

OCAK 2021

Yüksek Lisans-Çevre Bilimleri ve Enerji Yönetimi ABD

BİLGE İNCE

T.C.  
HASAN KALYONCU ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METİLEN MAVİSİ BOZUNMASI İÇİN YÜKSEK VERİMLİ BİR  
FE<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SNO<sub>2</sub>@MWCNT NANOKATALİZÖRÜNÜN  
SONOKATALİTİK PERFORMANSININ  
DEĞERLERLENDİRİLMESİ

ÇEVRE BİLİMLERİ VE ENERJİ YÖNETİMİ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ

BİLGE İNCE  
OCAK 2021

**Metilen Mavisi Bozunması İçin Yüksek Verimli Bir  
Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub>@MWCNT Nanokatalizörünün Sonokatalitik  
Performansının Değerlendirilmesi**

**Hasan Kalyoncu Üniversitesi  
Çevre Bilimleri ve Enerji Yönetimi  
Yüksek Lisans Tezi**

**Danışman  
Dr. Öğr. Üyesi Adem YURTSEVER**

**Bilge İNCE  
Ocak 2021**



2021[Bilge İNCE]



## FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE YÜKSEK LİSANS KABUL VE ONAY FORMU

Çevre Bilimleri ve Enerji Yönetimi Anabilim Dalı Tezli Yüksek Lisans Programı öğrencisi Bilge İNCE tarafından hazırlanan “Metilen Mavisi Bozunması İçin Yüksek Verimli Bir Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub>@Mwcnt Nanokatalizörünün Sonokatalitik Performansının Değerlendirilmesi” başlıklı tez, 15/01/2021 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucu başarılı bulunarak jürimiz tarafından Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

**Görevi**

**Unvanı, Adı ve Soyadı**  
**Kurumu/Üniversitesi**

**İmzası:**

**Tez Danışmanı**

Dr. Öğr. Üyesi Adem YURTSEVER  
Hasan Kalyoncu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi  
İnşaat Mühendiliği

**Jüri Üyesi**

Dr. Öğr. Üyesi M. Salih NAS  
İğdır Üniversitesi Mühendislik Fakültesi  
Çevre Mühendisliği

**Jüri Üyesi**

Prof. Dr. Mehmet KARPUZCU  
Hasan Kalyoncu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi  
İnşaat Mühendiliği

**Bu tez Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen yukarıdaki jüri üyeleri tarafından uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu kararı ile onaylanmıştır.**

**Prof. Dr. Muhammet Fatih HASOĞLU**  
**Enstitü Müdürü**

**İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek ilgili tezde yer aldığını beyan ederim.**

**Bilge İNCE**

## ÖZET

### **Metilen Mavisi Bozunması İçin Yüksek Verimli Bir Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub>@MWCNT Nanokatalizörünün Sonokatalitik Performansının Değerlendirilmesi**

İNCE, Bilge

Yüksek Lisans Tezi, Çevre Bilimleri ve Enerji Yönetimi

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Adem YURTSEVER

Ocak 2021, 50 Sayfa

Bu çalışmada sentezlenen magnetik bazlı X nanokatalizör bir dizi fizikokimyasal hidrotermal yöntemle sentezlendi. Hazırlanan SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNT nanokatalizör, transmisyon elektron mikroskobu (TEM), X-ışını kırınımı (XRD) ve Mikro-Raman spektroskopisi cihazlar kullanılarak fizikokimyasal özellikleri test edildi. SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNT nanokatalizörün sonokatalitik aktivitesini değerlendirmek için, pH, katalizör dozajı, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> başlangıç konsantrasyonu, başlangıç boya konsantrasyonu, ultrasonik güç ve reaksiyon süresi gibi çeşitli temel çalışma parametrelerinin MB boyasının bozunması üzerindeki etkileri incelendi. Sonokatalitik çalışmada, OH<sup>·</sup> - radikallerinin, MB boya bozunması işleminde son derece etkili olduğu göstermiştir. Nanokatalizör yeniden kullanılabilirliği, birbirini izleyen beş çalışma içinde uzaklaştırma verimliliğinde yaklaşık % 28 düşüş ortaya çıkardı. Elde edilen veriler gösterdi ki sentezlenen SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNT nanoparçacık, organik boyaların bozunması için etkili bir alternatif katalizör olarak kullanılabilir.

