldırma olasılığı ortaya çıkmıştır. Ancak bu yöntemlerin büyük ölçekli birimlere uygulanamaması ve hem enerji hem de kimyasal kullanım yoğunlukları nedeniyle dezavantajları bulunmaktadır.

Bu nedenlerle bu tez çalışmasında, hidrokömür bazlı-doğal fotokatalizör destekli, çevreci ve sürdürülebilir bir teknik sunulmuş olup, model bir kirletici olarak seçilen KV boyanın renginin giderilmesindeki etkinliği araştırılmıştır. Bu kapsamda, doğal fotokatalizörler olan sfalerit ve manyetit katı gıda atığı olan maydanoz sapından subkritik su şartlarında hidrotermal olarak elde edilen hidrokömüre ilave edilmiş olup, elde edilen nihai ürünün UV ışığı altında hidrojen peroksitin aktifleştirilmesi ve KV'yi sudan gidermedeki performansı incelenmiştir. KV'nin sudan gideriminde deneysel parametrelerin değerlendirilmesi ve deneysel prosesin optimizasyonu için cevap yüzey metodolojisinin (CYM) merkezi kompozit tasarımı (MKT) uygulanmıştır.

Yapılan çalışmada çevre dostu doğal malzemeler kullanarak KV boyası sudan giderilmiş olup, uygulanan yöntemde, hem doğal malzemelerin ve gıda atıklarının katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülmesi sağlamıştır hem de elde edilen ürünlerin atık suyun arıtımında kullanılmasında kullanılabilirliğini ortaya konulmuştur.

2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. Biyokütle Ve Biyo/Hidrokömüre Dönüştürme Yöntemleri

Lignoselüloz (LC), yılda yaklaşık 181.5 milyar tonluk tahmini küresel üretimle, dünyadaki en bol bulunan yenilenebilir biyokütledir (Chen vd., 2017). Bu malzemenin çoğu, nihayetinde CO₂ ve su sağlayan mikrobiyal ayrışma ve dönüşümlerden geçen karasal ekosistemlerin doğal karbon döngüsünde yer alır. Bununla birlikte, LC'nin önemli bir kısmı, fenolik, polisakkarit ve protein içeriği sayesinde enerji, kimyasallar, malzemeler ve gıda için umut verici kaynaklar olan çoğunlukla ormancılık ve tarım endüstrilerinden gelen biyoatık üretir (Chen vd., 2017; Kim vd., 2019; Kuila ve Sharma, 2017; Ma vd., 2019). Lignoselülozik biyolojik rafinerilerin (LCB) başlıca zorlukları, lignin içeriğine, selülozun kristalliliğine ve partikül boyutuna bağlı olan LC bileşenleri (lignin, selüloz ve hemiselüloz) arasında meydana gelen güçlü etkileşimlerden kaynaklanır ve bu biyokütleyi oldukça dirençli ve inatçı bir yapı haline getirir (Padrino vd., 2018). LCB'lerin başarısının anahtarı, büyük ölçüde, LC bileşenlerini ayırmak ve bunların biyoyakıtlara ve biyokimyasallara daha fazla işlenmesine izin vermek için besleme stoklarının etkili fraksiyonasyon ön işlemlerine dayanır.

LC parçalanması için geliştirilen çoklu yöntemlerden, mevcut teknolojiler çoğunlukla enzimatik hidroliz, hidrotermal sıvılaştırma, asit ve alkali hidroliz, amonyak lifi genleşmesi, buhar patlaması ve mekanik öğütme gibi termokimyasal dönüşümden yararlanır; bununla birlikte, iyonik sıvı çözücülerde ekstrüzyon ve çözünmeye dayalı diğer daha az enerji gerektiren prosedürler ortaya çıkmaktadır (Bhalla vd., 2013; Brandt vd., 2013; Duque vd., 2017; Gogoi ve Hazarika, 2017; Jiang vd., 2018; Karnaouri vd., 2019).

Büyük sanayi tesislerinde çevre kirliliğine ve ekonomik verimliliğe dikkat edilmelidir. Lignoselülozun en yenilenebilir kaynaklardan biri olarak kullanımı, potansiyel olarak ekonomik, sosyal ve çevresel faydalar sağlayabilecek aktif bir araştırma alanı haline gelmiştir (Sohni vd., 2018).

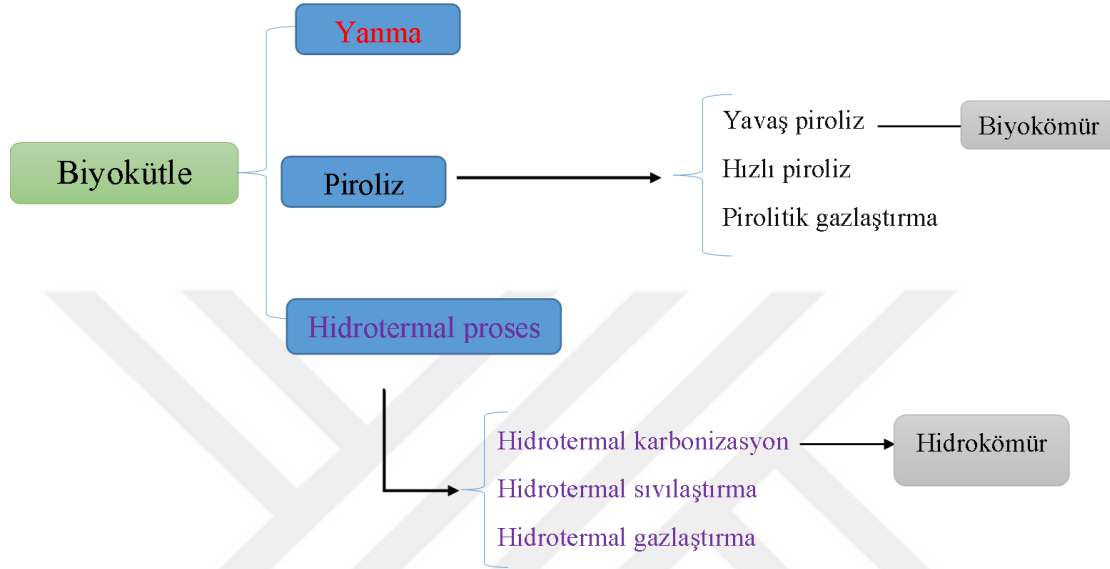
Son zamanlarda, karbon bazlı malzemelere olan talep aşamalı olarak artmıştır. Ayrıca, yenilenemeyen petrol kaynakları kullanılarak aktif karbon gibi karbon malzemelerin üretiminin yüksek maliyeti, çevresel kaygılardan biri olarak kabul edilmiştir. Bu nedenle, yenilenebilir kaynaklar kullanarak karbon malzemeleri üretmeye yönelik küresel talep, yıllık % 10 oranında artmıştır (Ayinla vd., 2019; Namazi vd., 2016).

Piroliz ve hidrotermal karbonizasyon (HTK), başlıca ürünler olarak biyo/hidrokömür üretimine yönelik iki termokimyasal dönüşüm teknolojisidir (Şekil 1.1)(Cheng ve Li, 2018). Bu termokimyasal işlemler, organik bileşikler barındıran biyokütleyi karbon yönünden zengin malzemelere dönüştürmeyi amaçlar. 300-650 °C'lik bir reaksiyon sıcaklığında farklı biyokütlelerin sıcaklıklarda bozunması piroliz olarak ifade edilir.

Ayrıca, atıklar da dahil olmak üzere organik maddelerin oksijensiz bir ortamda dönüştürülmesi prosesi olarak da bilinen bu proseste biyokütle katı sıvı ve gaz fazında ürünlere dönüştürülebilir. Böylece

piroliz işlemi sonunda elde edilen ürünler ayrıştırılarak birçok farklı alanda değerlendirilir. Ayrıca reaksiyon süresi ve ısıtma hızına bağlı olarak piroliz işlemi hızlı, orta ve yavaş olmak üzere farklı kategorilere ayrılır.

Yavaş pirolizde, ısıtma hızı düşük ve reaksiyon süresi uzun olup, bu durum daha yüksek katı ürün verimi ile sonuçlanır (Leng ve Huang, 2018; Papari ve Hawboldt, 2018).



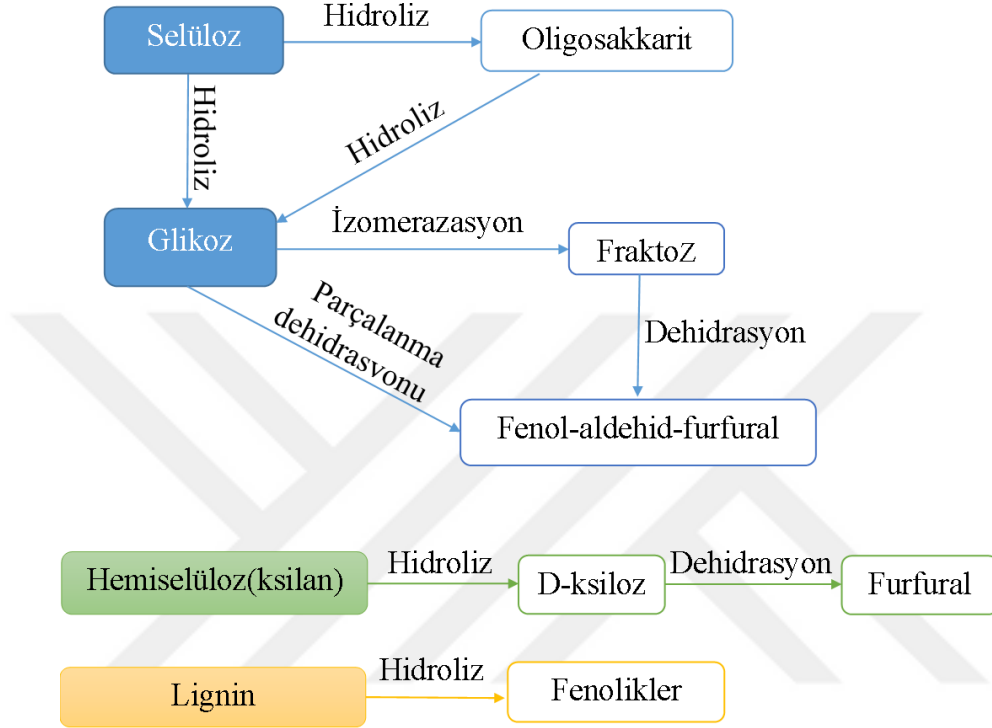
Şekil 1.1. Biyokütleyi Biyo/hidrokömüre dönüştürme yöntemleri (Masoumi vd., 2021)

HTK prosesi kurutma adımı gerektirmediğinden, yavaş piroliz ile karşılaştırıldığında umut verici bir teknoloji olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle HTK, genellikle ıslak biyokütle için ekonomik olarak avantajlı kabul edilir (Cheng ve Li, 2018; Hoekman vd., 2013). HTK genellikle 180 °C - 240 °C arasında değişen sıcaklıklarda ve uygulama sürelerinde (örneğin, 5-240 dakika boyunca) subkritik su ortamında gerçekleştirilmekle beraber (Mumme vd., 2011; Shen, 2020)(Shen, 2020; Mumme vd., 2011), 100-374 °C aralığında ve bu sıcaklıklarda suyun sıvı halde kalmasını sağlayacak kadar basınç altında gerçekleştirildiği yaygın olarak bildirilmiştir (Yabalak, 2018).

2.2. Hidrokömür Üretim Teknolojileri

Hidrotermal teknolojiler, çalışma koşullarına göre üç aşamalı olarak (karbonizasyon, sıvılaştırma ve gazlaştırma) kategorize edilebilen, yüksek enerji tüketen kurutma adımının ortadan kaldırılması yoluyla ıslak biyokütlelerden değerli ürünler üretmek için umut verici teknolojiler olarak kabul edilmektedir (Elliott, 2016; Kumar vd., 2018). Şekil 1.1'de gösterildiği gibi, ana katı ürün olarak hidrokömür üretmek için kullanılan HTK'ye ek olarak, hidrotermal sıvılaştırma (HTL) ve hidrotermal gazlaştırma (HTG) gibi iki işlem daha vardır.

Hidrokömür üretim sürecinde biyo-ham petrol ve sentez gazının yanında yan ürün olarak elde edilir. HTL ve HTG yoluyla uygun bir sürdürülebilir adsorban veya katalizör/katalizör desteği olarak hidrokömür üretiminin amacı, atık malzemeleri azaltmak, katma değeri yüksek ürünlere dönüştürmek ve enerji sağlamaktır (Sharma vd., 2020; Tekin vd., 2014). (Şekil 2.1), selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşan biyokütleden hidrokömür oluşum mekanizmasını göstermektedir.



Şekil 2.1. Hidrokömür üretimi için önerilen reaksiyon ağı (Masoumi vd., 2021).

Bu bileşenler, furfural gibi ara ürünler üretmek için bir dizi hidroliz, izomerizasyon ve dehidrasyona ve son olarak hidrokömür üretmek için polimerizasyona tabi tutulur (Zhang vd., 2019). Hidrokömür, biyokömlere göre daha düşük bir yüzey alanına sahiptir. Bununla birlikte, oksijence zengin işlevselliğin bolluğu ve yüzeyde ketonlar, -COOH grupları ve -OH gibi kimyasal olarak aktif fonksiyonel grupların varlığı nedeniyle, hidrokömürün adsorpsiyon kabiliyeti biyokömürden daha yüksektir (Qambrani vd., 2017).

Bu nedenle, sulu çözeltiler için mineral ve organik kirleticiler için hidrokömür kullanımı hakkında birçok çalışma rapor edilmiştir. Hidrokömürlerin adsorpsiyon verimliliği, fizikokimyasal özelliklerine, deneysel koşullara ve adsorplanacak maddenin özelliklerine bağlıdır. Hidrokömür konsantrasyonunun artmasıyla birlikte, hedeflenen kirleticilerin adsorbe edilmesinden sorumlu olan yüzey fonksiyonel grupları da artar. Li ve ark. (2016) ayrıca Kongo kırmızısı boyasını adsorbe etmek için bambudan ürettikleri hidrokömürü kullanmışlar ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 97 mg/g hidrokömür olduğunu tespit etmişlerdir (Masoumi vd., 2021).

2.3. Literatür Araştırması

Literatürde, hidrokömürlerin, sahip oldukları birçok yararlı fizikokimyasal özelliklerinden dolayı, çevre, enerji, adsorbent ve medikal uygulamalarında kullanım potansiyellerinin olduğu bildirilmiştir. Fang ve ark. (2018), hidrokömürün biyolojik aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir (Fang vd., 2015).

Ayrıca, Li ve ark. (2016) Kongo kırmızısı ve 2-naftolün adsorpsiyonu için ürettikleri bir seri bambu hidrokömürünü karakterize etmişlerdir ve değerlendirmişlerdir. Bambu hidrokömürlerinin yüzey alanlarının Brunauer-Emmett-Teller'e (BET) göre sırasıyla 2,63 m²/g ile 43,07 m²/g arasında değiştiğini, ortalama gözenek çaplarının sırasıyla 3,05 nm ile 3,83 nm arasında değiştiğini ve gözenek hacimlerinin 0,02 cm³/g ile 0,53 cm³/g arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Hidrokömürlerin yüzeylerinin çeşitli fonksiyonel gruplara sahip olduğunu bildirmişlerdir. Hidrokömürlerin fizikokimyasal özellikleri hidrotermal koşullara bağlı olduğunu, tüm hidrokömürlerin sulu çözeltilerden Kongo kırmızısı ve 2-naftol adsorbe edebildiğini bildirmişler ve Kongo kırmızısı için en büyük adsorpsiyon kapasitesinin 25 °C'de 0,1 mg/mL denge konsantrasyonunda 33,7 mg/g, 2-naftol için en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin 25 °C'de 12,2 mg/g ve 0,1 mg/mL olduğunu hesaplamışlardır (Li vd., 2016)(Li vd., 2016).

Çam ağacı ve pirinç kabuğundan elde edilen hidrokömürler HTL tekniği ile üretilmiş ve Liu ve Zhang (2009) tarafından sulu çözeltilerden kurşunun uzaklaştırılmasında uygulanmıştır. Biyokütlenin biyoyakıta hidrotermal dönüşümü, yan ürün olarak özel bir tür biyokömür üretebilir. Bu biyokömür, yüksek sıcaklıkta pirolizden elde edilen biyokömürden oldukça farklıdır. Bu çalışmada, çam ağacının (P300) ve pirinç kabuğunun (R300) hidrotermal sıvılaştırılmasından hazırlanan iki biyokömür karakterize edilmiş ve sulu çözeltilerden kurşunun uzaklaştırılması araştırılmıştır. Adsorban olarak biyokömürler için oldukça önemli olan hidrotermal işleminden sonra düzensiz yüzey ve çok daha fazla oksijen içeren gruplar gelişmiştir. Biyokömürlere kurşun adsorpsiyonu, çözelti pH'ından güçlü bir şekilde etkilenmiştir. adsorpsiyon verileri Langmuir modeliyle belirlenmiş. Maksimum kurşun adsorpsiyon kapasiteleri 318 K'de P300 ve R300 üzerinde sırasıyla 4,25 ve 2,40 mg/g olmuştur. (Liu ve Zhang, 2009).

Adsorpsiyon çalışmasının termodinamiği, fiziksel bir endotermik süreç olduğu için yüksek sıcaklıkların kurşunun adsorpsiyonunu desteklediğini ortaya koymuştur. Fagnani ve ark. (2019), simüle edilmiş bir baca gazından CO₂'yi adsorbe etmek için hidrokarbonizasyon tekniği ile şeker kamışı küspesinden elde ettikleri ve aktive ettikleri hidrokömürü kullanmışlardır (Fagnani vd., 2019).

Spataru ve ark. (2016), atık sudan ortofosfat anyonu ve bakır katyonunu uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Çalışmalarında su arıtma tesisinden çıkan atık çamurundan elde ettikleri ve KOH ile aktifleştirdikleri hidrokömürü kullanmışlardır. Bu çalışma aynı zamanda belediye atık suarıtma tesisinden elde ettikleri atık suyundan % 97'den fazla ortofosfat giderimi sağlayabileceğini de göstermişlerdir (Spataru vd., 2016).

Ronix ve ark. (2017), kahve kabuğundan elde ettikleri hidrokömürü sulu çözeltiden metilen mavisi (MB) boyasının gideriminde kullanmışlardır. Maksimum adsorpsiyon verimi, 4 saatlik reaksiyon süresi için 210 °C'de 34,9 mg/g hidrokömür olarak bulmuşlardır. Adsorpsiyon çalışmaları, HK'ün MB için iyi tek katmanlı adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu ve sürecin endotermik ve kendiliğinden olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşimin tercihen fizisorpsiyon yoluyla gerçekleştiği ancak H-bağının da bu süreçte önemli bir rol oynadığı görülmüştür. Bu nedenle kahve kabukları, iyi gelişmiş yüzey alanına sahip hidrokömürlerin öncüsü olarak yüksek potansiyele sahip olduğunu bildirmişlerdir (Ronix vd., 2017).

Zhu ve ark. (2016), buğday samanından elde ettikleri ve bizmut katkıladıkları biyokömürler ile sulardan arsenik, fosfor ve krom iyonlarının adsorpsiyonunu araştırmışlardır (Zhu vd., 2016). Bizmut partiküllerinin biyokömür matrisi içine yerleştirilmesi ile mikro-gözenekliliğin ve spesifik yüzey alanını arttırdığını belirtmişlerdir. Arsenik ve fosfor adsorpsiyonunda spesifik yüzey alanından ziyade bizmut katkılamanın daha etkili olduğunu bildirmişlerdir.

Yabalak ve Elneccar (2022), Muz kabuğu, karpuz kabuğu ve defne yaprağından hidrotermal yöntemle elde ettikleri hidrokömürleri karakterize etmişlerdir ve bu hidrokömürlerin malahit yeşilinin termal olarak aktifleştirilmiş persülfat yöntemi ile sulardan gideriminde katalitik aktivitelerini incelemişlerdir. En etkili hidrokömürün % 83,6 giderim sağlayan muz kabuğu olduğunu ve deneysel şartların 0,048 mM $K_2S_2O_8$, 2 g/L hidrokömür, 353 K ve 10 dk uygulama süresi olduğunu belirlemişlerdir (Yabalak ve Elneccar, 2022).

Teğin ve ark. (2022), ceviz ve fıstık kabuklarından subkritik su ortamında elde ettikleri hidrokömürleri metilen mavisinin sudan gideriminde adsorbent olarak kullanmışlardır. Bu hidrokömürlerin su arıtımında etkin olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir (Teğin vd., 2022).

Gözmen ve ark. (2009), Antrakinin boyası olan reaktif mavi 4'ün (RB4) bozunmasını, fotokatalitik oksidasyonla incelenmişlerdir. 5 mM IO_4^- ve 2 g/L TiO_2 kullanılan bu işlemle, TOC giderimi 60 ve 300 dakikalık tedavi sonrasında sırasıyla % 79 ve % 81 olmuştur (Gözmen vd., 2009).

Foroutan ve ark. (2023), atık portakal çekirdeklerinin atık su arıtımında kullanımını incelemişlerdir. Fe_3O_4 ile modifiye ettikleri portakal çekirdeği tozunun metilen mavisi ve kristal viyole boyaalarını sulardan gidermek için kullanmışlardır. İşlem sonunda, portakal çekirdeği tozu/ Fe_3O_4 'ün manyetik özelliği sayesinde basit bir mıknatısla arıtılmış sudan kolayca ayrılabilirdiğini bildirmişlerdir (Foroutan vd., 2023).

Son yıllarda yüzey aktif maddeyle değiştirilmiş katı yüzey kullanılarak organik kirleticilerin uzaklaştırılması büyük ilgi görmüştür. Katı yüzey, yüzey üzerinde oluşturulan yapılar içindeki organik molekülleri çözme potansiyeline sahip misel benzeri yapılar oluşturmak üzere yüzey aktif madde tarafından değiştirilebilir. Son yirmi yıldır bu yeni ayrıştırma teknolojisi farklı organik bileşiklerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır (Adak vd., 2005a; Esumi ve Yamamoto, 1998; Jain vd., 1999). Nötr alüminanın yüzey modifikasyonu için anyonik bir yüzey aktif madde (AS) olan sodyum dodesil sülfat (SDS) kullanılmıştır. Alüminanın yüzeyinde organik kirleticileri su ortamından uzaklaştırabilen

misel benzeri yapılar oluşmuştur. KV'nin sudan giderilmesi için yüzey aktif maddeyle modifiye edilmiş alümina'nın (SMA) performansı incelenmiştir. Kinetik çalışmalar, KV'nin gideriminin ikinci dereceden kinetiğe uyduğunu göstermiştir. Ayrıca, adsorban dozunun ve başlangıç KV konsantrasyonunun KV'nin uzaklaştırılması üzerindeki etkilerini de incelenmiştir. (Adak vd., 2005b).

KV'nin sulardan giderimi şimdiye dek birçok çalışma yapılmış olup bu çalışmalar adsorpsiyon (Adak vd., 2005b; Espantaleón vd., 2003; Garg vd., 2003; Janoš vd., 2003), fotodegradasyon (Al-Momani vd., 2002; Kang vd., 2000), pıhtılaşma-topaklaşma(Papić vd., 2004), kimyasal oksidasyon(Baban vd., 2003; Salem, 2001), elektrokimyasal oksidasyon (Vlyssides vd., 1999), biyolojik proses (Ledakowicz vd., 2001) vb. gibi çeşitli arıtma teknolojilerinden oluşmaktadır. Ancak, yukarıda bahsedilen süreçlerin çoğu uygun maliyetli olmayıp çeşitli dezavantajları bulunmaktadır. Dolayısıyla, çevre dostu ve sürdürülebilir yeni yöntemlere ihtiyaç olup, bu yöntemlerin biyoatıkların katma değerinin artırılması ve söz konusu süreçlerde kullanılması büyük önem arz etmektedir.

2.4.1. Su Kirliliği Nedir

Su kirliliğini şöyle tanımlanmaktadır: “Su kirliliği, suyu içme, yemek pişirme, temizleme, yüzmeye ve diğer faaliyetler için kullanılamaz hale getiren maddelerle su kaynaklarının kirlenmesidir”. Kirleticiler kimyasalları, çöpleri, bakterileri ve parazitleri içerir. Her türlü kirlilik eninde sonunda suya ulaşmaktadır. Hava kirliliği de göllere ve okyanuslara ulaşmaktadır. Toprak kirliliği ise, yer altı su akıntılarına sızmakta, nehirlere ve okyanuslara ulaşabilmektedir. Bu nedenle boş bir araziye atılan atıklar, belirli bir döngü sonunda su kaynaklarını kirlitebilir (Şekil 2.2), (Gupta, 2016; Nazir, 2018)



Şekil 2.2. Su kirliliğinin kaynakları (Gupta, 2016; Nazir, 2018)

2.4.2. Hastalıklar, Tıbbi Sorunlar

Suyu kirleten maddeler toksik etki sebep olup nihayetinde hastalıklara yol açtığından canlıları tehdit etmektedir. Kötü arıtılmış kanalizasyondaki bakteri ve parazitler içme suyu kaynaklarına karışabilir ve kolera ve ishal gibi sindirim sorunlarına neden olabilir. Endüstrilerden, çiftliklerden, evlerden ve golf sahalarından gelen tehlikeli kimyasallar, pestisitler ve herbisitler, akut toksisiteye ve ani ölüme veya nörolojik sorunlara veya kansere yol açabilecek kronik toksisiteye neden olabilir.

Suyu içme ve yiyecek hazırlama amacıyla kullandığımızda birçok su kirletici madde vücudumuza girer. Kirleticiler sindirim sistemine girer. Buradan vücudun diğer organlarına ulaşarak çeşitli hastalıklara neden olabilirler. Kimyasallar, çamaşır yıkarken veya kirli suda yüzme sonucunda ciltle temas eder ve ciltte tahrişe neden olabilir. Su sistemlerindeki tehlikeli kimyasallar orada yaşayan hayvanları ve bitkileri de etkileyebilir. Bazen bu organizmalar sistemlerindeki kimyasallarla yaşamlarına devam ederler ve daha sonra insanlar tarafından tüketildiğinde, insanlarda hafif hastalıklara sebep olabilmekte veya daha güçlü toksik semptomlara neden olabilmektedir. Ayrıca bu kimyasal veya kirleticilere maruz kalan hayvanlar ve bitkiler ölebilir veya düzgün bir şekilde çoğalamayabilirler (Gupta, 2016; Nazir, 2018)

2.4.3. Konsantrasyonun Önemi

Bir kirletici için konsantrasyon, o maddenin sudaki miktarının ölçüsüdür. Milyonda Parça (ppm), 1.000.000 damla su ile karıştırılmış (seyreltilmiş) 1 damla kirletici (madde) olduğu anlamına gelir. Milyar Başına Parça (ppb) ise bir milyar çözücü/alıcı birim içinde 1 birim kirleticiyi ifade eder.

Bir kirleticinin derişimi, o kirleticinin insan ve diğer canlıların sağlığını tehdit etme ölçüsü olarak da algılanabildiğinden dolayı önem arzeder. Nitekim, birçok kimyasal/kirletici madde için birçok sağlık ve çevre örgütü tarafından açıklanan sınır derişimler bulunmaktadır. Söz konusu sınır derişimlerin üstündeki bir derişimde bulunabilecek kirleticilerin daha ciddi bir tehdit oluşturduğu öngörülür. Bu nedenle su kaynaklarına bırakılan küçük miktardaki kirleticileri bile hafife alınmamalı, bu kirletici için bildirilen yasal sınırlar dikkate alınmalıdır.

2.5. Boyalar

Boyalar, çeşitli endüstriler tarafından ürünlerini renklendirmek için kullanılan karmaşık organik bileşiklerdir. Doğal ve sentetik boyalar, günlük hayatımızda önemli bir rol oynadıkları için büyük ilgi gören bileşiklerdir. Tekstil, kâğıt, deri ve diğer malzemelerin boyanması veya basılması için kullanılan çok çeşitli teknik ve endüstriyel uygulamalar bulunmaktadır. Bu boyalardan bazıları toksik, kanserojendir ve cilt ve göz tahrişine neden olabilir. Birçok kanserojen ve alerjik sentetik boya günümüzde yasaklanmıştır. Henüz yasaklanmamış olsa da birçok boya tamamen güvenli olmayabilir.

Çoğu sentetik boya biyolojik olarak parçalanamaz; topraklarda ve nehirlerde birikerek ekolojik sorunlara neden olurlar. Sebzeler, hayvanlar ve mineraller gibi doğal kaynaklardan elde edilen boyalar, sentetik boyaların icadından önce popülerdi. Zararlı sentetik boyaların doğal muadili ile ikame edilmesi için çaba gösterilmiştir. Bununla birlikte, doğal boyalar dikkatle seçilmelidir - bazıları ne çevre dostudur ne de iyi performans gösterir. Boyalar, tekstil, matbaa, kauçuk, kozmetik, plastik, deri endüstrilerinde ürünlerini renklendirmek için yaygın olarak kullanılan renkli bileşiklerdir.

Boyalar temel olarak katyonik, anyonik, iyonik olmayan boyalar olarak sınıflandırılır. Sanayide kullanılan tüm boyalar arasında, elyafın renklendirilmesinde kullanılan boyalarda ilk sırayı tekstil sanayi almaktadır (Affat, 2021) Kumaşı boyamak suyu ve tekstili en çok kirletenlerden biridir.

Boyalar boyama dünya çapında ikinci en büyük su kirleticidir. Birleşmiş Milletler Dünya Su Geliştirme raporuna göre, farklı sektörlerden gelen tüm atık suların % 80'den fazlası yeterli arıtma yapılmadan çevreye salınmaktadır (Affat, 2021).

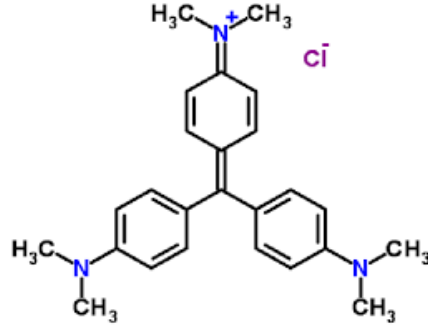
2.6.1. Kristal Viyole Ve Uygulama Alanları

Geniş bir kullanım alanına sahip olan ve sentetik-katyonik bir boya olan KV oldukça toksik bir boya olup anyonik boyalardan da daha toksiktir (Li, 2010). Kristal viyole veya gentian viole (Şekil 2.3), metil viole 10B veya heksametil pararosanilin klorür olarak da bilinir. IUPAC adı: 4-{Bis[4-(dimetilamino)fenil]metiliden}-N,N-dimetilsikloheksa-2,5-dien-1-iminium klorür, kimyasal formülü: $C_{25}H_{30}ClN_3$, (Şekil 2.4).



Şekil 2.3. Kristal viyole (KV) çözeltisi (20 ppm)

Boyanın rengi, sulu çözeltisinin asitliğine bağlı olup pH = +1,0 değerinde 420 nm ve 620 nm'de absorpsiyon maksimumuyla yeşilken, kuvvetli asidik bir çözeltide (pH = -1.0), boya maksimum 420 nm'de absorpsiyonla sarıdır. KV (pH indikatör), (pH = -1.0)'ın altında sarı rengider, pH 2,0'ın üstünde mavi mor regindedir (Adams ve Rosenstein, 1914).



Şekil 2.4. KV'nin yapısal formülü

KV tekstil ve kağıt boyası olarak kullanılır ve baskı, tükenmez kalem ve mürekkep püskürtmeli yazıcılar için lacivert ve siyah mürekkeplerin bir bileşenidir. Bazen gübre, antifriz, deterjan ve deri gibi çeşitli ürünleri renklendirmek için kullanılır. Boya, özellikle bakterileri sınıflandırmak için Gram boyamada histolojik bir leke olarak kullanılır (Bakbolini ve Pessika, 1977), Biyomedikal araştırmalarda, yapışık hücrelerin çekirdeklerini boyamak için kristal viole kullanılabilir (Klingenberg vd., 2014). Adli tıpta, parmak izlerini geliştirmek için kristal viole kullanılmıştır (Feldman vd., 1982).

2.6.2. Önlemler/Tedbirler

Farelerde yapılan bir çalışma, birkaç farklı organ bölgesinde doza bağlı karsinogenik potansiyel göstermiştir (Littlefield vd., 1985). ABD ve Kanada'da son zamanlarda KV'nin hayvan yeminde kullanımının güvenli olduğunun yeterli bilimsel verilerle gösterilmediği belirlenmiştir. Hayvanlar da dahil olmak üzere KV içeren tüm ilaç ürünlerinin kullanımının durdurulması önerilmiştir ve Kanadada mühendislik okullarının oryantasyon sırasında bu boyanın kullanımını yeniden gözden geçirmesine neden olmuştur (Adams ve Rosenstein, 1914). FDA raporuna göre, MG (malahit yeşili) gibi, KV suya maruz kaldığında balık dokusu tarafından kolayca emilir ve balıklar tarafından metabolik olarak löko kısmına, lökokristal menekşeye (LCV) indirgenir. Ulusal Toksikoloji Programı tarafından yapılan çeşitli çalışmalarda kanserojen olduğu ve kemirgenlerde kristal menekşenin mutajenik etkileri olduğu, Löko formunun farelerde renal, hepatik ve akciğer tümörünü indüklediği bildirilmiştir (Bond, 2019; Ryder vd., 2012)

2.7. Sfalerit

Kimyasal formülü ZnS olan sfalerit, kübik sistemde kristalleşmekte, elmas ve reçine parlaklığında doğal bir mineraldir. Sfalerit minerali kontak metamorfik kayalarda, magmatik kayalarda ve hidrotermal maden cevherlerinde doğal olarak oluşabilmektedir. Sfalerit minerali doğada sarı, yeşil, kahverengi, gri ve siyah renk tonlarında bulunabilmektedir. Endüstriyel ve metalik değeri

olan sfalerit çinko minerali olup (Aikawa vd., 2020) sülfidler grubunda yer almaktadır. Önemli demir dışı metal kaynağı olan çinko, ulusal ekonomilerde hayati role sahiptir (Yang vd., 2021).

2.8. Manyetit

Manyetit (Fe_3O_4), kıtasal kabukta en bol bulunan oksit minerallerinden biri (Nadoll vd., 2015) olup kübik sistemde kristalleşmektedir. Metalik parlaklığa sahip olan mineralin en belirgin özelliği kuvvetli manyetik (mıknatıslanma) özellik göstermesidir. Farklı magmatik, metamorfik ve tortul kayalarda oluşabilen manyetit minerali özellikle sülfür maden yataklarında, kontak ve bölgesel metamorfik kayalarında ve hidrotermal kayalarda siyah ve gri renk tonlarında bulunabilmektedir (Xiaoxu vd., 2023).

2.9. Fotokataliz

Fotokataliz, ışık yardımıyla kimyasal reaksiyonların hızlandırılması sürecini ifade eder. Bu reaksiyonlar, fotokataliz için kullanılan bir fotokatalizör adı verilen özel bir madde tarafından katalize edilir. Fotokataliz, çevresel uygulamalardan enerji üretimine kadar birçok farklı alanda kullanılır. Fotokataliz genellikle ultraviyole (UV) veya görünür ışık gibi elektromanyetik radyasyonun belirli bir dalga boyunda uygulandığı reaksiyonları içerir. Fotokataliz, özellikle kirleticilerin temizlenmesi, su arıtma, hava temizleme, güneş enerjisi üretimi, hidrojen üretimi gibi çevresel uygulamalarda kullanılırken, organik sentez gibi kimya alanlarında da önemli bir rol oynar. Fotokatalizde, fotokatalizör olarak işlev gören madde, ışığın etkisiyle katalizörün yüzeyinde elektronları uyarak kimyasal reaksiyonlara yol açar. Bu reaksiyonlar, fotokatalizörün yüzeyine adsorbe edilen moleküllerle etkileşime girerek yeni kimyasal bileşiklerin oluşmasına veya mevcut bileşiklerin parçalanmasına neden olabilir (Koe vd., 2020).

Fotokataliz, çevre dostu ve enerji verimli bir teknoloji olarak kabul edilir, çünkü kimyasal reaksiyonların hızlandırılması için dış enerji kaynaklarına ihtiyaç duymaz ve genellikle çevre için zararlı atıkların oluşumunu azaltabilir. Bu nedenle fotokataliz, sürdürülebilir çevresel uygulamalarda ve enerji üretiminde önemli bir potansiyele sahiptir (Koe vd., 2020).

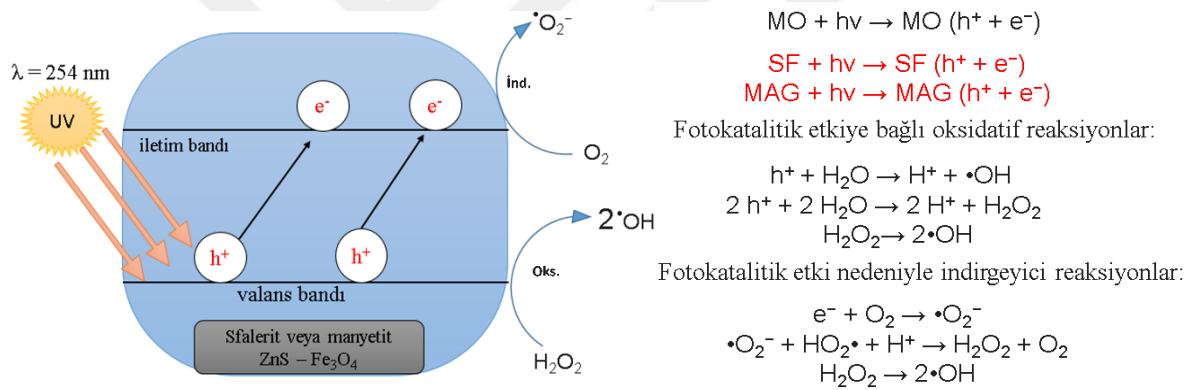
Çeşitli yarı iletkenlerin su kirliliğinin arıtılması için ideal adaylar olduğu kanıtlanmış olmasına rağmen, fotokatalizörün verimli bir şekilde reaksiyon ortamından ayrılması ve geri dönüştürülmesi, seçicilik ve dağılım dâhil olmak üzere, pratikte uygulandığında hala birçok sorunla karşılaşmaktadır.

Manyetik özelliklere sahip bir fotokatalizör, askıda katı maddelerin daha fazla ayırma işlemine gerek kalmadan atık sudan uzaklaştırılmasında en etkili ve basit yöntemlerden biri olan manyetik ayırma tekniğinin kullanılmasına olanak sağlar. Manyetik fotokatalizör, reaksiyon için yüksek bir yüzey alanına sahip olma avantajını sağlayarak, askıda kalan bir malzeme olarak kullanılmasına olanak tanır.

Ayrıca, çeşitli araştırmalar metaller ve ametaller, metal oksitler, karbon bazlı malzemeler ve seramikler dâhil hibrit manyetik fotokatalizörlere odaklanmaktadır. Yarı iletken fotokataliz teknolojisi bilim adamlarının çevresel iyileştirmeye olan ilgisini artırmıştır (Bagheri ve Julkapli, 2016b). Bu prosesin mevcut teknolojilerle karşılaştırıldığında en büyük avantajlarından biri, ikincil bertaraf yöntemine gerek kalmamasıdır. Ayrıca proses, normal olarak oda sıcaklığında veya buna yakın sıcaklıkta ve basınçta gerçekleştirilir ve bu da oldukça çevre dostu bir işlemdir (Zinatloo-Ajabshir vd., 2015).

Çeşitli tipteki fotokatalizörler arasında, arzu edilen fiziksel ve kimyasal performanslar da dahil olmak üzere, çeşitli nedenlerden dolayı koku giderimi, antimikrobiyal, hava ve su arıtma ve atık su arıtımında TiO_2 , ZnO ve CdS gibi katalizörler kullanılabilir (Mortazavi-Derazkola vd., 2015; Motahari vd., 2014).

Çeşitli organik bileşikler fotokatalitik olarak oksitlenebilir ve sonuçta CO_2 , H_2O ve diğer toksik olmayan ürünlere mineralize edilebilir. Fotokataliz işlemi Şekil 2.5'te şematize edilmiştir (Bagheri ve Julkapli, 2016b; Koe vd., 2020) .



Şekil 2.5 Fotokatalitik olayı ve tepkimeleri (Koe ve ark., 2020, çalışmasından modifiye edilmiştir) (Koe vd., 2020)

2.9.1. Manyetitin Fotokatalitik Özelliği

Manyetit, birçok uygulamada kullanılan bir manyetik demir mineralidir, ancak doğal koşullarda fotokatalitik özelliklere sahip değildir. Fotokataliz, genellikle titanyum dioksit (TiO_2), çinko oksit (ZnO) gibi yarı iletken malzemelerle ilişkilendirilir. Fotokataliz için kullanılan malzemeler, genellikle yarı iletken özelliklere sahip olmalıdır çünkü ışığın etkisi altında elektronları uyarabilen ve kimyasal reaksiyonları başlatabilen malzemelerdir. Manyetit, yarı iletken özelliklere sahip olmadığı için doğal olarak fotokatalitik özelliklere sahip değildir. Ancak, bazı çalışmalarda manyetit yüzeyine uygun katkı maddeleri eklenerek fotokatalitik özellikler kazandırılabilir. Bu tür modifikasyonlarla manyetitin fotokatalitik reaksiyonlarda kullanılabilir hale getirilmesi mümkün olabilir, ancak bunun için özel

işlemler ve katkı maddeleri gerekebilir. Özetlemek gerekirse, manyetik doğal olarak fotokatalitik bir malzeme değildir, ancak uygun modifikasyonlar ve katkı maddeleri kullanılarak fotokatalitik özellikler kazandırılabilir.

Fe_3O_4 , fotokatalizör işlemi için uygun bir yarı iletken olmasa da, ucuzdurlar ve fotokatodik korozyona kolayca geçtikleri için yüksek bant aralığı enerjilerine sahiptirler (Wang vd., 2011). Böylece fotokataliz, harici bir manyetik alan uygulanarak etkili bir şekilde geri dönüştürülebilir. Bu, Fe_3O_4 'ün çekirdek kabuğu arasındaki, elektron-delik rekombinasyonuna (Soofivand vd., 2013; Xuan vd., 2009) ve fotokataliz süreci dönüşüm sırasında meydana gelen fotojenlenmiş deliklerin daha düşük oksitleme gücüne yol açan olumsuz bir elektronik heteroeklemden kaynaklanmaktadır (Kang vd., 1996) (Kim vd., 2009). Fotokataliz prosesinde Fe_3O_4 sıvı fazdan ayrılma sınırlamasının üstesinden gelebilme adına önemlidir. Ayrıca, özel yapının ve arayüzey faz bağlantı yapısının inşası yoluyla fotokatalizör malzemelerinin fazları ile Fe_3O_4 arasında yüzey fazı bağlantı noktasının oluşmasının, fotokatalitik aktivitesini büyük ölçüde arttırdığı kanıtlanmıştır (Bagheri ve Julkapli, 2016a). Manyetik çekirdek fotokataliz yapısının sentezine yönelik büyük çaba sarf edilmiştir. Manyetik çekirdek, fotokatalistlerin arıtılmış sudan ayırma özelliklerini geliştirmek için tamamen kullanılırken, dış yarı iletken kaplama, organik kirleticilerin bozunması için faydalıdır (Bagheri ve Julkapli, 2016b).

2.9.2. Sfalerit Fotokatalitik Özeliğni

Sfalerit (kimyasal formülü ZnS), bazı çalışmalarda fotokatalitik özelliklere sahip olduğu gösterilen bir mineraldir (Shen vd., 2020). Sfalerit, bazı koşullar altında fotokatalitik aktivite göstermektedir. Sfalerit, yarı iletken özelliklere sahip olmasa da, yüzeyinde belirli koşullar altında fotokatalitik reaksiyonların gerçekleşebileceği birçok çalışma tarafından gösterilmiştir (Shen vd., 2020). Bu koşullar genellikle sfaleritin yüzeyini uygun şekilde modifiye etmek veya yüzeyde bazı katkı maddeleri kullanmaktır. Sfaleritin fotokatalitik aktivitesi, özellikle su arıtma, hidrojen üretimi ve çevresel temizlik gibi uygulamalarda incelenmiştir. Sfalerit yüzeyindeki fotokatalitik reaksiyonlar, ışığın etkisiyle yüzeydeki elektronların hareketlenmesi ve kimyasal reaksiyonların başlaması ile ilgilidir. Bu reaksiyonlar, organik kirleticilerin parçalanması veya suyun hidrojen ve oksijen gazlarına ayrılması gibi çeşitli reaksiyonları içerebilir. Sonuç olarak, sfalerit belirli koşullar altında fotokatalitik özelliklere sahip olabilir, ancak bu özellikler yüzey modifikasyonları veya katkı maddeleri gerektirebilir. Fotokatalitik aktivitenin incelenmesi, çevresel araştırmalar ve enerji üretimi gibi uygulamalarda potansiyel olarak kullanışlı olabilir.

Yeni bir mineral bazlı katalizör sınıfını temsil eden doğal sfalerit, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan tipik bir organik azo boyası olan metil turuncusunun (MT) görünür ışık altında foto-indirgenmesindeki etkinliği araştırılmıştır. Sfalerit katalizörü karakterize edilmiş olup ara ve nihai ürünler tanımlanmıştır. 2 saatlik UV-Vis ışığı ile ışınlanmasından sonra MT çözeltisinin renginin tamamen giderildiği belirlenmiş olup bozunma hızının pH koşullarına bağlı olarak değiştiği

belirlenmiştir. Doğal sfaleritin görünür ışık kaynaklı fotokatalitik indirgeyici aktivitesi, esas olarak, sfaleritin iç bant aralığını azaltan ve aynı zamanda spektrum yanıt aralığını genişleten, kristal kafesindeki yabancı metal atomlarının dağılımına atfedilmiştir (Li vd., 2009).

Doğal yarı iletken sfalerit mineralinin metilen mavisinin (MB) bozunmasındaki fotokatalitik aktivitesi incelenmiştir. Görünür ışığa duyarlı bir fotokatalizör olarak doğal sfalerit, X ışını kırınımı (XRD), X ışını floresansı (XRF) ve yüzey alanı analizi ile karakterize edilmiştir. Doğal Sfaleritin fotokatalitik aktivitesini daha da arttırmak için, sfaleritin kimyasal bileşimi oksalik asitlerle ayrıştırma yoluyla değiştirilmiştir. Sonuç olarak, 60 dakikalık ışınlama süresinden sonra doğal sfaleritin MB'nin çok yüksek oranda bozunmasını sağladığı gösterilmiştir (Onyenanu ve Emembolu, 2020).

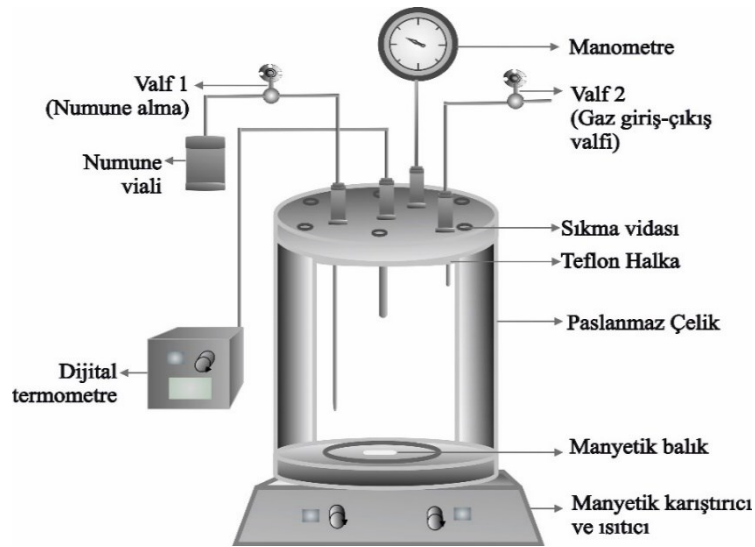




3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Cihazlar ve Materyaller

Hidrokömür sentezinde, Şekil 3.1’de gösterilen yerli yapım paslanmaz çelik reaktör (sabit yataklı yüksek basınç reaktörü) kullanılmıştır. Reaktörün iç basıncı, Linde Gaz’dan (Türkiye) temin edilen yüksek saflıkta (% 99,5) N₂ gazı ile sağlanmıştır. Renk gideriminin sağlandığı numunelerin absorbans ölçümleri, Shimadzu UV-1601 model UV-Vis spektrofotometre ile yapılmıştır (Şekil 3.2). Oksitleyici ajan olarak hidrojen peroksit (H₂O₂) (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. H₂O₂ ve SF ve MAG katalizörlerinin aktifleşmesi ve nihayetinde H₂O₂’ten hidroksil radikalleri üretmesi için UV lambası (Benda NU-8 KL-1790304) kullanılmıştır (Şekil 3.3). Deneylerde kullanılan ultra saf su (25 °C, 0.055 µScm⁻¹) Millipore Milli-Q Advantage A10 (Darmstadt, Almanya) cihazından elde edilmiştir. Hassas Terazi (Radwag, AS220.R2), Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı (MTOPS, MS300HS), Etüv ve öğütücü numune hazırlamada ve analizlerde kullanılan diğer cihazlardır. Oksidasyon çalışmalarında kullanılan 20 ppm’lik stok kristal viole çözeltisi hazırlamak için katı formda kristal viyole Carlo-Erba (İtalya) firmasından temin edilmiştir. Fotokatalizör olarak kullanılan sfalerit ve manyetit cevherleri Mersin üniversitesi Çevre Mühendisliği öğretim üyesi Doç. Dr. Mehmet Ali KURT tarafından temin edilmiş olup, fotokatalitik çalışmalar öncesinde öğütülerek hazırlanmıştır.