**Anahtar Kelimeler:** Ultrasonik proses; nanokatalizör; sonokatalitik; radikal

## ABSTRACT

### **Evaluating The Sonocatalytic Performance of A Highly Efficient Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub>@MWCNT Nanocatalyzer For Methylene Blue Degradation**

INCE, Bilge

M.Sc in Environmental Sciences and Energy Management

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Adem YURTSEVER

January 2021, 50 pages

The magnetic based SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNT nanocatalyst synthesized in this study was synthesized by a series of physicochemical hydrothermal methods. The physicochemical properties of the prepared SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNT nanocatalyst were test as transmission electron microscope (TEM), X-ray diffraction (XRD), and Micro-Raman spectroscopy. In order to evaluate the sonocatalytic activity of the SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNT nanocatalyst, the effects of various basic operating parameters such as pH, catalyst dosage, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> initial concentration, initial dye concentration, ultrasonic power and reaction time on MB dye degradation were examined. Sonocatalytic study showed that OH - radicals are extremely effective in MB dye degradation process. Nanocatalyst reusability resulted in an approximately 28% reduction in removal efficiency over five consecutive runs. The data obtained showed that the synthesized SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNT nanoparticle can be used as an effective alternative catalyst for the degradation of organic dyes.

**Keywords:** Ultrasonic process; nanocatalyst; sonocatalytic; radica

## TEŞEKKÜR

Tezin yazılması sürecinde değerli emeklerini benden esirgemeyen ve hep azimlendiren danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Adem YURTSEVER'e, laboratuvar çalışmalarında büyük katkıları bulunan Dr. Öğr.Üyesi Mehmet Salih NAS ve Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Harbi ÇALIMLI'ya ve değerli eşim Dr. Ercan İNCE'ye teşekkürü bir borç bilirim.



## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	x
KISALTMALAR LİSTESİ.....	xi
BÖLÜM I.....	1
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM II.....	3
GENEL BİLGİLER .....	3
2.1. Su ve Suyun Önemi.....	3
2.1.1. Su Kirliliği.....	3
2.1.2. Su kirliliğinin insan sağlığı üzerindeki etkisi.....	4
2.2. Tekstil Endüstrisi .....	5
2.2.1. Tekstil Atıksularında Kullanılan Arıtım Yöntemleri.....	8
2.2.1.1. Fiziksel metotla renk giderimi .....	10
2.2.1.2. Adsorpsiyon .....	10
2.2.1.3. Biyolojik metotlarla renk giderimi.....	11
2.2.1.4. Kimyasal metotlarla renk giderimi.....	12
2.2.1.5. İyon değişim yöntemi.....	14
2.2.1.6. Fotokatalitik yöntemi .....	14
2.2.1.7. Membran filtrasyonu.....	14
2.2.1.8. Kimyasal kaagülasyon yöntemi .....	15
2.2.1.9. Elektrokimyasal metotlarla renk giderimi.....	15
2.2.1.10. İleri oxidation processes (AOPs) .....	17
2.3.Boyalar .....	18
2.3.1.Boyama özelliklerine göre sınıflandırılması .....	20
2.3.2. Metilen mavisi boyası .....	22
2.4. Nano Materyaller ve Önemi.....	22
2.4.1. Nano materyallerin kullanım alanları.....	24
BÖLÜM III .....	27
MATERYAL VE METOT .....	27
3.1. Malzemeler, reaktifler .....	27