Şekil.3.1. Hidrokömür üretimi için kullanılan sabit yataklı yüksek basınç reaktörü (Yabalak, 2015)



Şekil 3.2. Kalitatif ve Kantitatif analizlerde kullanılan UV-Vis spektrofotometresi



Şekil 3.3. Çalışmada kullanılan Ultraviyole Lamba

3.2 Subkritik Su Ortamında Hidrokömür Sentez Yöntemi

Hidrokömür sentezi, Şekil 3.1’de gösterilen sabit yataklı yüksek basınç reaktöründe, iç hacmine uygun miktarda maydanoz sapları eklenip üzerine saf su ilave edilerek yapılmıştır. Reaktörün, sızdırmazlığı sağlanacak şekilde kapatılarak, N₂ gazı ile 20 bar’a basınçlandırılmıştır. Ardından, 513 K sıcaklığa ısıtılmış ve 1 saatlik işlem süresi boyunca sıcaklığı sabit tutulan reaktör oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Elde edilen hidrokömür adi filtre kağıdından süzülerek 3 defa saf su ile yıkanmış olup 368 K’de kurutulmuştur (şekil 3.4). Biyokütle/hidrokömür dönüşüm verimliliği eşitlik (3.1) ile hesaplanmıştır.

$$\text{Verim, \%} = \frac{H_o}{S} \times 100\% \quad (3.1)$$

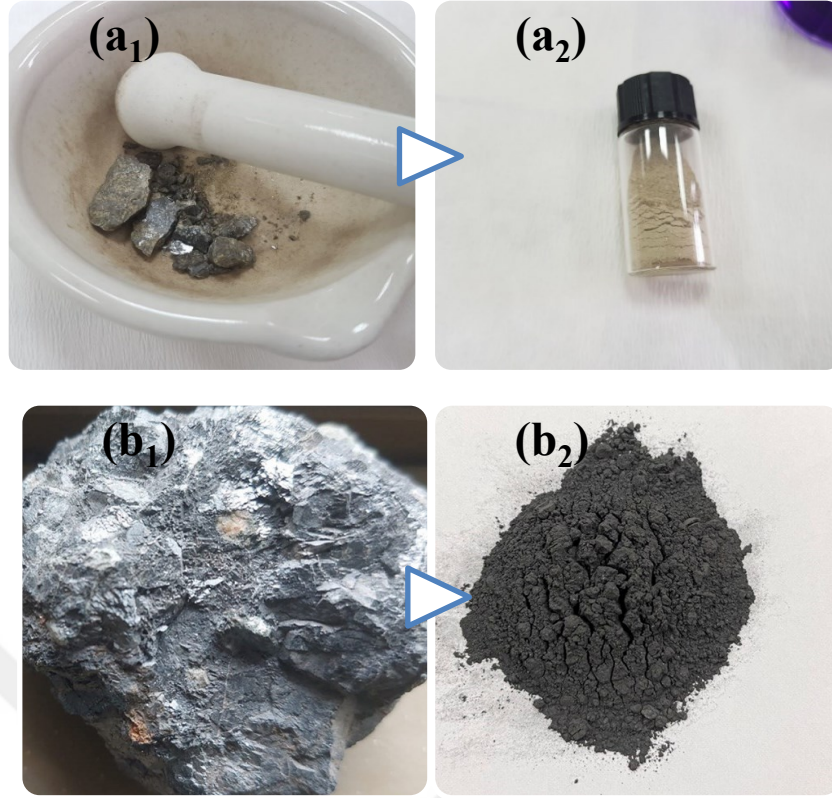
H₀ ve S, sırasıyla kuru kütle bazında elde edilen hidrokömür ve maydanoz numunesinin miktarını ifade etmektedir. 60 g kuru maydanoz saplarından 8,50 g kuru MS hidrokömürü elde edildiğinden hidrokömür dönüşüm verimi % 14,17 olarak hesaplanmıştır.



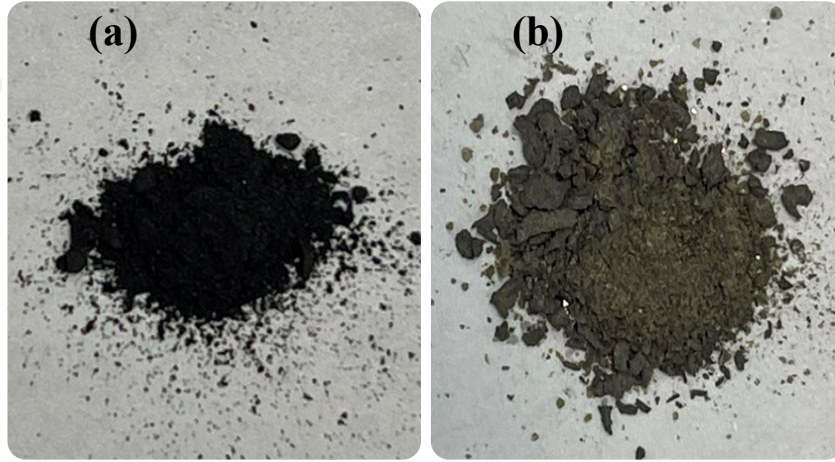
Şekil 3.4. Subkritik Su Ortamında maydanoz saplarından hidrokömür sentezi

3.3. Sentezlenen Hidrokömürlere Manyetit ve Sfalerit Doplanması

Sfalerit (Şekil 3.5 a₁ ve a₂) ve Manyetit (Şekil 3.5 b₁ ve b₂) cevherlerinden alınarak öğütülmüş olup ileri çalışmalarda başka herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır. Deneylerin her birinde kullanılacak hidrokömür ve fotokatalizör (Manyetit ve Sfalerit) belirli miktarlarda alınarak karıştırılmıştır (Şekil 3.6) ve deney programında belirtilen miktarda deneylere ilave edilmiştir.



Şekil 3.5. (a₁) Sfalerit cevheri, (a₂) öğütülmüş sfalerit, (b₁) Manyetit cevheri, (b₂) öğütülmüş manyetit



Şekil 3.6. (a) Hidrokömürlere Manyetit Doplanması, (b) Hidrokömürlere Sfalerit Doplanması

3.4. KV'nin Sfalerit /Manyetit Doplanmış Hidrokömür İle Fotokatalitik Renk Giderim Metodu

Sfalerit doplanmış hidrokömürle gerçekleştirilen fotokatalitik renk giderim deneylerinde (SHRG), tüm oksidasyon deneylerinde stok çözeltisi olarak haftalık olarak hazırlanan 20 ppm KV çözeltisi kullanılmıştır. 100 mL'lik cam beherlerde gerçekleştirilen deneylerde, her deneyde 50 mL stok KV çözeltisine belirlenen miktarda oksidant (H_2O_2), sfalerit ve hidrokömür ilave edilmiştir. Deney çözeltisi, sabit sıcaklıkta (25 °C), uygulama süresi boyunca karıştırılmış olup (100 rpm) bu süre boyunca 254 nm UV ışığı altında ışıklandırılmıştır. İşlem görmüş numunelerden 10 mL'lik örnekler alınıp, kapalı

kaplarda 4 °C’de UV analizleri için saklanmıştır. Manyetit doplanmış hidrokömür ile fotokatalitik renk giderim yöntemi (MHRG), yukarıda açıklanan şekilde yapılmış olup sfalerit yerine manyetit kullanılmıştır. Şekil 3.9’da görüldüğü gibi, manyetit doplanmış hidrokömür bir mıknatısla kolayca boya çözeltisinden ayrılabilir. Bu durum MHRG yönteminin çok önemli bir özelliği olup diğer yöntemlere üstün kılmaktadır.

3.5. Merkezi Kompozit Tasarımı (MKT) Modellemesi

SHRG ve MHRG yöntemlerinde CYM’nin MKT modellemesini kullanabilmek için, uygulanan her bir deneysel değişkenin çalışma aralığını belirlemek üzere ön denemeler yapılmıştır. SHRG ve MHRG yöntemlerini optimize etmek için üç faktörlü MKT modelleri kullanılmıştır. SHRG ve MHRG yöntemlerinde oksitleyici madde, katalizör miktarı, hidrokömür miktarı konsantrasyonu ve uygulama süresi sırasıyla x_1 , x_2 , x_3 ve x_4 ile temsil edilmiştir. Renk giderme yüzdesi ise SHRG ve MHRG yöntemlerinde sırasıyla Y ile ifade edilmiştir. SHRG ve MHRG yöntemlerinde kullanılan değişkenler, semboller (faktörler) ve kodlanmış beş seviyeli değerler sırasıyla Tablo 3.1 ve Tablo 3.2, gösterilmiştir.

Tablo 3.1. SHRG metodunda uygulanan MKT tasarımının deneysel değişkenlerinin değerleri ve seviyeleri.

Deneysel Değişkenler	Faktörler	Kodlanmış Düzeyler				
		- α	-1	0	+1	+ α
Oksidant derişimi (H ₂ O ₂ , ppm)	x_1	0	200	400	600	800
Katalizör derişimi (SF, g/L)	x_2	0	0.375	0.75	1.125	2
Hidrokömür derişimi (HK, g/L)	x_3	0	0.375	0.75	1.125	1.5
Uygulama süresi (t, dk)	x_4	5	26.25	47.5	68.75	90

Tablo 3.2. MHRG metodunda uygulanan MKT tasarımının deneysel değişkenlerinin değerleri ve seviyeleri.

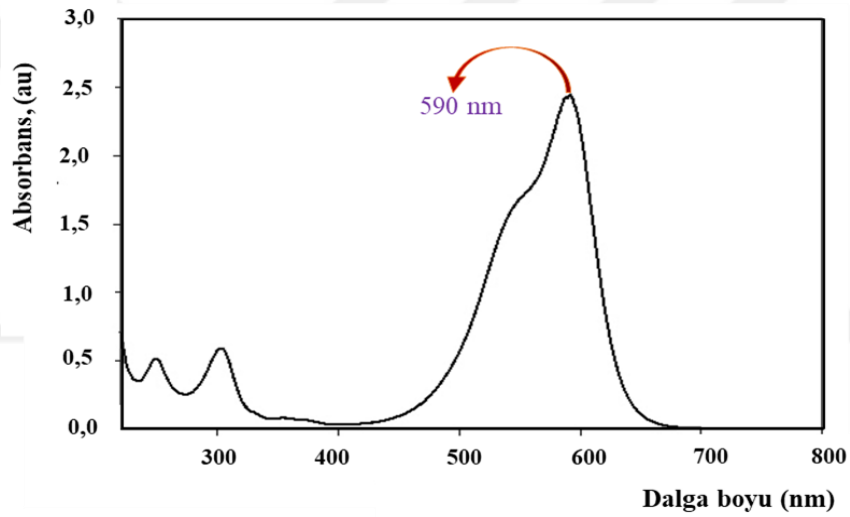
Deneysel Değişkenler	Faktörler	Kodlanmış Düzeyler				
		- α	-1	0	1+	+ α
Oksidant derişimi (H ₂ O ₂ , ppm)	x_1	0	200	400	600	800
Katalizör derişimi (MAG, g/L)	x_2	0	0.5	1	1.5	2
Hidrokömür derişimi (HK, g/L)	x_3	0	0.375	0.75	1.125	1.5
Uygulama süresi (t, dk)	x_4	7.5	25	42.5	60	77.5

3.6. UV-VIS Yöntemi İle Renk Giderimin Belirlenmesi

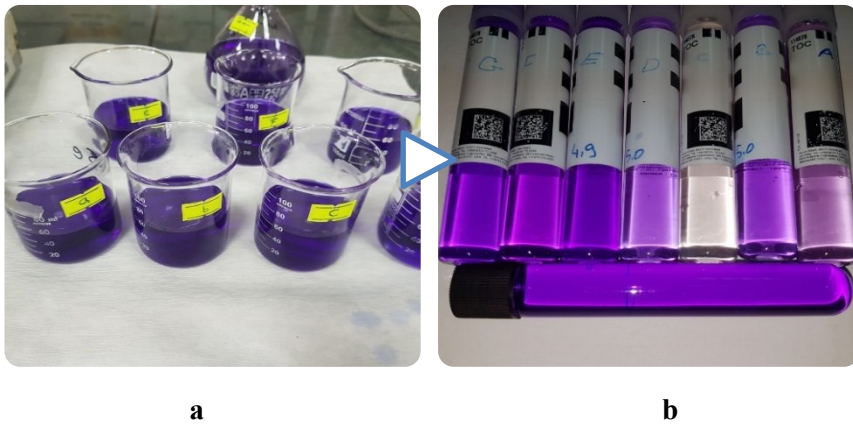
UV-VIS spektrometresi kullanılarak 590 nm'de stok ve muamele edilmiş numunelerin absorbans değerleri ölçülmüştür (Şekil 3.7). İşlenmiş numunelerde kalan KV konsantrasyonunu hesaplamak için, seri stok KV çözeltilerinin konsantrasyon değerlerine karşı absorbans değerlerinin çizilmesiyle oluşturulan 5 noktalı bir kalibrasyon eğrisi kullanılmıştır ($R^2 = 0.998$) (Şekil 3.8). Renk giderim verimi eşitlik 3.2 kullanılarak elde edilmiştir.

$$\text{Giderim verimi, \%} = \frac{C_s - C_n}{C_s} \times 100\% \quad (3.2)$$

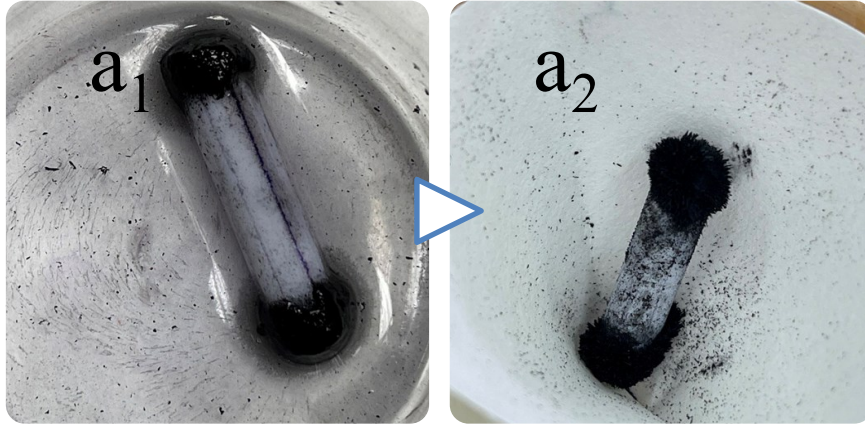
Burada C_n ve C_s , sırasıyla mg/L cinsinden işlem görmüş ve stok numunelerinin derişimini gösterir.



Şekil 3.7. KV boyasının sulu çözeltisinin UV absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.8. a) 20 ppm KV sulu çözeltisinin deney numuneleri, b) 254 nm UV ışığa maruz bırakılan KV sulu çözeltisi numuneleri



Şekil 3.9. Manyetit doplanmış hidrokömür katalizörünün deney sonundan çözelti ortamından ayrılması.

3.7. Hidrokömür, Hidrokömür/Katalizör (HK-SF, HK-MAG) Karakterizasyonu

Sentezlenen ham hidrokömür, SF doplanmış hidrokömürlerin (HK-SF) ve MAG doplanmış hidrokömürlerin (HK-MAG) hidrokömürlerin yüzey özellikleri, gözenek hacmi, boyutu, içerdiği elementleri ve fonksiyonel gruplar belirlenerek karakterizasyonu sağlanmıştır. Yüzey morfolojisi ve içerdikleri elementlerin analizi taramalı elektron mikroskopu- Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (SEM-EDX, Zeiss Supra 55, Germany) cihazı ile yapılmıştır. FTIR analizleri PerkinElmer/MID (Spectrum Two/UATR) ile spektrofotometresi ile $450-4000\text{ cm}^{-1}$ dalgaboyunda yapılmıştır.

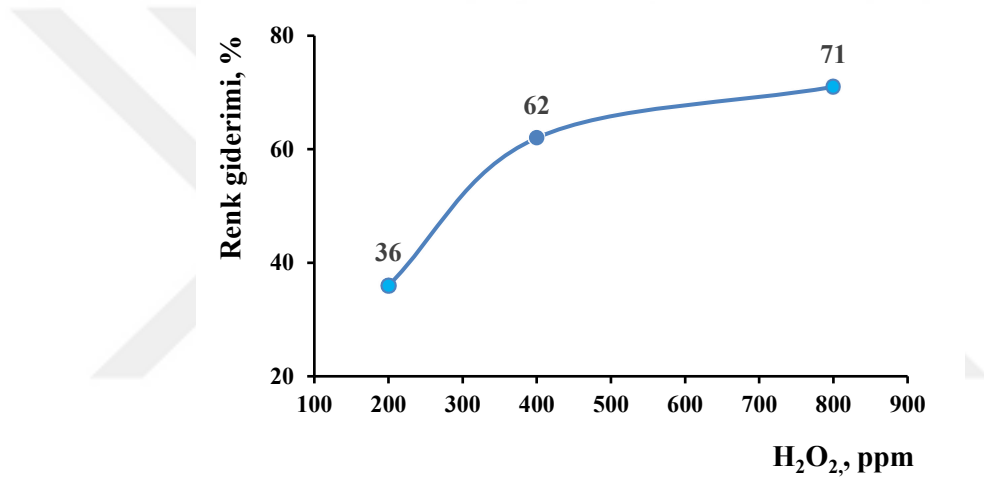


4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Ön Denemeler

4.1.1. Hidrojen Peroksit İle KV Boyasının Renk Giderimi (HPRG)

25 °C’de 60 dakikalık uygulama süresinde farklı hidrojen peroksitin konsantrasyonlarının KV’in (20 ppm) renginin giderilmesi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Hidrokömür ve sfalerit kullanılmadan UV ile 254 nm dalga boyunda ışınlama ile renk giderim verimi incelenmiştir. Her bir denemede elde edilen sonuçlar aşağıdaki grafiklerde sunulmuştur.



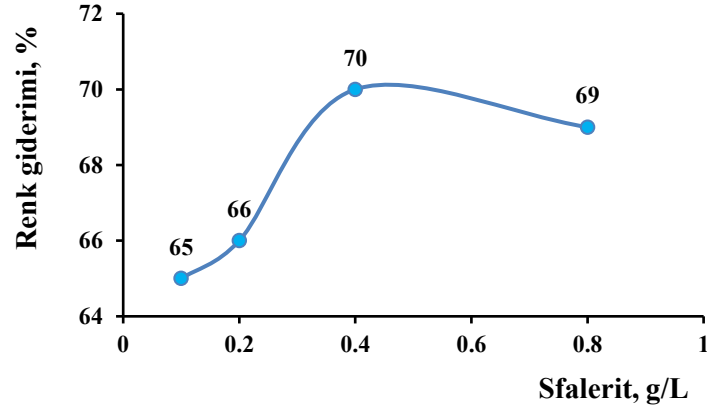
Şekil 4.1. Hidrojen peroksit konsantrasyonunun renk giderimi üzerindeki etkisi

Şekil 4.1’den görüldüğü üzere, en yüksek giderim değeri H₂O₂ derişimi 800 ppm iken % 71 olarak ölçülmüştür. Hidrojen peroksit konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak artan giderim veriminin sadece % 71 giderimi için gerekli olan 800 ppm H₂O₂ derişimi oldukça yüksek bir değer olup, bu değerden daha düşük konsantrasyonlarda giderim veriminin yükseltilmesi için deneysel parametrelerin optimizasyonu ve katalizör kullanımı yoluna gidilmiştir.

4.1.2. Sfalerit İle KV Boyasının Renk Giderimi (SFRG)

25°C’de 254 nm UV ışınlaması ve 400 ppm sabit hidrojen peroksit konsantrasyonu altında 60 dakikalık uygulama sürelerinde sfaleritin farklı konsantrasyonlarının, hidrokömür kullanılmaksızın, KV’in (20 ppm) renginin giderilmesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Burada sözü edile deney serisinde elde edilen sonuçlar Şekil 4.2.’de gösterilmiştir. En yüksek giderim değeri 400 ppm H₂O₂ derişiminde ve 0,4 g/L SF kullandığında % 70 olarak ölçülmüştür. Bu sonuç SF kullanılmaksızın 400 ppm H₂O₂

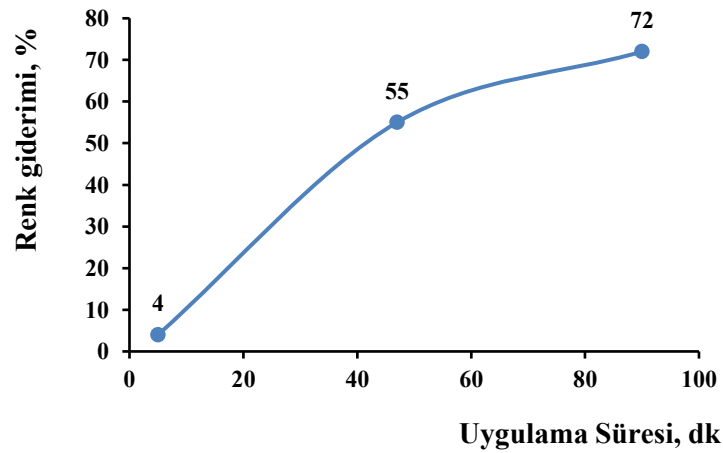
derişiminde elde edilen % 62’lik verime göre (Şekil 4.1.) yüksek olmasına rağmen sonuç olarak sfalerit katalitik etkisinin uygulanan bu şartlar altında oldukça düşük olduğu görülmüştür.



Şekil 4.2. Sfalerit konsantrasyonunun KV’in renk giderimi üzerine etkisi

4.1.3. KV’in Renk Giderim Verimi Üzerinde uygulama süresinin etkinliğinin belirlenmesi (USRG)

25 °C’de, UV ışınlama altında (254 nm), 400 ppm H₂O₂ sabit konsantrasyonda farklı uygulama sürelerinin KV’in (20 ppm) renginin giderilmesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Burada sözü edilen her bir denemede elde edilen sonuçlar Şekil 4.3.’te gösterilmiştir.

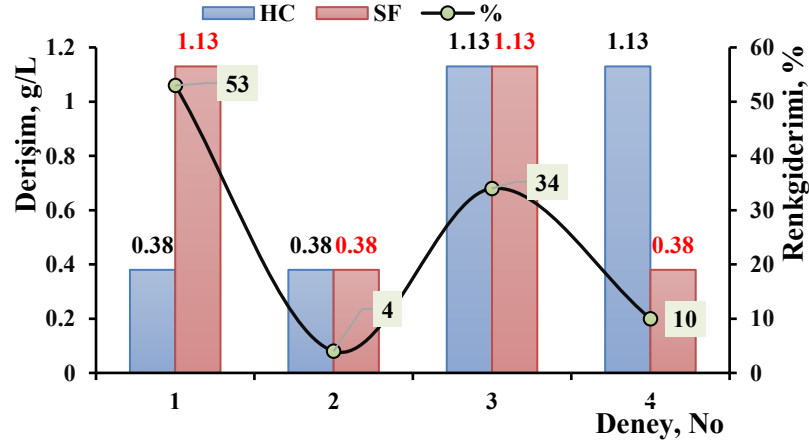


Şekil 4.3. Uygulama süresinin KV’in renk giderimi üzerine etkisi

Bu deney serisinde elde edilen en yüksek giderim değeri 90 dk’lık uygulama süre sinde % 72 olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak uygulama süresi arttıkça giderim değeri’nin arttığı, ancak giderim veriminin uygulama süresi ile doğrusal bir artış göstermediği görülmüştür.

4.1.4. Sfalerit Ve Hidrokömür (SHRG) İle KV Boyasının Renk Giderimi Üzerine Ön Denemeler

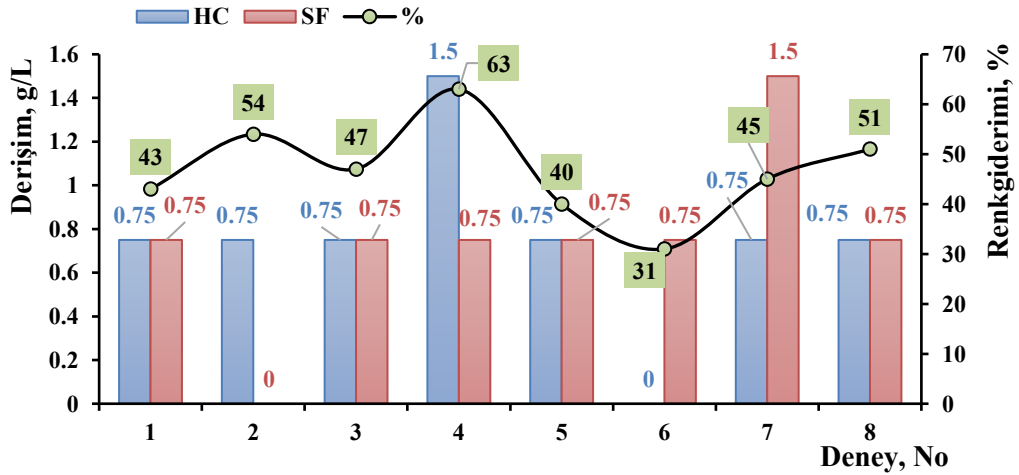
25 °C sıcaklıkta, UV ışığı (254 nm) altında 26 dk'lık uygulama süresinde ve farklı H₂O₂ konsantrasyonlarında (200, 400 ve 600 ppm) hidrokömür ve sfaleritin KV'nin renginin giderilmesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Burada, 200, 400 ve 600 ppm H₂O₂ konsantrasyonlarında elde edilen her bir deney setinin sonuçları sırasıyla Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da verilmiştir.



HK: Hidrokömür, SF: Sfalerit

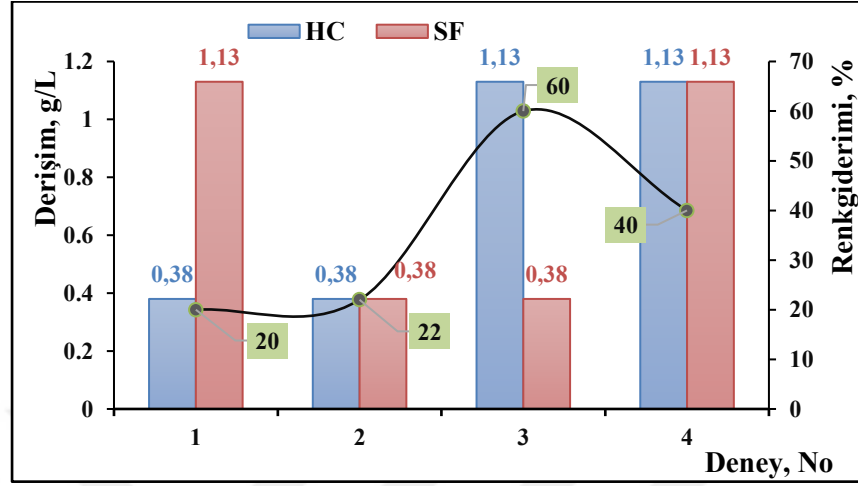
Şekil 4.4. KV'in renk giderimine HK ve SF'nin kombine etkisi (H₂O₂: 200 ppm)

Sfalerit-Hidrokömür UV-fotokatalitik deneylerinde elde edilen sonuçlar Şekil 4.4'de gösterilmiş olup, 200 ppm H₂O₂ varlığında elde edilen en yüksek giderim değeri 0,38 g/L HK ve 0,4 g/L SF kullandığında % 53 olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.5. KV'in renk giderimine HK ve SF'nin kombine etkisi (H₂O₂: 400 ppm)

Sfalerit-Hidrokömür UV-fotokatalitik deneylerinde, 400 ppm H_2O_2 varlığında 26 dk'lık uygulama süresinde elde edilen en yüksek giderim değeri 1,5 g/L HK ve 0,75 g/L SF kullandığında % 63 olarak ölçülmüştür (Şekil 4.5).

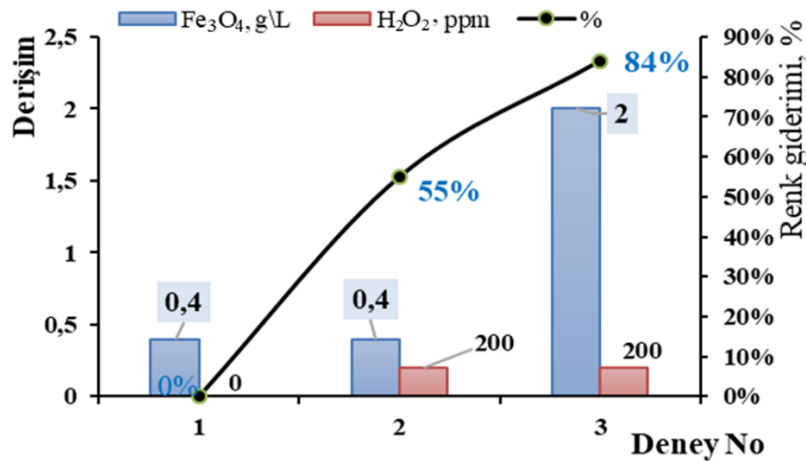


Şekil 4.6. KV'in renk giderimine HK ve SF'nin kombine etkisi (H₂O₂: 600 ppm)

600 ppm H_2O_2 varlığında 26 dk'lık uygulama süresinde elde edilen en yüksek giderim değeri 1,13 g/L HK ve 1,13 g/L SF kullandığında % 60 olarak ölçülmüştür (Şekil 4.6). Dolayısıyla, CYM ile incelemek üzere farklı H_2O_2 derişimleri (0-800, ppm), farklı SF derişimleri (0-1,5 g/L) ve farklı HK derişimleri (0-1,5 g/L) ile KV giderimi geniş çapta incelenmiştir.

4.1.5. Manyetit ve Hidrokömür ile KV Boyasının Renk Giderimi (MHRG)

25 °C'de, UV ışığı (254 nm) altında 60 dk'lık uygulama süresinde ve farklı H_2O_2 konsantrasyonlarında (0-200 ppm) hidrokömür ve Manyetitin KV'nin (20 ppm) renginin giderilmesi üzerindeki etkisi incelenmiştir.



Şekil 4.7. KV'in renk giderimine HK ve MAG'in kombine etkisi (H₂O₂: 0-200 ppm)

Manyetit-Hidrokömür UV-fotokatalitik deneylerinde, 200 ppm H_2O_2 varlığında 60 dk'lık uygulama süresinde elde edilen en yüksek giderim değeri 2,0 g/L MAG kullandığında % 84 olarak ölçülmüştür (Şekil 4.7.). Hidrojen peroksit kullanılmadan yapılan deneylerde Manyetitin hiç etkinlik göstermediği, ancak H_2O_2 varlığında muazzam bir giderim sağladığı görülmüştür. Buradan MAG'ın hidrojen peroksitten hidroksil radikallerini üretmekte iyi bir fotokatalitik aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Hidrojen peroksitin konsantrasyonu sabit tutulup MAG derişimi artırıldığında giderim değerinin önemli düzeyde arttığı gözlemlenmiştir. Dolayısıyla, CYM ile incelemek üzere farklı H_2O_2 derişimlerinde (0-800, ppm), farklı MAG derişimleri (0-2 g/L) ve farklı HK derişimleri (0-1,5 g/L) ile KV giderimi geniş çapta incelenmiştir.

4.2. SHRG Yönteminde Uygulanan MKT Modelinin Değerlendirilmesi

Deneyssel ve tahmin edilen yanıtlar, bağımsız değişkenlerin değerleri ve bunlar arasındaki farklar Tablo 4.1'de sunulmuştur. 30 deneyin sonuçları analiz edilmiştir. Deney 22, % 69,40 ile en yüksek renk giderim verimi sağlamış olup, bu deneyin tahmini değeri %70,01 olarak hesaplanmıştır. En düşük deneyssel ve tahmin edilen değerler ise sırasıyla % 3,90 ve % 7,20 olarak belirlenmiştir. KV'nin neredeyse % 70'lik bir uzaklaştırma oranına ulaşması, SHRG yönteminin oldukça etkili olduğunu göstermektedir. Ayrıca, tahmin edilen ve deneyssel sonuçlar arasındaki uyum, kalıntı değerlerine dayalı olarak incelenmiştir. En yüksek fark, kalıntının 8,27 olduğu deney 16'da gözlemlenmiştir. En düşük fark ise kalıntının 0,2875 olduğu deney 7'de görülmüştür. Bu bulgular, tahmin edilen ve deneyssel sonuçlar arasında anlamlı bir uyum olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.1. SHRG metodunda elde edilen deneysel ve hesaplanan renk giderim yanıtları ve kalıntı değerleri.

Deney	Deneysel Değişkenler				Renk giderimi, %		
	H ₂ O ₂ x_1 (ppm)	Sfalerit x_2 (Sf, g/L)	Hidrokömür x_3 (g/L)	Süre x_4 (dk)	Deneysel	Hesaplanan	Kalıntı
1	200	1,125	1,125	68,75	65,4	64,33	1,07
2	800	0,75	0,75	47,5	50,9	51,85	-0,946
3	600	0,375	1,125	26,25	59,8	53,99	5,81
4	400	0,75	0,75	47,5	42,6	38,63	3,97
5	200	0,375	0,375	26,25	3,9	8,33	-4,43
6	400	0,75	0,75	47,5	36	38,63	-2,63
7	400	1,5	0,75	47,5	44,8	44,51	0,2875
8	200	1,125	0,375	68,75	27,7	35,59	-7,89
9	400	0,75	0,75	90	58,2	52,61	5,59
10	0	0,75	0,75	47,5	39,8	36,56	3,24
11	600	1,125	0,375	26,25	20	21,47	-1,47
12	600	0,375	1,125	68,75	65,4	69,56	-4,16
13	600	0,375	0,375	26,25	21,7	22,98	-1,28
14	600	1,125	0,375	68,75	46,7	48,10	-1,40
15	600	0,375	0,375	68,75	37	38,43	-1,43
16	400	0,75	0,75	47,5	46,9	38,63	8,27
17	200	0,375	0,375	68,75	25,6	27,00	-1,40
18	400	0,75	0,75	47,5	32,3	38,63	-6,33
19	400	0	0,75	47,5	53,7	51,70	2,00
20	400	0,75	0	47,5	18	11,48	6,52
21	600	1,125	1,125	26,25	39,4	38,21	1,19
22	200	0,375	1,125	68,75	69,4	70,01	-0,608
23	600	1,125	1,125	68,75	67,3	64,96	2,34
24	400	0,75	0,75	47,5	38	38,63	-0,633
25	200	1,125	0,375	26,25	9,7	5,75	3,95
26	400	0,75	0,75	5	3,9	7,20	-3,30
27	200	0,375	1,125	26,25	52,4	51,21	1,19
28	200	1,125	1,125	26,25	33,7	34,36	-0,658
29	400	0,75	0,75	47,5	36	38,63	-2,63
30	400	0,75	1,5	47,5	67	71,23	-4,23

Çalışma uzayında regresyon denklemleri kullanılarak tahmin edilen değerler elde edilebilir, böylece deneysel parametreler istenilen yanıt düzeyine göre ayarlanabilir. Eşitlik 4.1., KV'nin renk uzaklaştırma oranının MKT modeline dayalı ikinci dereceden bir polinom denklemi ile ifade edilmesini göstermektedir. Bu denklemde, Y modelin yanıtını temsil eder. x_1 , x_2 , x_3 ve x_4 bireysel etkileri, x_1^2 , x_2^2 , x_3^2 ve x_4^2 kuadratik etkileri, $x_1 x_2$, $x_1 x_3$, $x_1 x_4$, $x_2 x_3$, $x_2 x_4$ ve $x_3 x_4$ ise etkileşim etkilerini ifade eder.

Ayrıca, her bir faktörün katsayısı, o faktörün yanıt üzerindeki görece etkisini gösterir. Bu bağlamda, 67,26 katsayısına sahip x_3 en etkili faktör olup, onu 29,10 katsayısına sahip x_2 takip etmektedir.

$$Y = 0,03x_1 - 29,10x_2 + 67,26x_3 + 0,80x_4 - 0,004x_1x_2 - 0,04x_1x_3 - 0,0002x_1x_4 - 25,38x_2x_3 + 0,004x_3x_4 + 0,35x_2x_4 + 3,48 \times 10^{-05}x_1^2 + 16,84x_2^2 + 4,84x_3^2 - 0,005x_4^2 - 29,90 \quad (4.1)$$

Tablo 4.2’de verilen ANOVA sonuçları, uygulanan MKT yönteminin kesinliğini değerlendirmek için kullanılmıştır. ANOVA, model ve model terimlerinin uygunluğunu ve istatistiksel önemini belirler. Bu bağlamda F testi, uyumsuzluk testi, p testi ve regresyon katsayısı kritik öneme sahiptir. F değeri, modelin ortalama değer oranını ifade eder ve yüksek bir F değeri modelin sağlamlığını gösterir. Ayrıca, p değeri düşük olduğunda ($<0,05$), bu model terimlerinin yanıt üzerindeki etkisinin önemli olduğunu belirtir. Bu çalışmada, modelin F ve p değerleri sırasıyla 24,58 ve $<0,0001$ olarak bulunmuştur. Uyum eksikliğinin F ve p değerleri ise sırasıyla 1,03 ve 0,518 olarak belirlenmiştir. Bu bulgular, F, p ve uyumsuzluk değerlerinin, uygulanan MKT modelinin anlamlı olduğunu ve yanıt üzerindeki bağımsız değişkenleri belirlemede kullanılabileceğini göstermektedir.

Modelin F değeri 24,58, modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu ve bu değer gürültüden kaynaklanma olasılığının yalnızca % 0,01 olduğunu gösterir. 0,0500’den düşük p değerleri, model terimlerinin anlamlılığını ifade eder. Bu durumda, x_1 , x_3 , x_4 , x_1x_3 , x_2x_3 , x_2^2 , x_4^2 anlamlı model terimleridir. Model terimlerinin anlamlı olmadığı ise 0,1000’den büyük p değerleri ile anlaşılır. Uyum eksikliği F değeri 1,03 olup, uyum eksikliğinin saf hataya göre anlamlı olmadığını ve bu değer gürültüden kaynaklanma olasılığının % 51,80 olduğunu belirtir. Anlamlı olmayan uyum eksikliği arzu edilir. Tablo 4.2.’de anlamlı olmayan uyum eksikliği elde edilmiştir.

Tablo 4.2. SHRG metodunda uygulanan MKT tasarımının ANOVA sonuçları.

Kaynak	Renk giderimi		Ortalamanın karesi	F-değeri	p-değeri (prob > F)	
	Kareler Toplamı	Sd				
Model	9750,46	14	696,46	24,58	< 0,0001	Anlamlı
x_1 -CH ₂ O ₂	350,37	1	350,37	12,37	0,0031	
x_2 -C _{SF}	77,40	1	77,40	2,73	0,1191	
x_3 -C _{HK}	5355,09	1	5355,09	189,02	< 0,0001	
x_4-Uygulama Suresi	3094,01	1	3094,01	109,21	< 0,0001	
x_1x_2	1,16	1	1,16	0,0408	0,8427	
x_1x_3	141,02	1	141,02	4,98	0,0414	
x_1x_4	10,40	1	10,40	0,3671	0,5536	
x_2x_3	203,78	1	203,78	7,19	0,0171	
x_2x_4	124,88	1	124,88	4,41	0,0531	
x_3x_4	0,0156	1	0,0156	0,0006	0,9816	
x_1^2	53,20	1	53,20	1,88	0,1907	
x_2^2	153,77	1	153,77	5,43	0,0342	
x_3^2	12,69	1	12,69	0,4479	0,5135	
x_4^2	130,63	1	130,63	4,61	0,0485	
Artan (Kalıntı)	424,97	15	28,33			
Uyum eksikliği	286,52	10	28,65	1,03	0,5180	Anlamlı değil
Saf hata	138,45	5	27,69			
Cor Total	10175,43	29				

Sd: Serbestlik derecesi

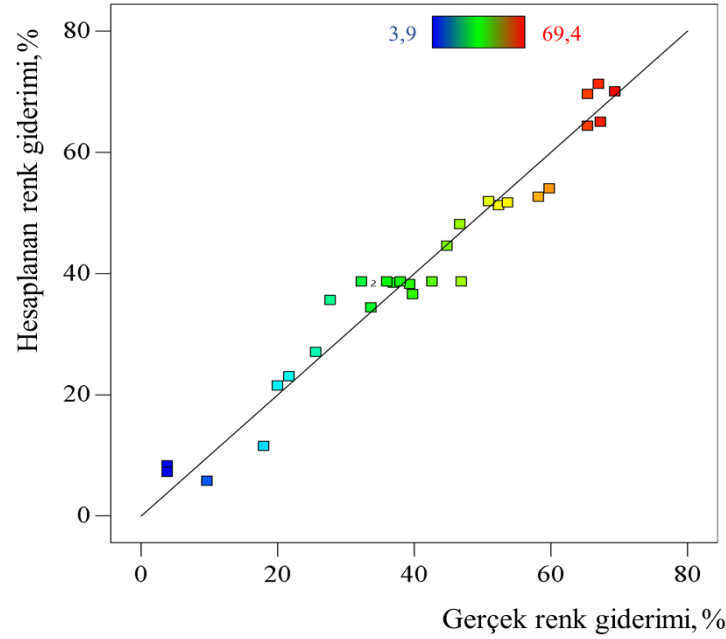
Regresyon ve korelasyon katsayıları bir MKT modelinin güvenilirliğini ve doğruluğunu, değerlendirmek için kullanılır (Yabalak, 2021). Tablo 4.3., SHRG yönteminin MKT tasarımına ilişkin regresyon ve korelasyon katsayılarını sunmaktadır. Modelin uygunluğu, Tahmini Kalan Kareler Toplamı (PRESS) ile ölçülür; PRESS değeri ne kadar düşükse, modelin deneysel verilere uyumu o kadar iyidir (Yabalak, 2018; Yabalak, 2021). SHRG yöntemi için 1849,7 gibi uygun bir PRESS değeri elde edilmiştir.

Modelin başarısını değerlendirmede bir diğer önemli kriter ise regresyon katsayısı (R^2) ve varyans ölçümüdür. R^2 'nin 1'e yakın olması beklenir; bu çalışmada elde edilen R^2 değeri 0,9582, modelin oldukça iyi bir uyum sağladığını göstermektedir. Ayrıca, R^2_{adj} ve R^2_{pre} değerleri arasındaki farkın 0,2'den az olması, modelin yüksek tahmin gücüne sahip olduğunu gösterir. R^2_{pre} değeri 0,8182 ve R^2_{adj} değeri 0,9193, bu farkın makul bir seviyede olduğunu işaret eder.

Son olarak, modelin sinyal/gürültü oranı da yeterliliği ölçmek için kullanılır. Bu oranın 4'ten yüksek olması istenir ve 17,399 değeri bu kriterin sağlandığını gösterir. Bu model, tasarım alanında karar verme süreçlerinde güvenilir bir araç olarak kullanılabilir.

Tablo 4.3. SHRG metodunda uygulanan MKT tasarımının regresyon katsayıları.

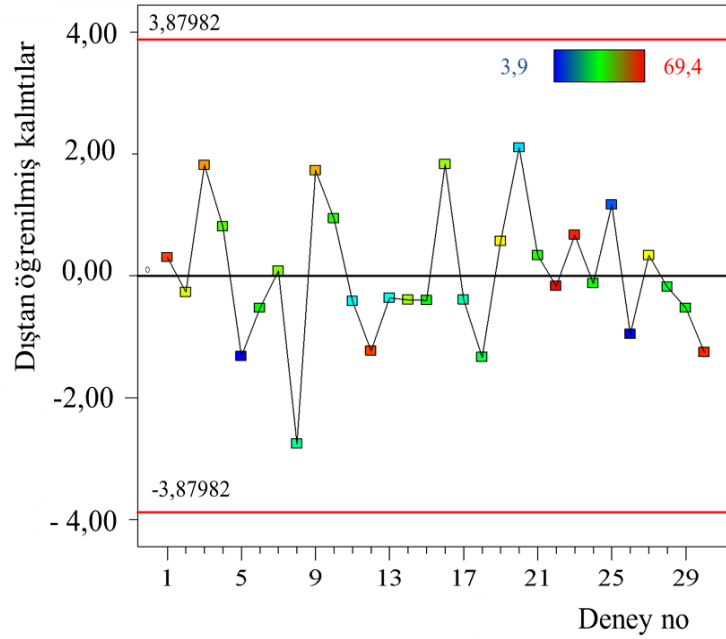
Standart sapma	5,32	R²	0,9582
Ortalama	40,44	(R²_{adj}) Düzeltilmiş R²	0,9193
Varyasyon katsayısı (CV, %)	13,16	(R²_{pre}) Hesaplanan R²	0,8182
PRESS	1849,7	Yeterli Kesinlik	17,3985

**Şekil 4.8.** SHRG yönteminde uygulanan MKT modelinin gerçek ve tahmin edilen değerleri arasındaki korelasyon.

R^2_{adj} ve R^2_{pre} değerleri arasındaki matematiksel uyum, Şekil 4.8'de görsel olarak da desteklenmiştir. Bu şekilde, noktalar 45 derecelik bir doğru boyunca düzenlenmiş olup, elde edilen yanıtları temsil etmektedir. Eğer noktalar doğruya yakın bir şekilde dağılmışsa, deneysel veriler MKT modeline daha iyi uyum sağladığını gösterir. Bu doğrultuda, düzgün ve iyi hizalanmış noktalar, gerçek ve tahmin edilen yanıtlar arasındaki uyumu-yani R^2_{adj} ve R^2_{pre} değerleri arasındaki benzerliği-etkili bir şekilde sergilemektedir.

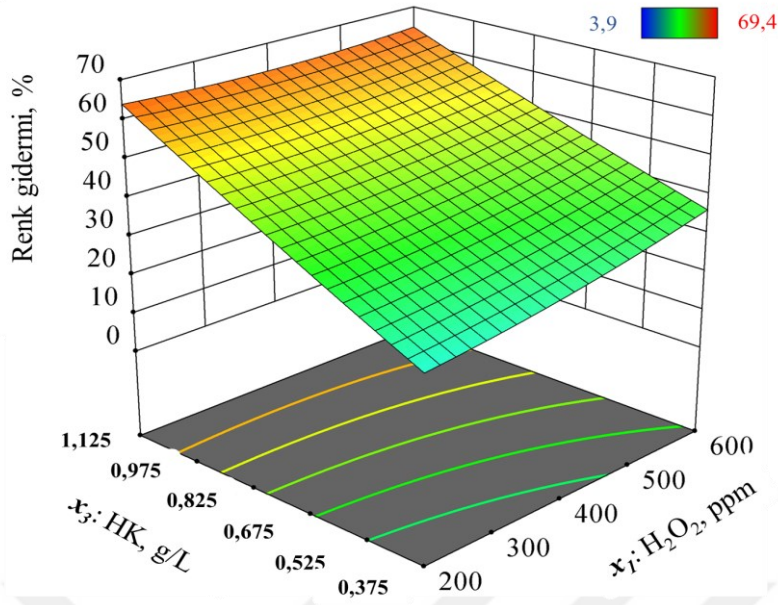
Deneysel işlemlere karşı kalıntı değerleri Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Bu gösterimler, deneylerde yanıtı etkileyebilecek gizli değişkenleri görülmesini sağladığından, bu grafikler değerlendirilerek söz konusu değişkenler kontrol edilebilir. Şekil 4.9, MKT veri sonuçlarında rastgele bir dağılım olduğunu ve hem üst hem de alt kontrol limitlerini aşan herhangi bir değer gözlemlenmediğini göstermektedir. Çoğu deneysel nokta, -4 ile +4 sınırları arasında yer almakta olup, sadece 8 ve 16 numaralı deneylere

ait noktalar bu aralığın dışında kalmıştır. Genel olarak, diğer noktalar 0 çizgisine oldukça yakın bir konumda dağılmıştır.



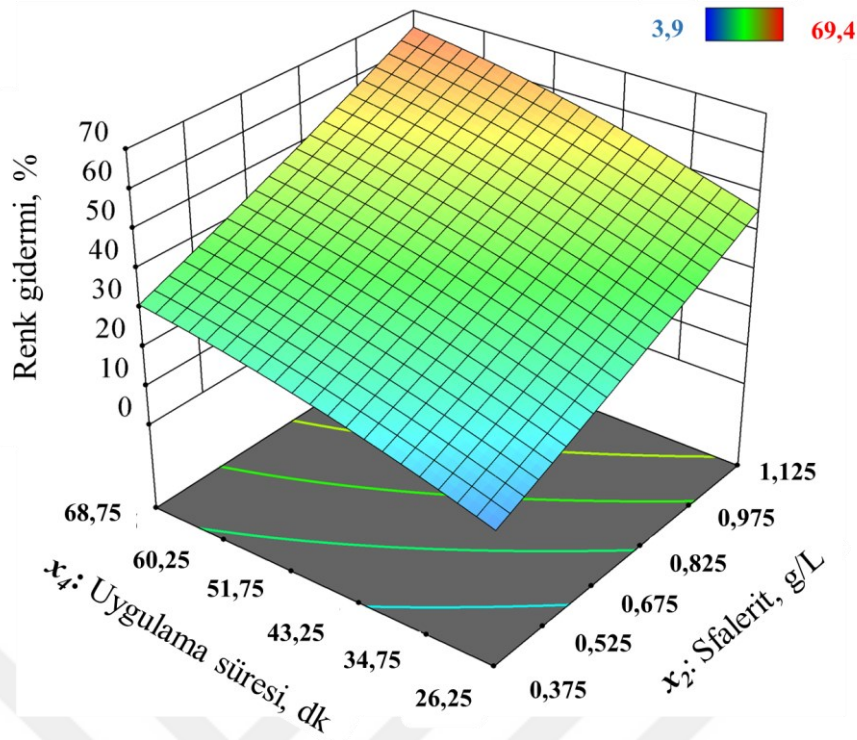
Şekil 4.9. SHRG yönteminde uygulanan MKT modelinde kalıntıların deneysel çalışmalara karşı grafiği.

Oksidant derişimi (H_2O_2), katalizör derişimi (SF), hidrokömür miktarı (HK) ve uygulama süresi gibi deneysel değişkenler, yanıt üzerinde önemli bireysel etkiler yaratırken, aralarındaki etkileşimler de yanıtın sonucunu şekillendirir. Bu sebeple, uygulanan işlemin optimum koşullarını ve fizibilitesini belirlemek amacıyla, bu değişkenlerin hem tekil hem de birleşik etkilerinin detaylı olarak gösterilmesi gerekmektedir. Şekil 4.10, bu değişkenlerin KV'nin renk giderim verimliliği üzerindeki birleşik etkilerini grafiksel olarak özetlemektedir.



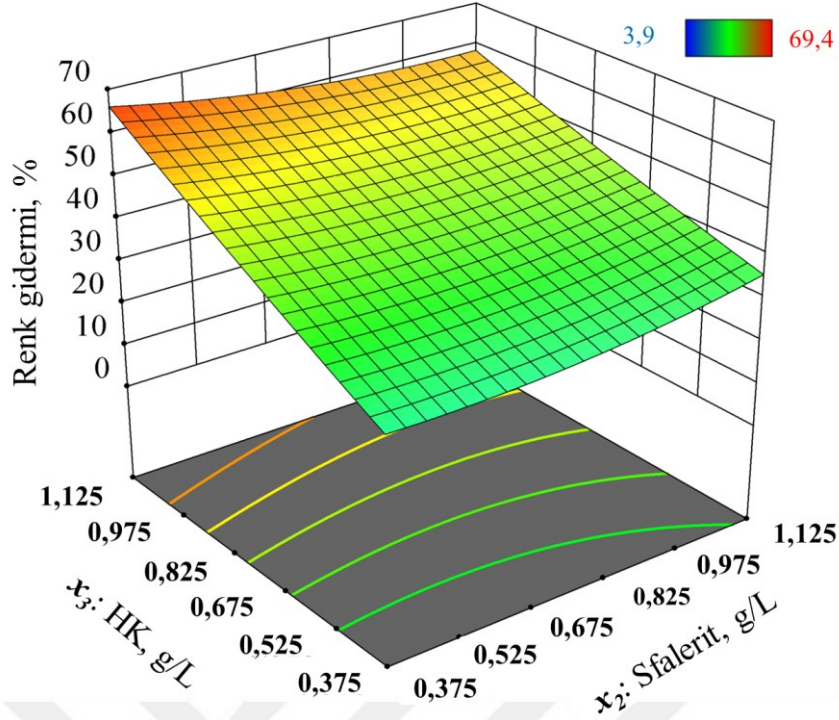
Şekil 4.10. SHRG yönteminde hidrokömür derişimi ve oksidant derişiminin (H_2O_2) KV'nin renk giderimi üzerindeki birleşik etkileri.