3.2. MWCNTs-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 'ün Hazırlanması.....	27
3.3. SnO <sub>2</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @MWCNT Nanokatalizör'ünün Hazırlanması .....	27
3.4. Karakterizasyon.....	28
3.5. Sonokatalitik Aktivite Etkisinin Araştırılması .....	28
BÖLÜM IV .....	30
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....	30
4.1. SnO <sub>2</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @MWCNT 'nin Karakterizasyon Çalışmaları.....	30
4.1.1. X Işınları Kırınım Tekniği .....	30
4.1.2. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> SnO <sub>2</sub> @MWCNT malzemesine ait Raman analizleri.....	31
4.1.3. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> SnO <sub>2</sub> @MWCNT malzemesine ait TEM analizleri .....	32
4.2. SnO <sub>2</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @MWCNT Nanopartiküllerinin Ön Adsorpsiyon Süresinin Etkisi .....	33
4.3. Ultrasonik Frekans Parametresinin MB'nin Bozunması Üzerindeki Etkisi ...	34
4.4. Sıcaklık Parametresinin MB'nin Bozunması Üzerindeki Etkisi.....	35
4.5. Başlangıç H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Konsantrasyonunun MB'nin Bozunması Üzerindeki Etkisi.	36
4.6. MB Boya Konsantrasyonunun MB Bozunma Üzerindeki Etkisi .....	37
4.7. SnO <sub>2</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @MWCNT Dozajının Etkisinin MB Bozunma Üzerindeki Etkisi .....	38
4.8. pH Etkisinin MB Bozunma Üzerindeki Etkisi.....	39
4.9. Temizleyici Ajanların MB Bozunması ve SnO <sub>2</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @MWCNT'nin Yeniden Kullanılabilirliği Üzerindeki Etkisinin Analizi .....	41
BÖLÜM V .....	43
SONUÇ VE ÖNERİLER .....	43
KAYNAKLAR .....	44

## TABLÖLAR LİSTESİ

	<b>Sayfa</b>
<b>Tablo 2.1.</b> Tekstil endüstrideki atıksu kaynakları ve oluşturdukları atıksu miktarı ....	7
<b>Tablo 2.2.</b> Tekstil endüstrisindeki proseslerinde kirletici parametreler (Vardar,2006) .....	8



## ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Tekstil kumaşlarının üretim aşamaları (Pandit, vd. 2020).....	6
Şekil 2.2. Tekstil atık sularında kullanılan arıtım yöntemleri (Çalık vd.,2015) .....	9
Şekil 2.3. Fiziksel metotla arıtım sistemi (Armasan,2020).....	10
Şekil 2.4. Atık su arıtımında elektrokimyasal süreç (Muddemann vd.,2019) .....	16
Şekil 2.5. Atık su arıtımında kombinasyon süreç (Muddemann vd.,2019) .....	17
Şekil 2.6. Nano-materyallerin kullanım alanları (Küçükçobanoğlu ve Yıldız Aktaş, 2018).....	24
Şekil 4.1. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> SnO <sub>2</sub> @MWCNT nanokatalizörüne ait XRD analizleri .....	31
Şekil 4.2. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> SnO <sub>2</sub> @MWCNT ve Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @MWCNT nano malzemelerine ait Raman analiz sonuçları.....	32
Şekil 4.3. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> SnO <sub>2</sub> @MWCNTnanomalzemelerine ait TEM analizleri.....	33
Şekil 4.4. Ön adsorpsiyon süresinin etkisi .....	34
Şekil 4.5. Ultrasonik frekans parametresinin etkisi .....	35
Şekil 4.6. Sıcaklık parametresinin MB nin bozunması üzerindeki etkisi .....	36
Şekil 4.7. Başlangıç H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> konsantrasyonunun MB'nin bozunması üzerindeki etkisi .....	37
Şekil 4.8. MB boya konsantrasyonunun MB bozunma üzerindeki etkisi.....	38
Şekil 4.9. SnO <sub>2</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @MWCNT dozajının MB bozunma üzerindeki etkisi.....	39
Şekil 4.10. pH etkisinin MB bozunma üzerindeki etkisi .....	40
Şekil 4.11. İzo elektrik noktası grafiği.....	40
Şekil 4.12. Temizleyici ajanların MB bozunması üzerindeki etkisi .....	42
Şekil 4.13. SnO <sub>2</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @MWCNT' nin yeniden kullanılabilirliği üzerindeki etkisi	42