Şekil 4.10, 47,5 dakika ve 0,75 g/L sabit SF konsantrasyonunda KV'nin renk giderme oranları üzerindeki oksidant derişimi (H_2O_2) ile hidrokömür miktarının birleşik etkilerini sergilemektedir. Bu grafik, hem oksidant derişiminin hem de hidrokömür miktarının renk giderme oranlarını belirgin şekilde etkilediğini göstermektedir. Kırmızı alan yüksek verimlilik bölgesini gösterir ve bu alana uygulanan tüm oksidant derişimlerinde ancak yüksek HK derişiminde ulaşılabilir. Örneğin, 47,5 dakika ve 0,75 g/L'lık sabit bir SF konsantrasyonunda, 400 ppm H_2O_2 ve 0,75 g/L HK kullanımında elde edilen KV'nin % 38'lik renk giderimi, 400 ppm H_2O_2 ve 1,5 g/L HK kullanılarak % 67'e artırılabilir. Aynı koşullarda 47,5 dakika ve 0,75 g/L'lık sabit bir SF konsantrasyonunda, 400 ppm H_2O_2 ve 0,75 g/L HK kullanımında elde edilen % 38'lik renk giderimi, 800 ppm H_2O_2 ve 0,75 g/L HK kullanımı ile % 51'e yükseltilebilir. Bu sonuçlar, reaksiyon ortamında 47,5 dakika ve 0,75 g/L sabit SF konsantrasyonunda elde edildiği için, KV'nin bozunmasında $\cdot OH$ radikallerinin oluşumunda H_2O_2 ve hidrokömür derişimlerinin temel rol oynadığını ortaya koymaktadır. Uygun koşullar altında (Eşitlik 6-7) hidroksil radikalleri üretildikten sonra, Eşitlik 8-15'te detaylandırıldığı gibi zincirleme reaksiyonlar başlar, bu da radikal oluşumunu devam ettirir. Oluşan radikaller ise hedef kirleticilere saldırarak onların parçalanmasını sağlar (Yabalak, 2015).



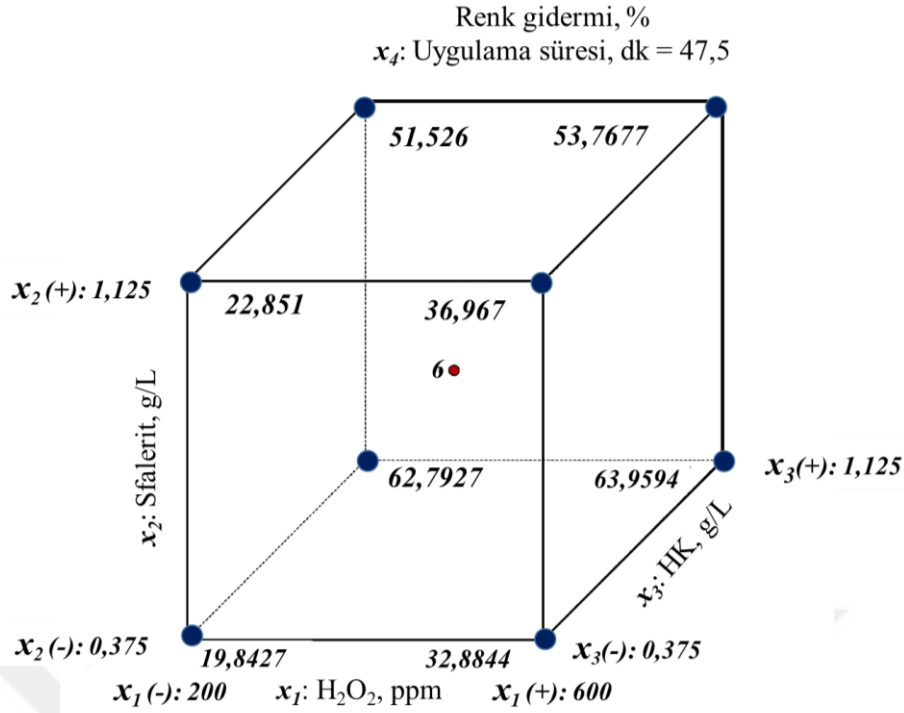
Şekil 4.11. SHRG yönteminde uygulama süresi (dk) ve katalizör derişiminin (SF) KV'nin renk giderimi üzerindeki birleşik etkileri.

Şekil 4.11.'de 400 ppm H_2O_2 ve 0,75 g/L'lık sabit HK derişiminde renk giderme oranları üzerinde uygulama süresi (dk) ve katalizör miktarı (SF) birleşik etkileri gösterilmiştir. Buna göre uygulama süresi hem de katalizör derişiminin kombine etkisi giderim verimi üzerinde oldukça etkilidir. Kırmızı alan yüksek verimlilik bölgesini gösterir ve bu alana uzun uygulama süresinde ve yüksek SF derişiminde ulaşılabilir. Örneğin, 400 ppm H_2O_2 ve 0,75 g/L'lık sabit HK derişiminde, 47,5 dk ve 0,75 g/L SF kullanımında elde edilen KV'nin % 36'lık renk giderimi, aynı koşullarda SF derişimi 1,5 g/L'ye yükseltildiğinde % 44,8'e artırılabilir. 90 dk ve 0,75 g/L SF derişiminde ise verim % 58,2'e ulaşır.



Şekil 4.12. SHRG yönteminde Hidrokömür derişimi ve katalizör derişiminin (SF) KV'nin renk giderimi üzerindeki birleşik etkileri.

47,5 dakika uygulama süresi ve 400 ppm sabit H_2O_2 konsantrasyonunda KV'nin renk giderim oranları üzerinde ve katalizör SF derişiminin birleşik etkilerini gösteren Şekil 4.12.'ye göre, hem HK hem de SF derişiminin giderim verimleri üzerinde etkileri büyüktür. Kırmızı alanda yüksek verimlilik bölgesine ulaşılabilir. Bu durumda, örneğin, 47,5 dakika uygulama süresi ve 400 ppm sabit H_2O_2 konsantrasyonunda, 0,75 g/L SF ve 0,75 g/L HK kullanıldığında elde edilen KV'nin % 36'lık renk giderimi, 0,75 g/L SF ve 1,50 g/L HK kullanıldığında % 67'e, 1,5 g/L SF ve 0,75 g/L HK kullanıldığında % 44,8'e artırılabilir.



Şekil 4.13. SHRG metodunda uygulanan MKT modelinin küp grafiği.

Tahmin edilen yanıtlar doğrultusunda oluşturulan küp grafikleri, değişkenleri en düşük (-1) ve en yüksek (+1) seviyelerine göre ayarlayarak, her bir değişkenin yanıtın belirli bir düzeyinde en uygun koşulları belirlemenize imkân tanır. (Yabalak, 2021). Şekil 4.13 SHRG yönteminde uygulanan MKT modelinin teorik değerlere dayalı küp çizimini göstermektedir. Tüm değişkenlerin en düşük seviyelerinde renk giderimi % 19,84'te kalmaktadır. Bu şartlarda, sadece H_2O_2 derişimi en yüksek seviyeye çıkarmak, %32,88 oranında renk gideri sağlamaktadır. Ayrıca, en yüksek H_2O_2 ve SF derişiminde elde edilen % 36,97'lik giderim, tüm değişkenlerin en üst seviyelerinde % 53,77'ye ulaşmaktadır. Ancak, tüm değişkenlerin en üst seviyelerinde iken SF derişimi en düşük düzeyde tutmak % 63,96 renk giderimi sağlanmaktadır.

4.3. MHRG Yönteminde Uygulanan MKT Modelinin Değerlendirilmesi

Tablo 4.4, 30 deneyin bağımsız değişken değerleri ile elde edilen deneysel ve tahmin edilen yanıtların yanı sıra kalıntı ve kaldıraç değerlerini detaylı bir şekilde sunmaktadır. Deney 1'de en yüksek renk giderim verimi % 81,00 olarak ölçülmüş ve bu değer tahmini % 84,75 olarak belirlenmiştir. Diğer taraftan, deney 16'da en düşük değerler sırasıyla % 29,00 ve % 31,50 olarak bulunmuştur. KV'nin % 81'e yaklaşan uzaklaştırma oranı, MHRG yönteminin yüksek etkinliğini göstermektedir. Sonuçlar, tahmin edilen ve deneysel veriler arasındaki uyumu belirten kalıntı değerleri ile bu iki veri seti arasında anlamlı bir uyum olduğunu ortaya koymaktadır. En büyük fark, kalıntı değeri 6,92 olan deney 30'da gözlemlenmişken, en yakın uyum kalıntı değeri 0,250 olan deney 12'de elde edilmiştir.

Tablo 4.4. MHRG metodunda elde edilen deneysel ve hesaplanan renk giderim yanıtları ve kalıntı değerleri.

Deneysel Değişkenler					Renk giderimi, %		
Deney	H ₂ O ₂ x_1 (ppm)	Manyetit x_2 (Mag, g/L)	Hidrokömür x_3 (HK, g/L)	Süre x_4 (t, dk)	Deneysel	Hesaplanan	Kalıntı
1	600	1,5	0,375	60	81,00	84,75	-3,75
2	200	1,5	1,125	25	52,00	52,67	-0,666
3	200	0,5	1,125	60	60,00	57,00	3,00
4	400	1	0,75	42,5	68,00	70,33	-2,33
5	800	1	0,75	42,5	69,00	63,92	5,08
6	0	1	0,75	42,5	35,00	36,92	-1,92
7	600	0,5	0,375	60	51,00	51,67	-0,666
8	400	1	0,75	77,5	62,00	59,58	2,42
9	400	1	0,75	42,5	74,00	70,33	3,67
10	200	0,5	1,125	25	51,00	49,08	1,92
11	200	1,5	0,375	60	65,00	66,00	-1,000
12	400	2	0,75	42,5	77,00	77,25	-0,250
13	400	1	0,75	42,5	73,00	70,33	2,67
14	600	1,5	0,375	25	76,00	80,33	-4,33
15	400	1	0,75	42,5	70,00	70,33	-0,333
16	200	0,5	0,375	25	29,00	31,50	-2,50
17	400	1	0,75	42,5	67,00	70,33	-3,33
18	400	1	1,5	42,5	70,00	73,75	-3,75
19	400	0	0,75	42,5	44,00	40,58	3,42
20	600	1,5	1,125	60	73,00	71,83	1,17
21	400	1	0,75	7,5	48,00	47,25	0,750
22	600	0,5	1,125	60	67,00	71,25	-4,25
23	200	1,5	0,375	25	70,00	67,58	2,42
24	400	1	0,75	42,5	70,00	70,33	-0,333
25	600	0,5	1,125	25	57,00	57,33	-0,333
26	600	1,5	1,125	25	65,00	62,92	2,08
27	600	0,5	0,375	25	39,00	42,25	-3,25
28	200	0,5	0,375	60	31,00	34,92	-3,92
29	200	1,5	1,125	60	57,00	55,58	1,42
30	400	1	0	42,5	76,00	69,08	6,92

Eşitlik 4.2, KV'nin renk giderimini modelleyen MKT'nin ikinci dereceden polinom denkleminde gerçek faktörleri göstermektedir. Bu denkleminde, Y modelin yanıtını temsil eder. Burada, x_1 , x_2 , x_3 ve x_4 değişkenleri bireysel etkileri ifade ederken, x_1^2 , x_2^2 , x_3^2 ve x_4^2 kuadratik etkileri belirtir. Ayrıca, $x_1 x_2$, $x_1 x_3$, $x_1 x_4$, $x_2 x_3$, $x_2 x_4$ ve $x_3 x_4$ etkileşim etkilerini temsil eder. Her bir faktörün katsayısının, yanıt üzerindeki görece etkisini belirlediği göz önüne alındığında, 77,75 katsayılı x_2 'nin yanıt üzerindeki en etkili faktör olduğu ve bunu 39,60 katsayılı x_3 'ün takip ettiği anlaşılmaktadır.

$$Y = 0,12x_1 - 77,74x_2 + 39,60x_3 + 1,20x_4 + 0,005x_1x_2 - 0,008x_1x_3 + 0,0004x_1x_4 - 43,33x_2x_3 - 0,14x_2x_4 + 0,17x_3x_4 - 0,0001x_1^2 - 11,42x_2^2 + 1,93x_3^2 - 0,014x_4^2 - 52,84 \quad (4.2)$$

Tablo 4.5, uygulanan MKT yönteminin kesinliğine dair elde edilen ANOVA sonuçları göstermektedir. Modelin ve model terimlerinin geçerliliği ve istatistiksel anlamlılığı ANOVA analizi ile değerlendirilmiştir. Bu analizde, modelin F ve p değerleri sırasıyla 23,67 ve <0,0001 olarak bulunmuştur. Uyum eksikliği açısından ise F ve p değerleri sırasıyla 2,96 ve 0,1215 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, F ve p değerlerinin yanı sıra uyum eksikliği göstergelerinin, MKT modelinin anlamlı olduğunu ve yanıt üzerindeki bağımsız değişkenleri belirlemede etkili olduğunu ortaya koymaktadır. 23,67'lik F değeri, modelin güçlü bir şekilde anlamlı olduğunu ve bu yüksek değerin rastgele gürültüden kaynaklanma olasılığının sadece % 0,01 olduğunu göstermektedir. 0,0500'den küçük p değerleri, model terimlerinin anlamlı olduğunu işaret eder; bu bağlamda x_1 , x_2 , x_4 , x_2x_3 , x_1^2 , x_2^2 , x_4^2 terimleri anlamlıdır. 0,1000'den büyük p değerleri ise bu terimlerin anlamlı olmadığını belirtir. Uyum eksikliği F değeri olan 2,96, uyum eksikliğinin saf hatadan kaynaklanmadığını ve bu değerin gürültüden kaynaklanma ihtimalinin % 12,15 olduğunu gösterir. Anlamlı olmayan uyum eksikliği iyidir. Tablo 4.5.'de anlamlı olmayan uyum eksikliği elde edilmiştir.

Tablo 4.5. MHRG metodunda uygulanan MKT tasarımının ANOVA sonuçları.

Kaynak	Kareler Toplamı	Sd	Ortalamanın karesi	F-değeri	p-değeri (prob > F)	
Model	5702,53	14	407,32	23,67	< 0,0001	Anlamlı
x_1 -CH ₂ O ₂	1093,50	1	1093,50	63,53	< 0,0001	
x_2 -C _{MAG}	2016,67	1	2016,67	117,17	< 0,0001	
x_3 -CH _K	32,67	1	32,67	1,90	0,1885	
x_4-Uygulama Suresi	228,17	1	228,17	13,26	0,0024	
x_1x_2	4,00	1	4,00	0,2324	0,6367	
x_1x_3	6,25	1	6,25	0,3631	0,5558	
x_1x_4	36,00	1	36,00	2,09	0,1687	
x_2x_3	1056,25	1	1056,25	61,37	< 0,0001	
x_2x_4	25,00	1	25,00	1,45	0,2468	
x_3x_4	20,25	1	20,25	1,18	0,2952	
x_1^2	680,01	1	680,01	39,51	< 0,0001	
x_2^2	223,44	1	223,44	12,98	0,0026	
x_3^2	2,01	1	2,01	0,1169	0,7372	
x_4^2	490,58	1	490,58	28,50	< 0,0001	
Artan (Kalıntı)	258,17	15	17,21			
Uyum eksikliği	220,83	10	22,08	2,96	0,1215	Anlamlı değil
Saf hata	37,33	5	7,47			
Cor Total	5960,70	29				

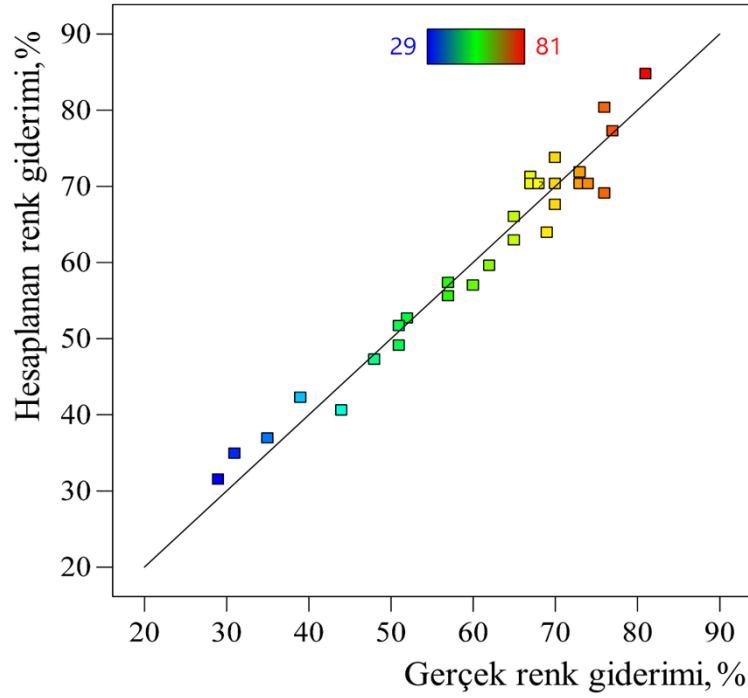
Sd: Serbestlik derecesi

Bir modelin regresyon ve korelasyon katsayıları o modelin güvenilirliği ve doğruluğunun değerlendirilmesinde kullanılabilir (Yabalak, 2021). Tablo 4.6. MHRG yönteminin MKT tasarımının regresyon ve korelasyon katsayılarını göstermektedir. PRESS değeri, deneysel noktaların modele ne kadar iyi uyduğunu gösterir; bu değer ne kadar düşükse, modelin uyumu o kadar yüksektir (Yabalak, 2018; Yabalak, 2021). MHRG yönteminde elde edilen 1325,76'lık PRESS değeri, modelin deneysel verilerle oldukça iyi bir uyum sağladığını göstermektedir. Ayrıca, regresyon katsayısı (R^2) modelin değişkenler arasındaki ilişkileri ve varyansını değerlendirmek için kullanılır. Bu çalışmada, MKT modelinin R^2 değeri 0,9567 olarak hesaplanmış ve bu yüksek değer, modelin iyi bir uyum gösterdiğini işaret etmektedir. R^2_{adj} ve R^2_{pre} değerleri de 1'e yakın olup, aralarındaki fark 0,2'den azdır; bu, modelin yüksek tahmin gücüne sahip olduğunu ve performansının tatmin edici olduğunu gösterir. Özellikle, R^2_{pre} değeri 0,7776 ve R^2_{adj} değeri 0,9163, makul bir uyum sağladığını belirtir. Ayrıca, modelin sinyal/gürültü oranı 18,1522 olarak bulunmuş, bu da oranının 4'ten büyük olduğunu ve dolayısıyla modelin yeterli bir sinyal sunduğunu gösterir. Bu model, tasarım alanında etkili kararlar almak için kullanılabilir.

Tablo 4.6. MHRG metoduunda uygulanan MKT tasarımının regresyon katsayıları.

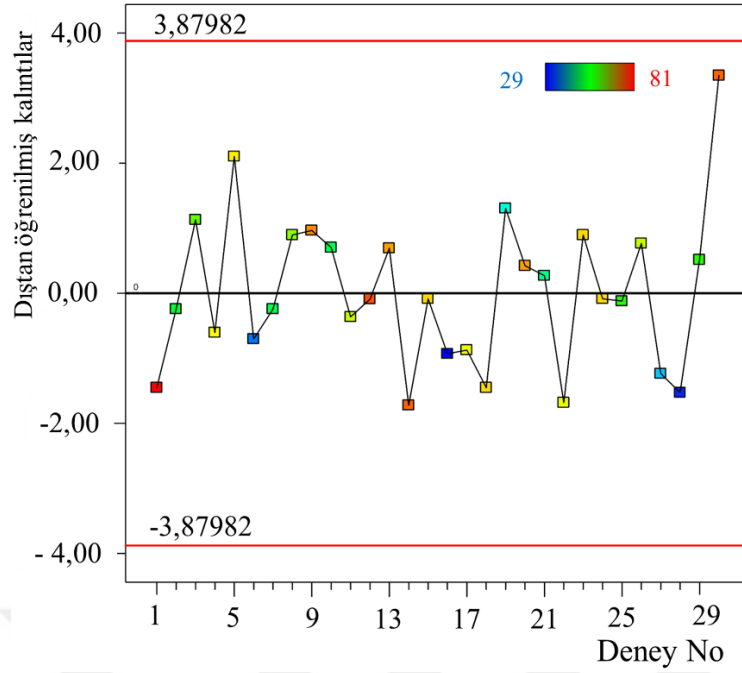
Standart sapma	4,15	R^2	0,9567
Ortalama	60,90	Düzeltilmiş R^2	0,9163
Varyasyon katsayısı (CV, %)	6,81	Hesaplanan R^2	0,7776
PRESS	1325,76	Yeterli Kesinlik	18,1522

Ayrıca, Şekil 4.14, R^2_{adj} ve R^2_{pre} değerleri arasındaki uyumu matematiksel olarak yansıtmaktadır. Grafik üzerinde yer alan noktalar, elde edilen yanıtların 45 derecelik doğru boyunca nasıl dağıldığını göstermektedir. Noktalar, bu doğruya ne kadar yakınsa, deneysel sonuçlar MKT modeline o kadar iyi uyum sağlamaktadır. Bu nedenle, düzgün ve doğruya yakın noktalar, gerçek ve tahmin edilen yanıtlar arasındaki uyumu, yani R^2_{adj} ve R^2_{pre} arasındaki ilişkiyi açıkça ortaya koymaktadır.



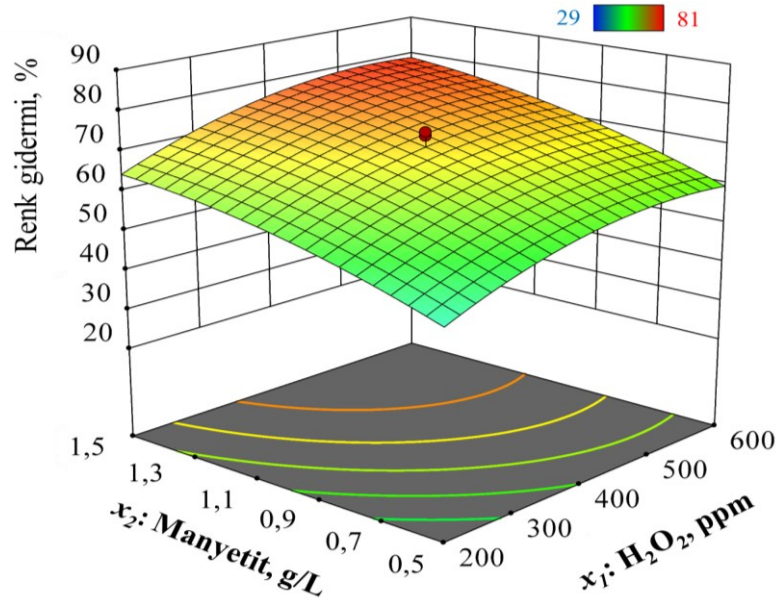
Şekil 4.14. MHRG yönteminde uygulanan MKT modelinin gerçek ve tahmin edilen değerleri arasındaki korelasyon.

Şekil 4.15, deneysel işlemlerle ilgili kalıntıların dağılımını göstermektedir. Bu grafikler, yanıt etkileyebilecek gizli değişkenlerin varlığını tespit etmeyi ve bunların kontrol altına alınmasını sağlamayı mümkün kılar. Şekil 4.15'te, MKT veri sonuçlarının rastgele dağıldığı ve hem üst hem de alt kontrol limitlerini aşan herhangi bir değer gözlemlenmediği görülmektedir. Deneysel noktaların çoğu, -4 ile +4 arasındaki sınırlar içinde yer almakta olup, 5 ve 30 numaralı deneyler dışındaki noktalar 0 çizgisine yakın bir şekilde dağılmıştır.



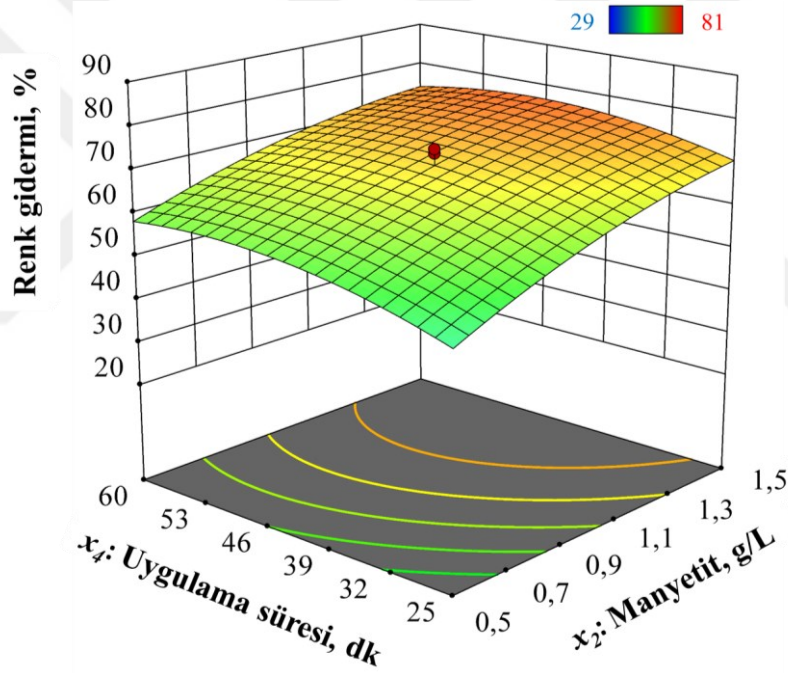
Şekil 4.15. MHRG yönteminde uygulanan MKT modelinde kalıntıların deneysel çalışmalara karşı grafiği.

Şekil 4.16, oksidant derişimi (H_2O_2), katalizör derişimi (MAG), hidrokömür miktarı (HK) ve uygulama süresi gibi deneysel değişkenlerin KV'nin renk giderim verimliliği üzerindeki birleşik etkilerini ortaya koymaktadır. Bu değişkenler tek tek yanıt üzerinde belirgin etkiler yapar ve aralarındaki etkileşimler de yanıtı şekillendirir. Bu nedenle, işlemin optimum koşullarını ve fizibilitesini belirlemek için her bir değişkenin hem tekil hem de birleşik etkilerinin detaylı olarak incelenmesi önemlidir.



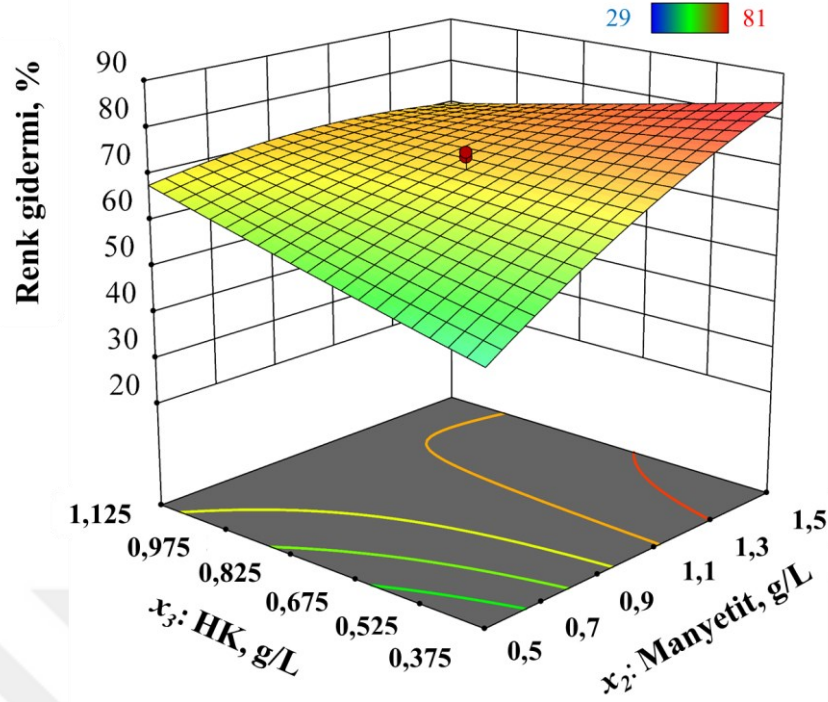
Şekil 4.16. MHRG yönteminde oksidant derişimi (H_2O_2) ve katalizör derişiminin (MAG) KV'nin renk giderimi üzerindeki birleşik etkileri.

42,5 dakika ve 0,75 g/L'lık sabit HK konsantrasyonunda KV'nin renk giderme oranları üzerinde oksidant derişimi (H_2O_2) ve katalizör derişiminin (MAG) birleşik etkilerini gösteren Şekil 4.16'ya göre, hem oksidant derişimi hem de katalizör derişiminin, giderim oranları üzerinde önemli etkilere bulunmaktadır. Yüksek verimlilik alanına orta düzeydeki oksidant derişiminde ve orta düzeydeki katalizör derişiminde ulaşılabilir. Örneğin, 42,5 dakika ve 0,75 g/L'lık sabit bir HK konsantrasyonunda, 400 ppm H_2O_2 ve 0 g/L (MAG) elde edilen KV'nin % 44'lik renk giderimi, 400 ppm H_2O_2 ve 1,0 g/L'ya (MAG) yükselttilerek % 70'e artırılabilir. Aynı koşullarda 42,5 dakika ve 0,75 g/L'lık sabit bir HK konsantrasyonunda, 0 ppm H_2O_2 ve 1,0 g/L (MAG) elde edilen KV'nin % 35'lik renk giderimi, 400 ppm H_2O_2 ve 1,0 g/L'ya (MAG) yükselttilerek % 70'e ulaşır. Bu sonuçlar, reaksiyon ortamında 42,5 dakika ve 0,75 g/L'lık sabit HK konsantrasyonunda elde edilebilmesine rağmen, KV'nin bozunmasında etkili olan $\cdot OH$ radikallerinin oluşumunda oksidant ve katalizör (MAG) derişimlerinin kritik faktörler olduğunu ortaya koymaktadır.



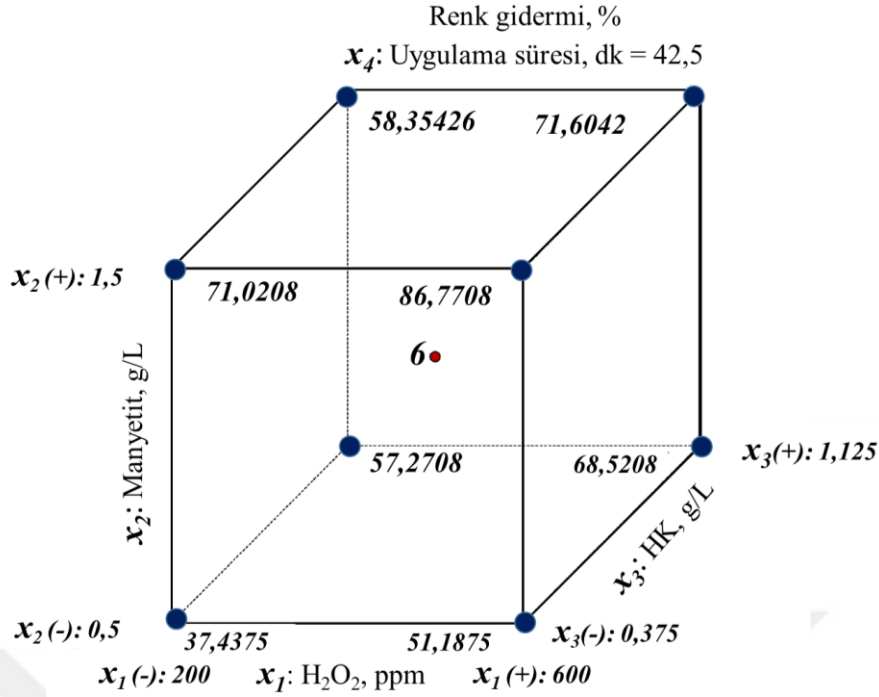
Şekil 4.17. MHRG yönteminde uygulama süresi (dk) ve katalizör derişiminin (MAG) KV'nin renk giderimi üzerindeki birleşik etkileri.

Sabit 600 ppm H_2O_2 derişimi ve 0,375 g/L'lık HK miktarının KV'nin renk giderim oranları üzerinde uygulama süresi (dk) ve katalizör derişiminin (MAG) birleşik etkilerini gösteren Şekil 4.17'ye göre, uygulama süresinin ve katalizör miktarının renk giderim verimi üzerinde önemi kritiktir. 60 dk uygulama süresi ve 0,5 g/L MAG kullanımında elde edilen KV'nin % 51'lik renk giderimi, aynı uygulama süresinde MAG derişimi 1,5 g/L'ye yükselttilerek % 81'e artırılabilir. Aynı koşullarda, 25 dk ve 0,5 g/L MAG derişiminde elde edilen KV'nin % 39'lik renk giderimi, 60 dk ve 0,5 g/L MAG kullanımında % 51,0'e artırılabilir.



Şekil 4.18. MHRG yönteminde HK miktarı ve katalizör (MAG) miktarının KV'nin renk giderimi üzerindeki birleşik etkileri.

Sabit 60 dakika uygulama süresi ve 600 ppm'lık oksidant (H_2O_2) konsantrasyonunda KV'nin renk giderim değerleri üzerinde HK miktarı ve MAG miktarının birleşik etkilerini gösteren Şekil 4.18'e göre, HK miktarı hem de MAG miktarı, giderme oranları üzerinde önemli etkilere sahiptir. Örneğin, 60 dakika uygulama süresi ve 600 ppm'lık H_2O_2 konsantrasyonunda, 0,5 g/L MAG ve 0,375 g/L HK ile elde edilen KV'nin % 51'lik renk giderimi, 1,5 g/L MAG ve 0,375 g/L HK'e yükseltilecek % 81'e artırılabilir. 0,5 g/L MAG ve 0,375 g/L HK ile elde edilen KV'nin % 51'lik renk giderimi, 0,5 g/L MAG ve 1,125 g/L HK'e yükseltilecek % 67'e ulaşır.



Şekil 4.19. MHRG metodunda uygulanan MKT modelinin küp grafiği.

Şekil 4.19 MHRG yönteminin uygulanan MKT modelinin teorik değerlere dayalı küp çizimini göstermektedir. Bütün deneysel değişkenlerin çalışılan en düşük düzeylerinde renk giderimi % 37,44 olarak görülmektedir. Bu şartlarda, değişkenlerden sadece H_2O_2 'in derişimini en yüksek seviyeye çıkarmak, % 51,19'luk giderim sağlamaktadır. Ayrıca, en yüksek H_2O_2 ve MAG derişiminde elde edilen % 86,77 giderimi, tüm değişkenlerin en üst seviyelerinde % 71,60'a düşmektedir.

4.4. KV'nin Parçalanmasının Fotokatilitik Mekanizması

Fotokatalitik sistemde, sfalerit ile UV radyasyonu arasındaki etkileşim, yüzeyde elektron deliği çiftleri üretir (Eş. 4.3). Oldukça oksidatif olan h^+ , hidroksil radikalleri üretmek için yüzeye bağlı H_2O ile reaksiyona girebilir (Eş. 4.4) veya organik moleküllerle (KV) doğrudan reaksiyona girebilir (Eş. 4.5) (Gözmen vd., 2009).

Burada H_2O_2 'nin UV ışınımı altında parçalanarak yüksek reaktiviteye sahip $\cdot OH$ radikallerine dönüşümünü (Eş. 4.8) ve bu radikallerin SF katalizörü aracılığıyla nasıl üretildiğini gösteren süreç, Şekil 2.15'te özetlenmiştir. Elde edilen $\cdot OH$ radikalleri, hedef kirletici olan KV'yi etkili bir şekilde parçalayabilir (Eş. 4.5). Bu, ortamda hidroksil radikallerinin miktarını artırmanın, verimi de artıracak olduğunu öngörmektedir. Ancak, radikal reaksiyonları genellikle kararsız olup, oluşan radikaller kendi aralarında veya ortamdaki diğer maddelerle zincirleme reaksiyonlara girerek (Eş. 4.9-4.12) (Yabalak ve Elneccar, 2022) hedef kirleticiyle reaksiyona girmesi gereken $\cdot OH$ radikallerinin tükenmesine veya daha az reaktif radikallerin ortaya çıkmasına neden olabilir.

Fotokatalitik etki ile oksidatif ya da indirgeyici reaksiyonlar gerçekleşmesi muhtemel reaksiyonlar eşitlik 4.13-4.18 ile gösterilmiştir (Bagheri ve Julkapli, 2016a).



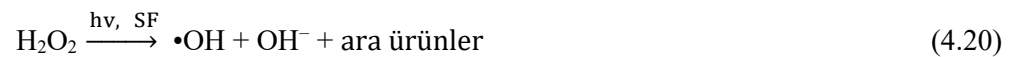
Fotokatalitik etkiye bağlı oksidatif reaksiyonlar:



Fotokatalitik etki nedeniyle indirgeyici reaksiyonlar:



H_2O_2 , SF katalizörlüğünde $\bullet OH$ radikallerine dönüşebilmektedir (Eş. 4.19) (Wang vd., 2013). UV ve SF varlığında ise (Eş. 4.20) (Wang vd., 2013) bu dönüşüm fotokatalitik olarak daha etkin biçimde gerçekleştirilebilmektedir. Tez kapsamında UV ışınlama ile yapılan deneylerde daha yüksek verimlerin elde edilmesi açıklanan bu durum ile uyum içerisindedir.



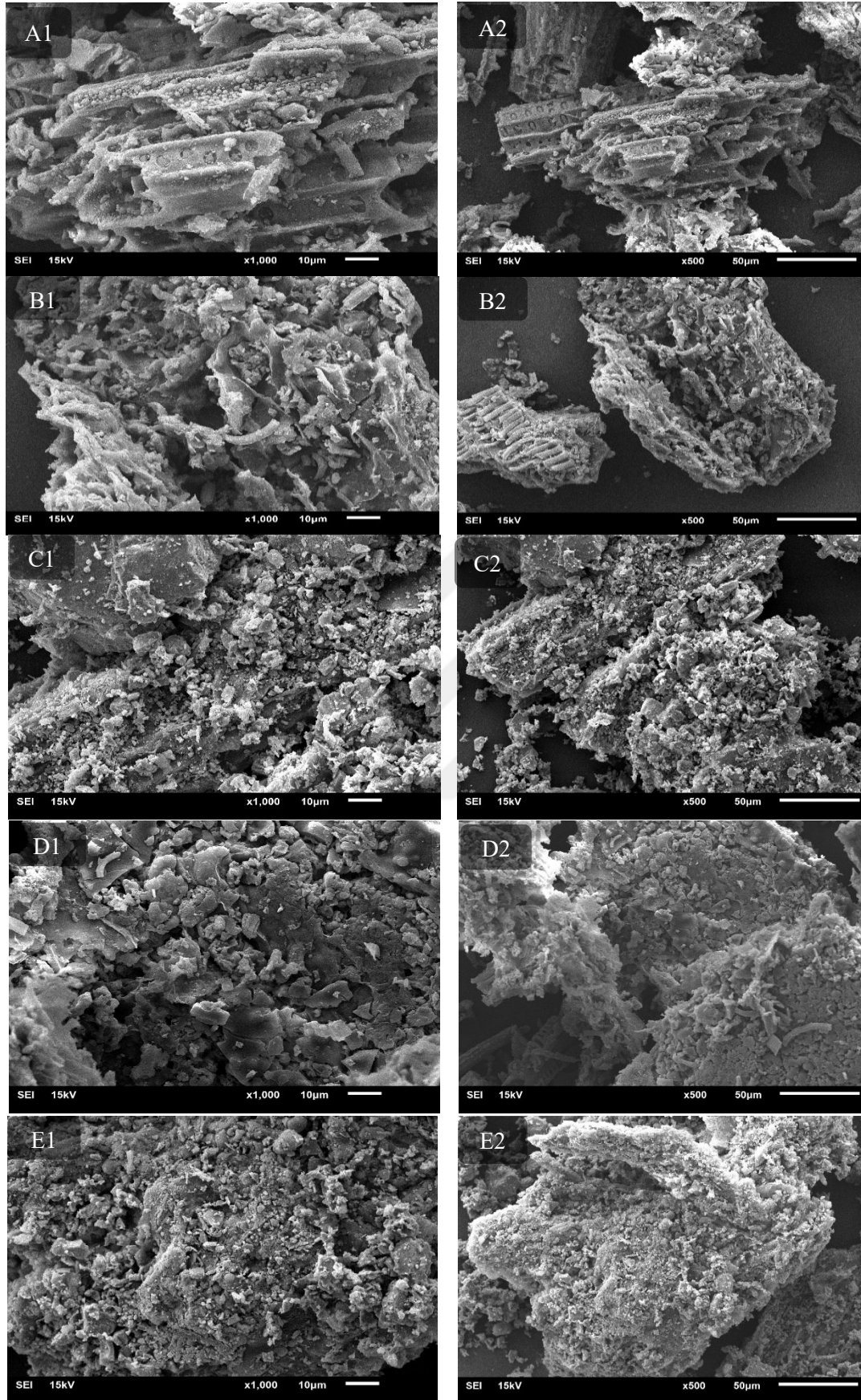
Ayrıca, MAG fotokatalizör olarak kullandığında aynı mekanizma SF yerine MAG'ı konularak yazılabilir.

4.5. HK'lerin Karakterizasyonu

4.5.1. SEM-EDX İle Elde Edilen Yüzey Morfolojisi Ve Element İçeriği Analiz Sonuçları

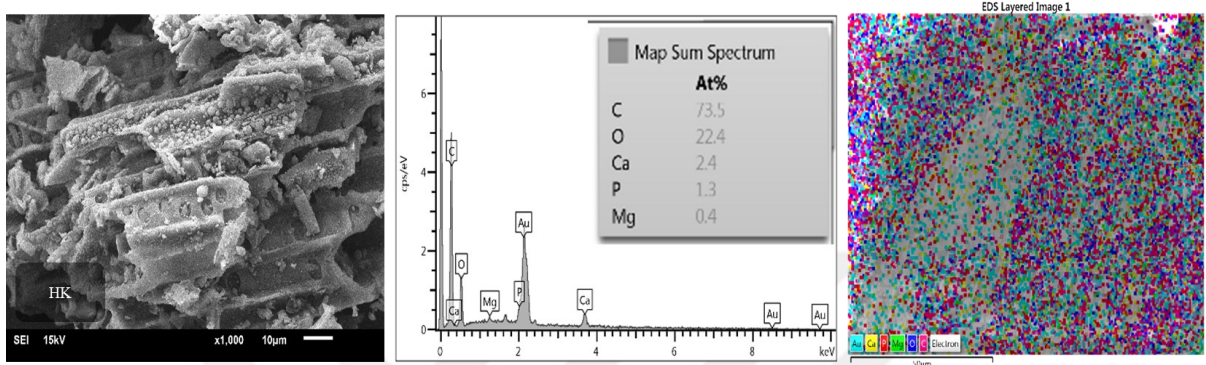
Sentezlenen hidrokömür, SF ve MAG cevherlerinin şekil, boyut ve gözeneklilik gibi yapısal özelliklerini belirten yüzey morfolojisini değerlendirmek için SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. SEM-EDX analizleri, hidrokömür örneklerinde bulunan elementlerin dağılımını gösterir. Sfalerit ve Manyetit ilavesinin hangi elementlerde değişikliklere neden olduğu belirlenebilir. Ayrıca, SEM görüntüleri, örneklerin yüzey morfolojisini ve yapısal özelliklerini detaylı bir şekilde gösterir. Sfalerit ve Manyetit doplanmasıyla örneklerin yüzeyindeki değişiklikler veya katkıların dağılımı incelenebilir.

Şekil 4.20 A1 (1000×) ve A2'de (500×) sentezlenen hidrokömürlerin SEM analizinden elde edilen görüntüler verilmiştir. Bu SEM görüntülerine göre hidrokömür yüzeyinin pürüzlü, gözenekli ve heterojen olup farklı boyutlarda gözenek ve partiküller içermektedir. B1 (1000×) ve B2 (500×) ise SF doplanmış hidrokömürlere ait olup C1 (1000×) ve C2 (500×) ise MAG doplanmış hidrokömürlere ait SEM görüntüleridir. B1, B2, C1 ve C2 görüntüleri ham hidrokömürlere göre farklılık göstermekte olup hidrokömürün yüzeyinde sfalerit ve Manyetit ilavesiyle oluşan yapısal değişiklikler net bir şekilde görülmektedir. SF ve MAG katkılarıyla birlikte yüzeydeki küçük partiküllerin A1 ve A2'ye göre nispeten homojen dağılımı dikkat çekmektedir. Bu da, sfalerit ve manyetit partiküllerinin düzenli olarak dağıldığını ve hidrokömürün yapısal bütünlüğünü nasıl etkilediğini ortaya koymaktadır. Öyleki, söz konusu homojen dağılım hidrokömürlerin yapısal stabilitesini artırabilir. Ayrıca, MAG doplanmış HK'lerin SF doplanmış HK'lere göre daha homojen dağıldığı daha küçük partiküllere sahip olduğu görülmektedir. SF yüklenmiş HK ile yapılan 22 nolu deney (Tablo 4.1.) sonrasında elde edilen numuneye ait D1 (1000×) ve D2 (500×) SEM görüntüleri, deney öncesinde SF yüklenmiş HK'lerin SEM görüntüleri (B1 ve B2) ile kıyaslandığında daha az küçük boyutlu partikül, daha homojen ve pürüzsüz bir yüzey görülmektedir. Ancak, MAG yüklenmiş HK ile yapılan 1 nolu deney (Tablo 4.4.) sonrasında elde edilen numuneye ait E1 (1000×) ve E2 (500×) SEM görüntüleri, deney öncesinde MAG yüklenmiş HK'lerin SEM görüntüleri (C1 ve C2) ile kıyaslandığında oldukça birbirine benzer görüntüler görülmekte olup, gerek partikül boyutu ve dağılımı gerekse de yüzey özelliklerinin büyük oranda benzerlik gösterdiği görülmektedir. MAG parçacıklarının HK yapısına SF'ye göre daha fazla tutunması, HK gözeneklerine daha iyi yerleşmesi, deneyden sonra halen HK yapısında daha iyi doplanmış olarak bulunmasının sebebi olarak düşünülmektedir.



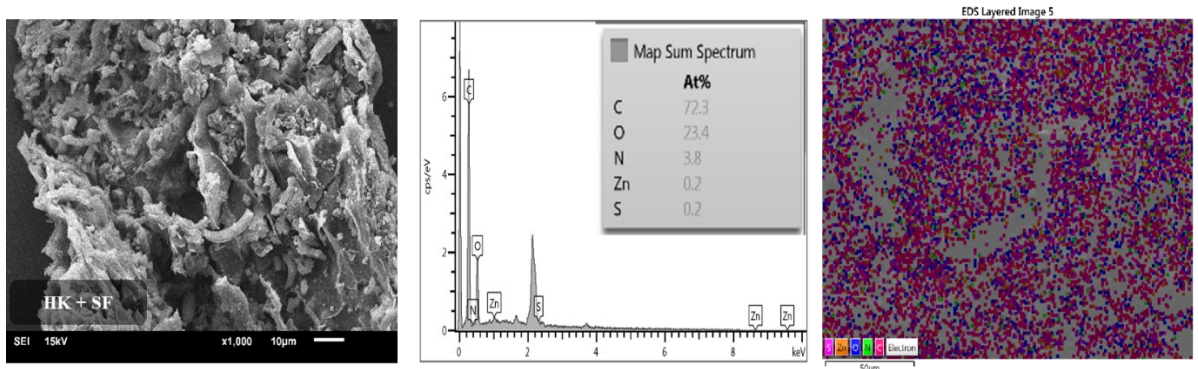
Şekil 4.20. SEM görüntüleri. A1 (1000×), A2 (500×) Ham maydanoz HK; B1 (1000×) ve B2 (500×) SF doplanmış HK; C1 (1000×) ve C2 (500×) MAG doplanmış HK; D1 (1000×) ve D2 (500×) SF doplanmış HK, deney 22 sonrası; E1 (1000×) ve E2 (500×) MAG doplanmış HK, deney 1 sonrası.

SEM-EDX analizi, numunelerin elementel bileşimini detaylı bir şekilde gösterip, SF ve MAG katkılarının hidrokömürün kimyasal yapısına olan katkısını ortaya koymak gerekli bilgiyi sağlamaktadır. EDX analizleri, hidrokömür örneklerinde C, O, S gibi elementlerin yanı sıra sfalerit ilavesiyle Zn ve manyetit katkısıyla Fe elementlerinin varlığını doğrulamıştır. Öyleki, SF ve MAG doplanmış hidrokömürlerin EDX spektrumları, örneklerin elementel kompozisyonunda belirgin değişiklikler göstermektedir.



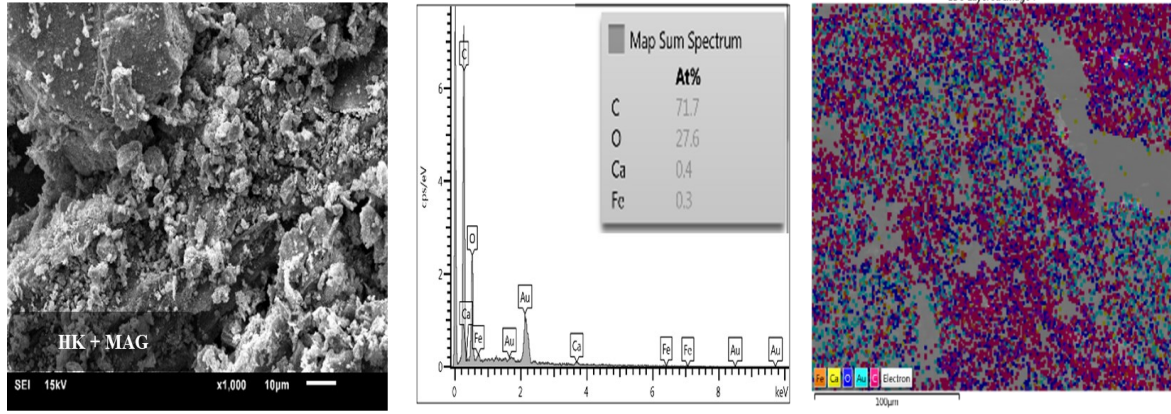
Şekil 4.21. Ham HK'ün SEM-EDX görüntüsü.

Şekil 4.21'de sentezlenen ham HK'ün SEM-EDX element haritalama verileri incelendiğinde, C, O, Mg, P ve Ca'nın sırasıyla pembe, mavi, yeşil, kırmızı ve sarı ile temsil edildiği görülmektedir. C, O, Ca, P ve Mg'nun sırasıyla spektrumun % 73,5; % 22,4; % 24; % 1,3 ve % 0,4'ünü oluşturduğu görülmüştür.



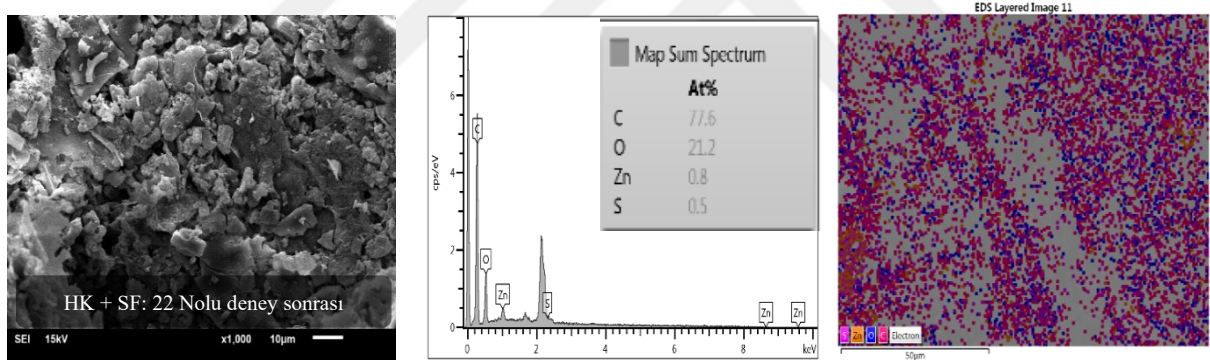
Şekil 4.22. SF doplanmış HK'ün SEM-EDX görüntüsü.

Şekil 4.22'deki SF doplanmış HK'e ait element haritalama verilerine göre, SF doplanmasından sonra Ca ve Mg oranları düşerken, Zn ve S oranlarının önemli düzeyde arttığı görülmektedir. Sfaleritin ZnS cevheri olduğu göz önünde bulundurulduğunda Şekil 4.22'deki SEM-EDX görüntüsü HK'e, SF'lerin doplandığını göstermekte olup değerlerde görülen değişim HK'ün gözenekliliği ve por büyüklüğü gibi morfolojik özelliklerine göre değişebilmektedir.



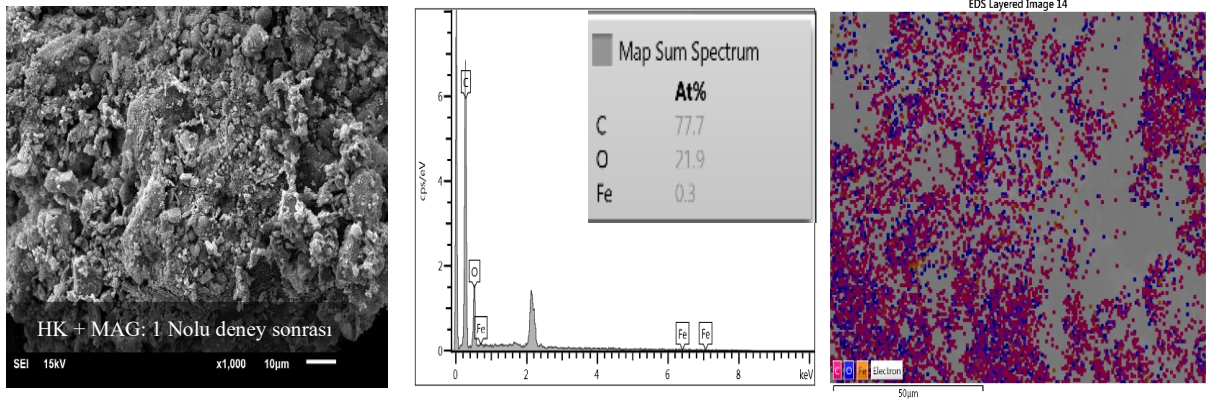
Şekil 4.23. MAG doplanmış HK'ün SEM-EDX görüntüsü.

Şekil 4.23'deki MAG doplanmış HK'ye ait SEM-EDX element haritalama verilerine göre, MAG doplanmasından sonra spektrumun % 0,3'ü kadar Fe görülmektedir. Ayrıca O oranının da ham HK'göre arttığı görülmektedir. Manyetit cevherinin Fe_3O_4 mineral yapısı göz önünden bulundurulduğunda SEM-EDX görüntüsündeki Fe ve O elementlerinin kaynağının HK porlarına doplanan manyetit mineralinden kaynaklandığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.24. 22 nolu deneyden sonra SF doplanmış HK'ün SEM-EDX görüntüsü.

Şekil 4.24'deki HK doplanmış SF'ile 22 Nolu deney yapıldıktan sonra elde edilen element haritalama verilerine göre, SF doplanmasından sonra Zn ve S varlığı halen görülmekle beraber, bu elementlerde görülen artış toplam spektruma göre değerlendirilmeli, Oksijen oranındaki düşüşün kısmen Zn ve S oranlarını oransal olarak artırdığı görülmüştür. Netice itibarıyla, Zn ve S elementleri, deneyden sonra bile HK yapısında varlığını sürdürmüştür. Bu verilere dayanarak, SF'nin HK'e doplandığı ve deneyden sonra doplanmış satabilitesinin koruduğu göstermiştir.

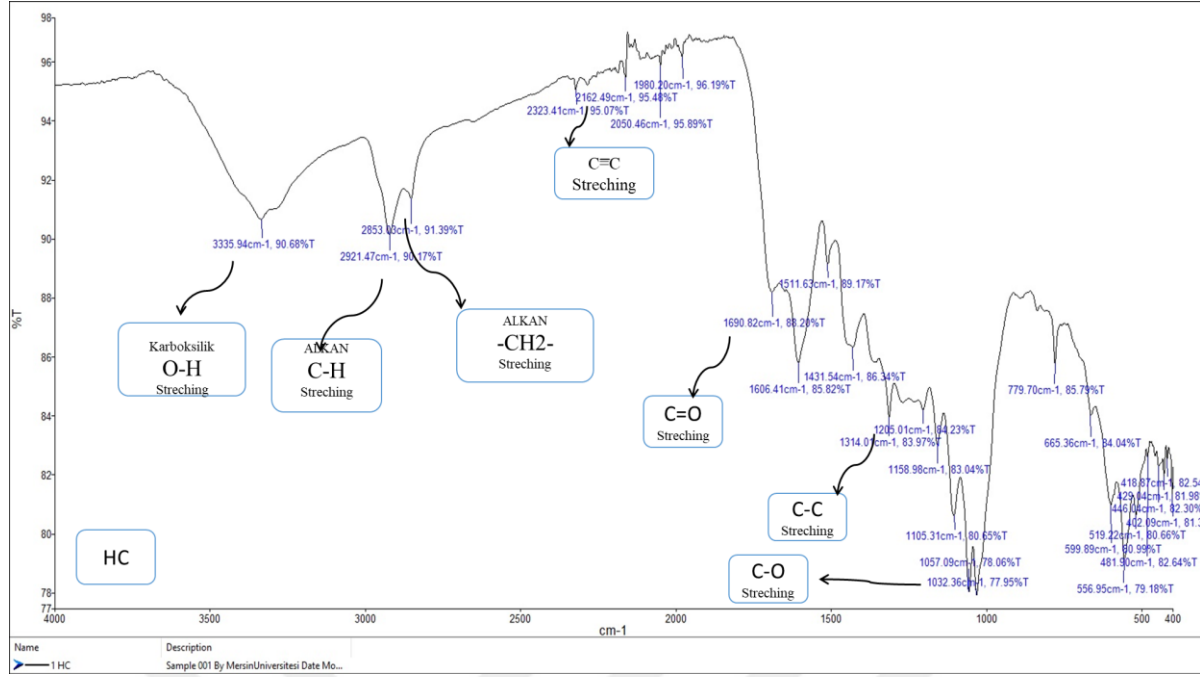


Şekil 4.25. 1 nolu deneyden sonra MAG doplanmış HK'ün SEM-EDX görüntüsü

Şekil 4.25'teki MAG doplanmış HK'e ait SEM-EDX görüntüsüne göre, MAG doplanmasından sonra Ca ve O oranları düşerken, C oranı artmıştır ve Fe oranı stabil kalmıştır. Bu sonuçlar HK'e MAG doplandıktan sonra yapılan renk giderim deneylerinin, HK'e doplanan Fe oranında bariz bir değişiklik yapmadığını, dolayısıyla değişmeyen Fe oranı göz önünde bulundurulduğunda doplananan MAG oranının stabil kaldığını göstermiştir.

4.5.2. FT-IR Analiz Sonuçları

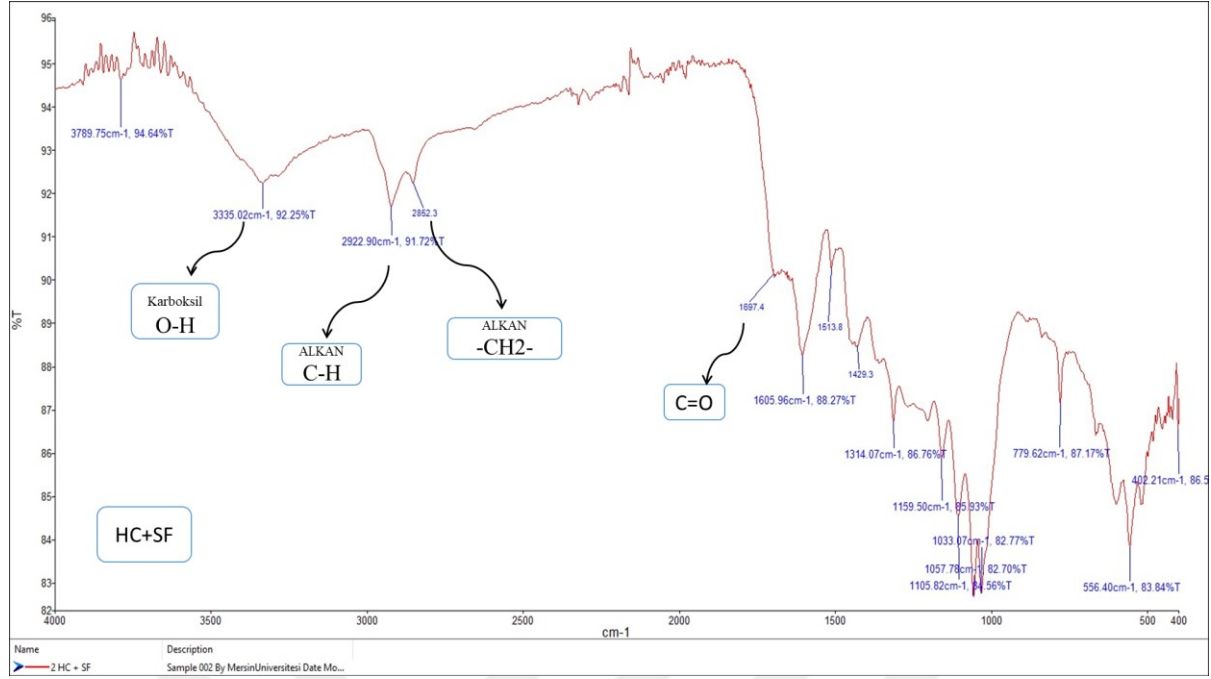
Şekil 4.26-4.29 HK, SF ve MAG doplanmış HK ve CV numunelerine ait FT-IR spektrumlarını göstermektedir. Şekil 4.26'da ham HK ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3335 cm^{-1} 'de görülen geniş ve yayvan bant O-H ve 3175 cm^{-1} 'de görülen geniş ve yayvan bant O=CH gerilme titreşimini işaret etmektedir. 2921 cm^{-1} ve 1105 cm^{-1} 'deki bandlar sırasıyla alifatik C-H gerilmesine ve C-C asimetrik gerilmesine aittir. 1690 cm^{-1} aralığında görülen bandlar C=O grubu varlığını gösterir. 1032 cm^{-1} 'deki band ise C-O gerilme titreşimini göstermektedir (Stuart, 2004).



Şekil 4.26. Maydanoz sapılarından sentezlenen ham HK'e ait FT-IR spektrumu

Şekil 4.27'de SF doplanmış HK numunelerine ait FT-IR spektrumlarını gösterilmektedir. 3335 cm⁻¹ 'de ve 3175 cm⁻¹ 'de görülen geniş ve yayvan bantlar, Şekil 4.26'da olduğu gibi, sırasıyla O-H ve O=CH gerilme titreşimini işaret etmektedir. Ayrıca 2921 cm⁻¹ 'deki band alifatik C-H gerilmesine ait olup ve 1105 cm⁻¹ 'de görülen band ise C-C asimetrik gerilmesini işaret etmektedir. Yine, 1697 cm⁻¹ civarında tespit edilen bandlar C=O grubunu göstermektedir. 1032 cm⁻¹ 'deki band ise C-O gerilme titreşimini göstermektedir (Stuart, 2004).

Sfalerit (ZnS) FT-IR analizi, mineralin kimyasal yapısını ve varlığını belirlemek için önemli bir araçtır. 500-600 cm⁻¹ aralığında görülen bantlar, Zn-S bağlarının varlığına işaret eder ve örneğin mineralin özellikleri üzerinde derinlemesine bilgi sağlar. Ancak, bu bant parmak izi alanındadır, bu nedenle bantlar üst üste binmesi nedeniyle açıkça görülemez (Şen ve Top, 2020).



Şekil 4.27. SF doplanmış HK numunelerine ait FT-IR spektrumu

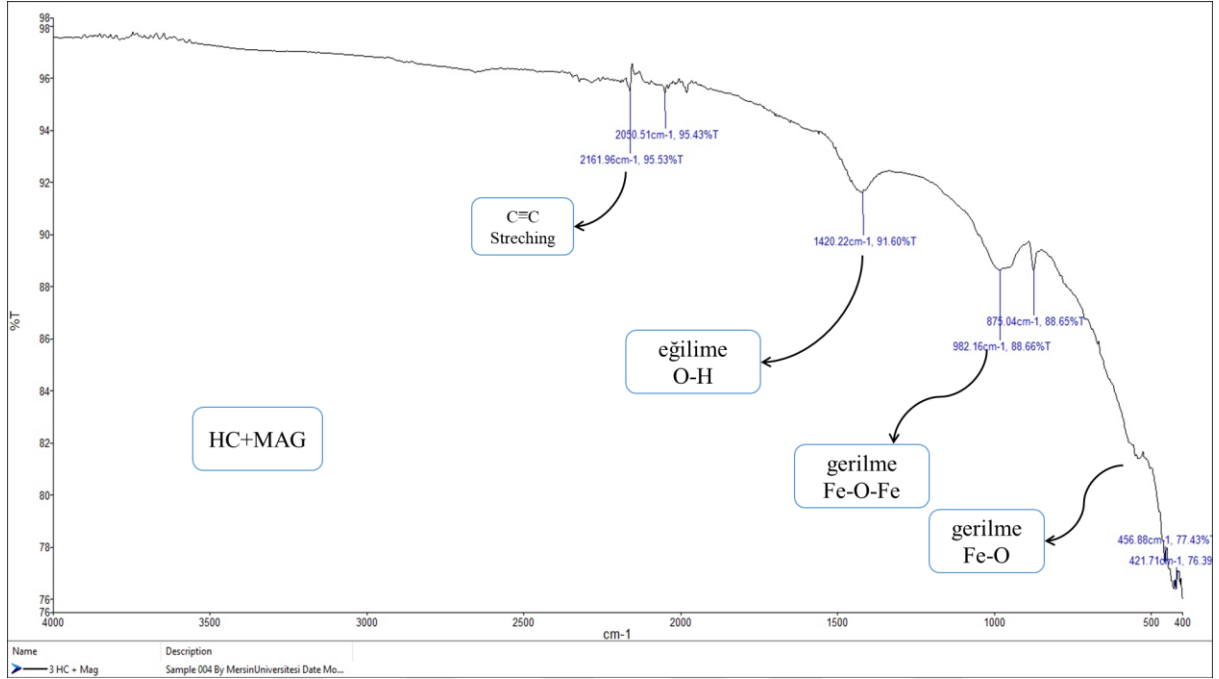
Şekil 4.28 MAG doplanmış HK numunelerine ait FT-IR spektrumlarını göstermektedir. FT-IR spektroskopisi ile analiz edilen bir numunede manyetit bulunduğunda, genel spektruma belirli absorpsiyon bantları ve özellikleri katabilir. Örneğin, Fe-O bağlarının ve hidroksil gruplarının titreşimleri gibi manyetitin karakteristik absorpsiyon bantları FT-IR spektrumunda gözlemlenebilir. Manyetitten kaynaklanan bu ek pikler, numunede bulunan diğer bileşiklerin absorpsiyon bantlarıyla örtüşebilir veya karışabilir, bu da spektrumun yorumlanmasını potansiyel olarak karmaşıktırabilir. Ayrıca, manyetitin partikül boyutu, kristallliği ve numunedeki dağılımı gibi fiziksel özellikleri de FT-IR spektrumunu etkileyebilir. Örneğin, manyetit partikülleri topaklanmışsa veya numune matrisinde iyi dağılmamışsa, bu durum spektrumdaki absorpsiyon bantlarının yoğunluğunu ve şeklini etkileyebilir. Bu nedenle, FT-IR spektrumlarını yorumlarken bir numunedeki manyetit varlığını göz önünde bulundurmak ve özelliklerinin spektroskopik analizi nasıl etkileyebileceğini anlamak önemlidir.

Manyetit'in (demir (II, III) oksit, Fe_3O_4 'ün olarak da bilinir) tipik bir FT-IR spektrumunda, bileşikte bulunan çeşitli kimyasal bağların titreşimleriyle ilişkili pikler beklenir (Al-Qodah vd., 2023; Subadra vd., 2019). Bunlar;

- 1- 550-700 cm^{-1} aralığındaki pikler Fe-O gerilme titreşimlerine karşılık gelir. Özellikle demir oksitler (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 gibi) ve demir içeren kompleks oksitlerde bu aralıkta karakteristik Fe-O gerilme titreşimleri bulunur. Buradan hareketle, manyetit'e (Fe_3O_4) ait 550-700 cm^{-1} aralığındaki piklerin HK'e doplanan manyetiti gösterdiği öne sürülebilir.
- 2- Fe-O gerilme titreşimleri genellikle 550-600 cm^{-1} aralığında yer alır.
- 3- 1000-1200 cm^{-1} aralığındaki bantlar metal-oksijen-metal simetrik veya asimetrik gerilme modlarına atfedilmiştir.

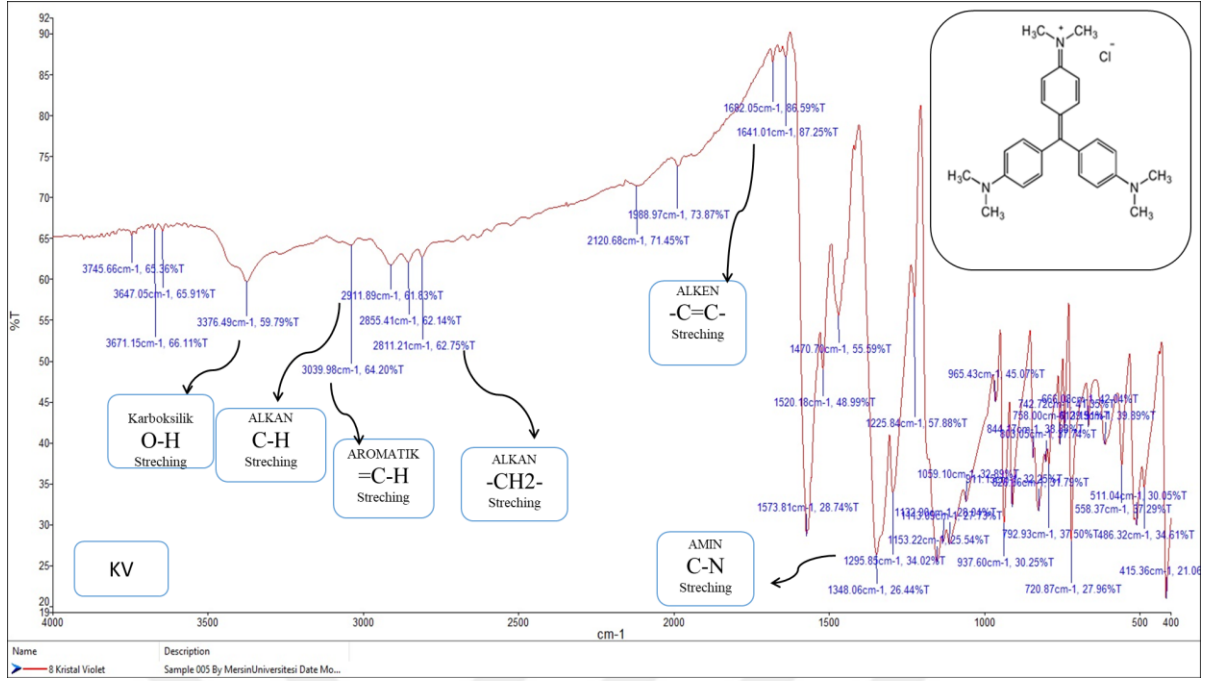
4- 1400-1600 cm^{-1} aralığındaki pikler O-H eğilimli modlarla veya numunedeki diğer fonksiyonel gruplarla ilişkilidir.

Şekil 4.28’de genel olarak görülebilen bu pikler MAG doplanmış HK yapısını doğrulamaktadır.



Şekil 4.28. HK ve MAG karışımının ait FT-IR spektrumu

Şekil 4.29 KV numunesine ait FT-IR spektrumunu göstermektedir. Şekil 4.29’da 3376 cm^{-1} ’de görülen geniş ve yayvan bant sırasıyla amin veya amonyum grupları (N-H gerilmesi) gerilme titreşimini göstermektedir. 3039 cm^{-1} ’de görülen pik aromatik =C-H gerilme titreşimini işaret etmektedir. Ayrıca 2911 cm^{-1} ’de alifatik C-H gerilmesi ve 1130 cm^{-1} ’de C-C asimetrik gerilmesi görülmektedir. 1641 cm^{-1} ’de görülen band aromatik C=C bağ gerilmesini gösterir. 1295 cm^{-1} ’de görülen şiddetli band C-N gerilme titreşimine gösterir (Stuart, 2004).



Şekil 4.29. KV'ye ait FT-IR spektrumu

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, su kirliliği ile mücadele kapsamında zararlı boya ve kimyasalları temsilen KV ele alınmış ve bu soruna sürdürülebilir ve etkili bir çözüm sunulmuştur. Maydanoz sapları gibi katı atıkların hidrokömürlerine dönüştürülmesi, su kirliliğiyle başa çıkmak için yeşil ve çevre dostu bir yöntem olarak kullanılmıştır. Bu yöntemin subkritik su yöntemiyle gerçekleştirilmesi, diğer geleneksel üretim metotlarına göre avantajlı olduğu belirtilmiştir. KV boyasının sudan etkin bir şekilde giderilmesi için uygulanan fotokatalitik teknoloji ve atıkların sürdürülebilir kullanımıyla ilgili olan bu çalışma, yenilikçi bir yaklaşımı temsil etmektedir. KV boyasının canlı organizmalara verdiği toksisite sebebiyle, atık ve doğal kaynaklardan elde edilen malzemelerin kombine kullanımıyla su kirliliğinin azaltılması üzerine araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Bu açıdan değerlendirildiğinde, bu tez çalışması, çevre dostu ve ekonomik yöntemlerle su kirliliği sorununa karşı etkili bir çözüm sunarak önemli bir araştırmayı temsil etmektedir.

Bu araştırmada, HTK yöntemi ile maydanoz saplarından HK sentezlenmiş olup, sentezlenen HK'lerin KV'nin sulardan gideriminde potansiyeli araştırılmıştır. Dahası, HK'lere SF ve MAG cevherleri öğütülüp doplanmıştır ve SF ve MAG doplanmış HK'lerin KV'nin sulardan giderimindeki fotokatalitik incelenmiştir. Bu kapsamda, UV ışınlamasının yanısıra oksidant olarak H_2O_2 de kullanıldığı birçok teknik uygulanmıştır. Yapılan ön deneyler neticesinde UV- H_2O_2 -SF ve UV- H_2O_2 -MAG yöntemlerinde yüksek KV giderim verimi elde edilmiştir. HPRG, SFRG, USRG, SHRG ve MHRG tek başına kullanıldığında giderim verimi sırayla en fazla % 71, % 70, % 72, % 63, % 81 olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlara dayanarak CYM'nin MKT modeli UV/ H_2O_2 /HK-SF ve UV/ H_2O_2 /HK-MAG kombine degradasyon yöntemlerini optimize etmede kullanılmıştır. SHRG yönteminde optimum şartlarda en yüksek ve en düşük renk giderim verimi sırasıyla % 69,40 ve % 3,90 ölçülmüştür. MHRG yönteminde en yüksek ve en düşük renk giderim verimi sırasıyla % 81,00 ve % 29,00 elde edilmiştir. UV/ H_2O_2 /HK-MAG kombine degradasyon yönteminin UV/ H_2O_2 /HK-SF degradasyon yönteminden daha etkili bir yöntem olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, deney sonunda katalizör olan MAG, manyetik özelliğinden yayralanılarak bir miktas ile kolayca işlem görüş numuneneden ayrılabilirdiğinden, bu özelliği UV/ H_2O_2 /HK-MAG yöntemini daha üstün bir yöntem kılmıştır.

Sentezlenen HK, HK-SF ve HK-MAG numunelerinin SEM-EDX ve FT-IR yöntemleri ile karakterizasyonları yapılmıştır. SEM görüntüleri sentezlenen hidrokömürlerin iyi bir gözenekliliğe sahip olduğunu göstermiştir. MAG ve SF ile doplanmış fotokatalizörün, oldukça ekonomik bir teknikle elde edilip kullanılmasıyla, UV ışınlarının etkisi altında H_2O_2 aktivitesini artırarak üretilen radikal hidroksil miktarını artırdığı ve dolayısıyla boyaların rengini giderme üzerinde önemli bir etkisi olduğu belirlenmiştir.

Biyo-atıkların hidrokömürüne dönüştürülmesi ve sudaki kirleticilerin giderilmesi için kullanılması ve doğal fotokatalizörlerin ekonomik yöntemlerle kaynaklarından alınıp direkt olarak kullanılmasıyla verimliliğin artırılması, sürdürülebilir bir çevreyi teşvik etmektedir. Bu çalışmadan

ilham alarak, karbonizasyon süreci sonucunda katalizör üretebilen ve harici bir katalizör kullanmadan bile kömürün etkinliğini artırma potansiyeline sahip doğal maddeleri araştırmak amacıyla yeni çalışmalar gerçekleştirilebilir. Ayrıca kullanılan fotokatalizörün, manyetik özelliklerinden yararlanılarak proses sonunda işlem görmüş numuneden bir mıknatıs yardımıyla kolaylıkla ayrılabilmesi uygulanan tekniğin önemini daha da artırmaktadır.

Doğal kaynakların kullanımıyla daha sürdürülebilir ve etkin su arıtma yöntemleri geliştirmek mümkün olacaktır. Araştırmalar, bu tür doğal maddelerin performansını ve fotokatalitik özelliklerini değerlendirmeye odaklanarak, çevre dostu çözümler sunabilir. Alternatif olarak, foto-aktivasyon özelliklerine sahip farklı doğal maddelerin kullanımı, zararlı maddelerin minimum maliyetle ve çevreye zarar vermeden ortadan kaldırılmasına olanak tanıyabilir. Bu tür doğal maddelerin potansiyeli, ekolojik dengeyi koruyarak su arıtma süreçlerinde etkili çözümler sunmak amacıyla araştırılabilir. Böylece, hem ekonomik hem de çevre dostu yöntemler geliştirilmesi mümkün hale gelecektir.



KAYNAKLAR

A. Bennett, J., Wilson, K. ve F. Lee, A. (2016). "Catalytic applications of waste derived materials." *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry C. 4, Sy. 10, ss. 3617-3637.

Adak, A., Bandyopadhyay, M. ve Pal, A. (2005a). "Removal of crystal violet dye from wastewater by surfactant-modified alumina." *Separation and Purification Technology*, C. 44, Sy. 2, ss. 139-144.

Adak, A., Bandyopadhyay, M. ve Pal, A. (2005b). "Removal of crystal violet dye from wastewater by surfactant-modified alumina." *Separation and Purification Technology*, C. 44, Sy. 2, ss. 139-144.

Adams, E. Q. ve Rosenstein, Ludwig. (1914). "The Color And Ionization Of Crystal-Violet." *Journal of the American Chemical Society*, C. 36, Sy. 7, ss. 1452-1473.

Affat, S. S. (2021). "Classifications, Advantages, Disadvantages, Toxicity Effects of Natural and Synthetic Dyes: A review."

Aikawa, K., Ito, M., Segawa, T., Jeon, S., Park, I., Tabelin, C. B. ve Hiroyoshi, N. (2020). "Depression of lead-activated sphalerite by pyrite via galvanic interactions: Implications to the selective flotation of complex sulfide ores." *Minerals Engineering*, C. 152, s. 106367.

Al-Momani, F., Touraud, E., Degorce-Dumas, J. R., Roussy, J. ve Thomas, O. (2002). "Biodegradability enhancement of textile dyes and textile wastewater by VUV photolysis." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, C. 153, Sy. 1, ss. 191-197.

Al-Qodah, Z., Dweiri, R., Khader, M., Al-Sabbagh, S., Al-Shannag, M., Qasrawi, S. ve Al-Halawani, M. (2023). "Processing and characterization of magnetic composites of activated carbon, fly ash, and beach sand as adsorbents for Cr(VI) removal." *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, C. 7, s. 100333.

Ayinla, R. T., Dennis, J. O., Zaid, H. M., Sanusi, Y. K., Usman, F. ve Adebayo, L. L. (2019). "A review of technical advances of recent palm bio-waste conversion to activated carbon for energy storage." *Journal of Cleaner Production*, C. 229, ss. 1427-1442.

Baban, A., Yediler, A., Lienert, D., Kemerdere, N. ve Kettrup, A. (2003). "Ozonation of high strength segregated effluents from a woollen textile dyeing and finishing plant." *Dyes and Pigments*, C. 58, Sy. 2, ss. 93-98.

Bagheri, S. ve Julkapli, N. M. (2016a). "Magnetite hybrid photocatalysis: advance environmental remediation." *Reviews in Inorganic Chemistry*, C. 36, Sy. 3.

Bagheri, S. ve Julkapli, N. M. (2016b). "Magnetite hybrid photocatalysis: advance environmental remediation." *Reviews in Inorganic Chemistry*, De Gruyter C. 36, Sy. 3, ss. 135-151.

Bakbolini, G. ve Pesslka, A. C. (1977). "Non-specificity of crystal violet staining for Renin granules." *Acta Histochemica*, C. 58, Sy. 2, ss. 191-IN7.

Bhalla, A., Bansal, N., Kumar, S., Bischoff, K. M. ve Sani, R. K. (2013). "Improved lignocellulose conversion to biofuels with thermophilic bacteria and thermostable enzymes." *Bioresource Technology*, C. 128, ss. 751-759.

Bond, M. (2019). Popular campus "purpling" practice under review in wake of Health Canada warning. *CityNews Toronto*, 21 Temmuz 2024 tarihinde <https://toronto.citynews.ca/2019/07/10/popular-campus-purpling-practice-under-review-in-wake-of-health-canada-warning/> adresinden erişildi.

Brandt, A., Gräsvik, J., P. Hallett, J. ve Welton, T. (2013). "Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids." *Green Chemistry*, Royal Society of Chemistry C. 15, Sy. 3, ss. 550-583.

Chen, H., Liu, J., Chang, X., Chen, D., Xue, Y., Liu, P., Lin, H. ve Han, S. (2017). "A review on the pretreatment of lignocellulose for high-value chemicals." *Fuel Processing Technology*, C. 160, ss. 196-206.

Cheng, F. ve Li, X. (2018). "Preparation and Application of Biochar-Based Catalysts for Biofuel Production." *Catalysts*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute C. 8, Sy. 9, s. 346.

Duque, A., Manzanares, P. ve Ballesteros, M. (2017). "Extrusion as a pretreatment for lignocellulosic biomass: Fundamentals and applications." *Renewable Energy*, C. 114, ss. 1427-1441.

Elliott, D. C. (2016). "Review of recent reports on process technology for thermochemical conversion of whole algae to liquid fuels." *Algal Research*, C. 13, ss. 255-263.

Espantaleón, A. G., Nieto, J. A., Fernández, M. ve Marsal, A. (2003). "Use of activated clays in the removal of dyes and surfactants from tannery waste waters." *Applied Clay Science*, C. 24, Sy. 1, ss. 105-110.

Esumi, K. ve Yamamoto, S. (1998). "Adsorption of sodium dodecyl sulfate on hydrotalcite and adsolubilization of 2-naphthol." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, C. 137, Sy. 1, ss. 385-388.

Fagnani, H. M. C., da Silva, C. T. P., Pereira, M. M., Rinaldi, A. W., Arroyo, P. A. ve de Barros, M. A. S. D. (2019). "CO₂ adsorption in hydrochar produced from waste biomass." *SN Applied Sciences*, C. 1, Sy. 9, s. 1031.

Fang, J., Gao, B., Chen, J. ve Zimmerman, A. R. (2015). "Hydrochars derived from plant biomass under various conditions: Characterization and potential applications and impacts." *Chemical Engineering Journal*, C. 267, ss. 253-259.

Feldman, M., Meloan, C. ve Lambert, J. (1982). "A New Method for Recovering Latent Fingerprints from Skin." *Journal of Forensic Sciences*, C. 27, Sy. 4, ss. 806-811.

Foroutan, R., Peighambardoust, S. J., Ghojavand, S., Foroughi, M., Ahmadi, A., Bahador, F. ve Ramavandi, B. (2023). "Development of a magnetic orange seed/Fe₃O₄ composite for the removal of methylene blue and crystal violet from aqueous media." *Biomass Conversion and Biorefinery*,.

Garg, V. K., Gupta, R., Bala Yadav, A. ve Kumar, R. (2003). "Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust." *Bioresource Technology*, C. 89, Sy. 2, ss. 121-124.

Ghosh, D. ve Bhattacharyya, K. G. (2002). "Adsorption of methylene blue on kaolinite." *Applied Clay Science*, C. 20, Sy. 6, ss. 295-300.

Gogoi, G. ve Hazarika, S. (2017). "Coupling of ionic liquid treatment and membrane filtration for recovery of lignin from lignocellulosic biomass." *Separation and Purification Technology*, C. 173, ss. 113-120.

Gözmen, B., Kayan, B., Gizir, A. M. ve Hesenov, A. (2009). "Oxidative degradations of reactive blue 4 dye by different advanced oxidation methods." *Journal of Hazardous Materials*, C. 168, Sy. 1, ss. 129-136.

Gupta, A. (2016). "WATER POLLUTION-SOURCES,EFFECTS AND CONTROL." Pointer Publishers Jaipur.,.

He, H., Yang, S., Yu, K., Ju, Y., Sun, C. ve Wang, L. (2010). "Microwave induced catalytic degradation of crystal violet in nano-nickel dioxide suspensions." *Journal of Hazardous Materials*, C. 173, Sy. 1, ss. 393-400.

Hoekman, S. K., Broch, A., Robbins, C., Zielinska, B. ve Felix, L. (2013). "Hydrothermal carbonization (HTC) of selected woody and herbaceous biomass feedstocks." *Biomass Conversion and Biorefinery*, C. 3, Sy. 2, ss. 113-126.

Hoornweg (2012). “What a Waste : A Global Review of Solid Waste Management.” World Bank, Washington, DC.

Huang, J.-H., Huang, K.-L., Liu, S.-Q., Wang, A.-T. ve Yan, C. (2008). “Adsorption of Rhodamine B and methyl orange on a hypercrosslinked polymeric adsorbent in aqueous solution.” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, C. 330, Sy. 1, ss. 55-61.

Idaka, E., Ogawa, T., Yatome, C. ve Horitsu, H. (1985). “Behavior of activated sludge with dyes.” *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, C. 35, Sy. 1, ss. 729-734.

Jain, P. M., Smith, J. S. ve Valsaraj, K. T. (1999). “Reusable adsorbents for dilute solution separation: 3. Sorption dynamics of phenanthrene on surfactant-modified alumina.” *Separation and Purification Technology*, C. 17, Sy. 1, ss. 21-30.

Janoš, P., Buchtová, H. ve Rýznarová, M. (2003). “Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash.” *Water Research*, C. 37, Sy. 20, ss. 4938-4944.

Jiang, W., Kumar, A. ve Adamopoulos, S. (2018). “Liquefaction of lignocellulosic materials and its applications in wood adhesives—A review.” *Industrial Crops and Products*, C. 124, ss. 325-342.

Jones, J. J. ve Falkinham, J. O. (2003). “Decolorization of Malachite Green and Crystal Violet by Waterborne Pathogenic Mycobacteria.” *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, American Society for Microbiology C. 47, Sy. 7, ss. 2323-2326.

Kagalkar, A. N., Jagtap, U. B., Jadhav, J. P., Bapat, V. A. ve Govindwar, S. P. (2009). “Biotechnological strategies for phytoremediation of the sulfonated azo dye Direct Red 5B using *Blumea malcolmii* Hook.” *Bioresource Technology*, C. 100, Sy. 18, ss. 4104-4110.

Kang, S.-F., Liao, C.-H. ve Po, S.-T. (2000). “Decolorization of textile wastewater by photo-fenton oxidation technology.” *Chemosphere*, C. 41, Sy. 8, ss. 1287-1294.

Kang, Y. S., Risbud, S., Rabolt, J. F. ve Stroeve, P. (1996). “Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Fe₃O₄ and γ -Fe₂O₃ Particles.” *Chemistry of Materials*, American Chemical Society C. 8, Sy. 9, ss. 2209-2211.

Karnaouri, A., Antonopoulou, I., Zerva, A., Dimarogona, M., Topakas, E., Rova, U. ve Christakopoulos, P. (2019). “Thermophilic enzyme systems for efficient conversion of lignocellulose to valuable products: Structural insights and future perspectives for esterases and oxidative catalysts.” *Bioresource Technology*, C. 279, ss. 362-372.

Khansorthong, S. ve Hunsom, M. (2009). "Remediation of wastewater from pulp and paper mill industry by the electrochemical technique." *Chemical Engineering Journal*, C. 151, Sy. 1, ss. 228-234.

Kim, Y. J., Gao, B., Han, S. Y., Jung, M. H., Chakraborty, A. K., Ko, T., Lee, C. ve Lee, W. I. (2009). "Heterojunction of FeTiO₃ Nanodisc and TiO₂ Nanoparticle for a Novel Visible Light Photocatalyst."

The Journal of Physical Chemistry C, American Chemical Society C. 113, Sy. 44, ss. 19179-19184.

Kim, J.-Y., Lee, H. W., Lee, S. M., Jae, J. ve Park, Y.-K. (2019). "Overview of the recent advances in lignocellulose liquefaction for producing biofuels, bio-based materials and chemicals." *Bioresource Technology*, C. 279, ss. 373-384.

Klingenberg, M., Becker, J., Eberth, S., Kube, D. ve Wilting, J. (2014). "The chick chorioallantoic membrane as an in vivo xenograft model for Burkitt lymphoma." *BMC Cancer*, C. 14, Sy. 1, s. 339.

Klitkou, A., Fevolden, A. M. ve Capasso, M. (2019). *From Waste to Value: Valorisation Pathways for Organic Waste Streams in Circular Bioeconomies*, Routledge.

Koe, W. S., Lee, J. W., Chong, W. C., Pang, Y. L. ve Sim, L. C. (2020). "An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane." *Environmental Science and Pollution Research*, C. 27, Sy. 3, ss. 2522-2565.

Kuila, A. ve Sharma, V. (2017). *Lignocellulosic Biomass Production and Industrial Applications*, John Wiley & Sons.

Kumar, M., Olajire Oyedun, A. ve Kumar, A. (2018). "A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, C. 81, ss. 1742-1770.

Ledakowicz, S., Solecka, M. ve Zylla, R. (2001). "Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes." *Journal of Biotechnology*, C. 89, Sy. 2, ss. 175-184.

Leng, L. ve Huang, H. (2018). "An overview of the effect of pyrolysis process parameters on biochar stability." *Bioresource Technology*, C. 270, ss. 627-642.

Li, S. (2010). "Removal of crystal violet from aqueous solution by sorption into semi-interpenetrated networks hydrogels constituted of poly(acrylic acid-acrylamide-methacrylate) and amylose." *Bioresource Technology*, C. 101, Sy. 7, ss. 2197-2202.

- Li, Y., Lu, A., Jin, S. ve Wang, C. (2009). "Photo-reductive decolorization of an azo dye by natural sphalerite: Case study of a new type of visible light-sensitized photocatalyst." *Journal of Hazardous Materials*, C. 170, Sy. 1, ss. 479-486.
- Li, Y., Meas, A., Shan, S., Yang, R. ve Gai, X. (2016). "Production and optimization of bamboo hydrochars for adsorption of Congo red and 2-naphthol." *Bioresource Technology*, C. 207, ss. 379-386.
- Littlefield, N. A., Blackwell, B.-N., Hewitt, C. C. ve Gaylor, D. W. (1985). "Chronic Toxicity and Carcinogenicity Studies of Gentian Violet in Mice." *Toxicological Sciences*, C. 5, Sy. 5, ss. 902-912.
- Liu, Z. ve Zhang, F.-S. (2009). "Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass." *Journal of Hazardous Materials*, C. 167, Sy. 1, ss. 933-939.
- Luque, R. (2015). "Catalytic Biomass Processing: Prospects in Future Biorefineries." *Current Green Chemistry*, C. 2, Sy. 1, ss. 90-95.
- Ma, J., Shi, S., Jia, X., Xia, F., Ma, H., Gao, J. ve Xu, J. (2019). "Advances in catalytic conversion of lignocellulose to chemicals and liquid fuels." *Journal of Energy Chemistry*, C. 36, ss. 74-86.
- Masoumi, S., Borugadda, V. B., Nanda, S. ve Dalai, A. K. (2021). "Hydrochar: A Review on Its Production Technologies and Applications." *Catalysts*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute C. 11, Sy. 8, s. 939.
- Mortazavi-Derazkola, S., Zinatloo-Ajabshir, S. ve Salavati-Niasari, M. (2015). "Preparation and characterization of Nd₂O₃ nanostructures via a new facile solvent-less route." *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, C. 26, Sy. 8, ss. 5658-5667.
- Motahari, F., Reza Mozdianfard, M., Soofivand, F. ve Salavati-Niasari, M. (2014). "NiO nanostructures: synthesis, characterization and photocatalyst application in dye wastewater treatment." *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry C. 4, Sy. 53, ss. 27654-27660.
- Mumme, J., Eckervogt, L., Pielert, J., Diakité, M., Rupp, F. ve Kern, J. (2011). "Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage." *Bioresource Technology*, C. 102, Sy. 19, ss. 9255-9260.
- Nadoll, P., Mauk, J. L., Leveille, R. A. ve Koenig, A. E. (2015). "Geochemistry of magnetite from porphyry Cu and skarn deposits in the southwestern United States." *Mineralium Deposita*, C. 50, Sy. 4, ss. 493-515.

Namazi, A. B., Allen, D. G. ve Jia, C. Q. (2016). "Benefits of microwave heating method in production of activated carbon." *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, C. 94, Sy. 7, ss. 1262-1268.

Nazir, F. (2018). "Factors Effecting Water Pollution."

Onyenanu, C. ve Emembolu, L. (2020). Effect of Oxalic Acid Leaching on Photocatalytic Activity of Natural Sphalerite. In Review.

Ouyang, W., Reina, J. M., Kuna, E., Yopez, A., Balu, A. M., Romero, A. A., Colmenares, J. C. ve Luque, R. (2017). "Wheat bran valorisation: Towards photocatalytic nanomaterials for benzyl alcohol photo-oxidation." *Journal of Environmental Management*, C. 203, ss. 768-773.

Padrino, B., Lara-Serrano, M., Morales-delaRosa, S., Campos-Martín, J. M., Fierro, J. L. G., Martínez, F., Melero, J. A. ve Puyol, D. (2018). "Resource Recovery Potential From Lignocellulosic Feedstock Upon Lysis With Ionic Liquids." *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, C. 6.

Papari, S. ve Hawboldt, K. (2018). "A review on condensing system for biomass pyrolysis process." *Fuel Processing Technology*, C. 180, ss. 1-13.

Papić, S., Koprivanac, N., Lončarić Božić, A. ve Meteš, A. (2004). "Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al(III) coagulation/carbon adsorption process." *Dyes and Pigments*, C. 62, Sy. 3, ss. 291-298.

Purkait, M. K., DasGupta, S. ve De, S. (2006). "Micellar enhanced ultrafiltration of eosin dye using hexadecyl pyridinium chloride." *Journal of Hazardous Materials*, C. 136, Sy. 3, ss. 972-977.

Qambrani, N. A., Rahman, Md. M., Won, S., Shim, S. ve Ra, C. (2017). "Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, C. 79, ss. 255-273.

Rodríguez-Padrón, D., Puente-Santiago, A. R., Caballero, A., Balu, A. M., Romero, A. A. ve Luque, R. (2018). "Highly efficient direct oxygen electro-reduction by partially unfolded laccases immobilized on waste-derived magnetically separable nanoparticles." *Nanoscale, The Royal Society of Chemistry* C. 10, Sy. 8, ss. 3961-3968.

Ronix, A., Pezoti, O., Souza, L. S., Souza, I. P. A. F., Bedin, K. C., Souza, P. S. C., Silva, T. L., Melo, S. A. R., Cazetta, A. L. ve Almeida, V. C. (2017). "Hydrothermal carbonization of coffee husk: Optimization of experimental parameters and adsorption of methylene blue dye." *Journal of Environmental Chemical Engineering*, C. 5, Sy. 5, ss. 4841-4849.

Ryder, J., Ababouch, L., Balaban, M. O., Food and Agriculture Organization of the United Nations ve University of Alaska Anchorage (Ed.) (2012). Second International Congress on Seafood Technology on Sustainable, Innovative and Healthy Seafood: FAO/The University of Alaska, 10-13 May 2010, Anchorage, the United States of America, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.

Salem, I. A. (2001). "Activation of H₂O₂ by Amberlyst-15 resin supported with copper(II)-complexes towards oxidation of crystal violet." *Chemosphere*, C. 44, Sy. 5, ss. 1109-1119.

Senthilkumaar, S., Kalaamani, P. ve Subburaam, C. V. (2006). "Liquid phase adsorption of Crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree." *Journal of Hazardous Materials*, C. 136, Sy. 3, ss. 800-808.

Sharma, R., Jasrotia, K., Singh, N., Ghosh, P., srivastava, S., Sharma, N. R., Singh, J., Kanwar, R. ve Kumar, A. (2020). "A Comprehensive Review on Hydrothermal Carbonization of Biomass and its Applications." *Chemistry Africa*, C. 3, Sy. 1, ss. 1-19.

Shen, Y. (2020). "A review on hydrothermal carbonization of biomass and plastic wastes to energy products." *Biomass and Bioenergy*, C. 134, s. 105479.

Shen, C., Gu, X., Yang, B., Zhang, D., Wang, Z., Shu, Z., Dick, J. ve Lu, A. (2020). "Mineralogical characteristics and photocatalytic properties of natural sphalerite from China." *Journal of Environmental Sciences*, C. 89, ss. 156-166.

Sohni, S., Khan, S. A., Akhtar, K., Khan, S. B., Asiri, A. M., Hashim, R. ve Omar, A. K. M. (2018). "Room temperature preparation of lignocellulosic biomass supported heterostructure (Cu+Co@OPF) as highly efficient multifunctional nanocatalyst using wetness co-impregnation." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, C. 549, ss. 184-195.

Soofivand, F., Mohandes, F. ve Salavati-Niasari, M. (2013). "Silver chromate and silver dichromate nanostructures: Sonochemical synthesis, characterization, and photocatalytic properties." *Materials Research Bulletin*, C. 48, Sy. 6, ss. 2084-2094.

Spataru, A., Jain, R., Chung, J. W., Gerner, G., Krebs, R. ve Lens, P. N. L. (2016). "Enhanced adsorption of orthophosphate and copper onto hydrochar derived from sewage sludge by KOH activation." *RSC Advances*, The Royal Society of Chemistry C. 6, Sy. 104, ss. 101827-101834.

Stuart, B. H. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons.

Subadra, S. U. I., Sutiami, R., Taufiq, A., Diantoro, M., Sunaryono, Arif, Hidayat, Mufti, N., Hidayat, N., Susanto, H. ve Adi, W. A. (2019). "Preparation and Characterization of magnetite Nanoparticles Combined with Polyaniline and Activated Carbon." IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, IOP Publishing C. 276, Sy. 1, s. 012041.

Şen, S. ve Top, A. (2020). "Optical and photocatalytic properties of ZnO and ZnS structures formed as controlled calcination products of l-cysteine assisted aqueous precipitation." Materials Today Communications, C. 25, s. 101573.

Teğın, İ., Demirel, M. F., Alacabey, İ. ve Yabalak, E. (2022). "Investigation of the effectiveness of waste nut shell-based hydrochars in water treatment: a model study for the adsorption of methylene blue." Biomass Conversion and Biorefinery,.

Tekin, K., Karagöz, S. ve Bektaş, S. (2014). "A review of hydrothermal biomass processing." Renewable and Sustainable Energy Reviews, C. 40, ss. 673-687.

Tun, M. M., Juchelková, D., Raclavská, H. ve Sassmanová, V. (2018). "Utilization of Biodegradable Wastes as a Clean Energy Source in the Developing Countries: A Case Study in Myanmar." Energies, Multidisciplinary Digital Publishing Institute C. 11, Sy. 11, s. 3183.

Vlyssides, A. G., Loizidou, M., Karlis, P. K., Zorpas, A. A. ve Papaioannou, D. (1999). "Electrochemical oxidation of a textile dye wastewater using a Pt/Ti electrode." Journal of Hazardous Materials, C. 70, Sy. 1, ss. 41-52.

Wang, Y., Li, S., Xing, X., Huang, F., Shen, Y., Xie, A., Wang, X. ve Zhang, J. (2011). "Self-Assembled 3D Flowerlike Hierarchical Fe₃O₄@Bi₂O₃ Core-Shell Architectures and Their Enhanced Photocatalytic Activity under Visible Light." Chemistry – A European Journal, C. 17, Sy. 17, ss. 4802-4808.

Wang, G.-L., Zhu, X.-Y., Dong, Y.-M., Jiao, H.-J., Wu, X.-M. ve Li, Z.-J. (2013). "The pH-dependent interaction of silver nanoparticles and hydrogen peroxide: A new platform for visual detection of iodide with ultra-sensitivity." Talanta, C. 107, ss. 146-153.

Xiaoxu, Z., Juxing, T., Bin, L., Qin, W., Liang, H., Gang, Y., Rui, S., Qiang, W., Qiu, D. ve Pingcuo, Z. (2023). "Geochemistry of magnetite from the Mamupu Cu polymetallic deposit, Yulong belt, Tibet: Implications for magnetite genesis, stages and mechanism of formation." Ore Geology Reviews, C. 154, s. 105334.

Xuan, S., Jiang, W., Gong, X., Hu, Y. ve Chen, Z. (2009). “Magnetically Separable Fe₃O₄/TiO₂ Hollow Spheres: Fabrication and Photocatalytic Activity.” *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society C. 113, Sy. 2, ss. 553-558.

Yabalak, E. (2015). “Subkritik Su Oksidasyonu ile Farklı Oksidantlar kullananarak 6-aminopenisillanik Asit ve Kloksasillin Maddelerinin Bozunmasının İncelenmesi.” Doktora Tezi, Mersin Üniversitesi.

Yabalak, E. (2018). “Degradation of ticarcillin by subcritical water oxidation method: Application of response surface methodology and artificial neural network modeling.” *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, Taylor & Francis C. 53, Sy. 11, ss. 975-985.

Yabalak, E. (2021). “Treatment of agrochemical wastewater by thermally activated persulfate oxidation method: Evaluation of energy and reagent consumption.” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, C. 9, Sy. 3, s. 105201.

Yabalak, E. ve Elneccar, F. (2022). “Evaluation of watermelon peel, banana peel and bay leaves hydrochars as green catalysts in the degradation of malachite green by thermally activated persulfate oxidation method.” *Journal of Environmental Management*, C. 304, s. 114311.

Yang, B., Zhu, H., Zeng, L., Feng, J. ve Luo, H. (2021). “An environmental-friendly sphalerite depressant (2-Hydroxyphosphonoacetic Acid) for the selective flotation separation of sphalerite from galena.” *Journal of Molecular Liquids*, C. 343, s. 117614.

Zhang, Z., Zhu, Z., Shen, B. ve Liu, L. (2019). “Insights into biochar and hydrochar production and applications: A review.” *Energy*, C. 171, ss. 581-598.

Zhu, N., Yan, T., Qiao, J. ve Cao, H. (2016). “Adsorption of arsenic, phosphorus and chromium by bismuth impregnated biochar: Adsorption mechanism and depleted adsorbent utilization.” *Chemosphere*, C. 164, ss. 32-40.

Zinatloo-Ajabshir, S., Salavati-Niasari, M. ve Hamadian, M. (2015). “Praseodymium oxide nanostructures: novel solvent-less preparation, characterization and investigation of their optical and photocatalytic properties.” *RSC Advances*, C. 5, Sy. 43, ss. 33792-33800.