## KISALTMALAR LİSTESİ

SNO <sub>2</sub>	: Kalay Oksit
H <sub>2</sub> O	: Su
CO <sub>2</sub>	: Karbondioksit
OH	: Hidroksil
MWCNT	: Multi Volkan Karbon Nano Tüp
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
TAM	: Toplam Askıda Madde
Cr	: Krom
T	: Sıcaklık
AOP	: Gelişmiş Oksidasyon Süreçleri
TEM	: Transmisyon Elektron Mikroskobu
XRD	: X - Ray Difraktometre
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
MB	: Metilen Mavisi
FWHM	: Yarım Maximum Tam Genişlik
LiP	: Lityum Fosfor
MnP	: Mangan Fosfor

## BÖLÜM I

### GİRİŞ

Çevre kirliliğinde kentleşme ve sanayilerin hızlı büyümesi önemli bir role sahiptir. Ekolojimize zarar veren bu çevre kirleticilerinin çoğu, doğrudan doğal akarsulara boşaltılır. Bu kirleticiler arasında yağlar, kimyasallar, metal artıkları, sebze atıkları, radyoaktif atıklar en fazla rol oynayan maddelerdir. Su kirliliğinin önemli bir kısmı, tekstil, kağıt, deri tabaklama, saç boyama, kozmetik, fotokimyasal hücreler ve mobilya endüstrilerinden çeşitli maddelere renk veren hayatımızın ayrılmaz bir parçasını oluşturan boyalardan kaynaklanmaktadır (Saini, 2016). Boyama endüstrisi, ticari olarak temin edilebilen yüz binden fazla boya kullanmaktadır (Molla vd., 2015 ). Her yıl bu biyolojik olarak parçalanamayan boyaların büyük bir miktarda endüstriler tarafından su kütlelerine boşaltılır (Viswanathan, 2018; Kiwan vd., 2020). En büyük endişe, endüstriyel atık sudaki kimyasal olarak aktif boyaların kanserojen doğasıdır ve ayrıca bu boyalar güneş ışığının nüfuzunu engelleyecek ve oksijen erimesini azaltacağından su kütlelerinin düşük fotosentetik aktivitesine neden olur (Salama vd. 2018).

Zor ve karmaşık görev, rengin atık sudan uzaklaştırılmasıdır. Yok edilmesi gereken sorunlu boyaların çoğu parlak renkli ve suda çözünebilen asit boyalardır (Katheresan vd., 2018; Kuvarega vd., 2011). Boyaların üretimi sırasında ortaya çıkan atık çevreye zararlı hem organik hem de inorganik kirleticileri oluşturur (Hachem vd., 2001). Renk ve boya bileşiği konsantrasyonu koagülasyon, membran işlemi vb.gibi fizyokimyasal işlemlerle giderilemez (Jo ve Tayade, 2014). Boyaların etkili bir şekilde giderilmesine yönelik gelişen teknolojiler, endüstriyel önemi olan hızla büyüyen bir araştırma alanı olarak bulunmuştur. Boya bozunması için oluşturulan birçok yöntem arasında klorlama, ozonlama gibi kimyasal işlemler; Adsorpsiyon, mikrobiyal biyokütle üzerinde adsorpsiyonla bozunma veya enzimatik bozunma ve fotokataliz gibi fiziksel yöntemler, bölgede büyüleyici araçlar olarak gösterildi. Sonokataliz yoluyla boya bozunması, kirli ortamın dekontaminasyonunda enerji verimliliği açısından çekicidir. Metal oksitler, nitrürler, sülfürler vb. gibi yarı iletkenler tarafından sonokatalitik boya

bozunmasının etkili, ekonomik olduğu ve uluslararası çevre standartlarını karşıladığı bulunmuştur (Breault ve Bartlett, 2012; Chiu vd., 2019). Birçok metal oksitler, su ayırma reaksiyonu, farklı organik kirleticilerin bozunması vb. için katalitik aktiviteleri için oluşturulmuştur(Luo vd. 2019).

Heterojonksiyonlar, bileşik sentez, metaller/metal olmayanlar vb. ile katkılama yoluyla geliştirilir (Sabry vd., 2020; Kayani vd., 2020). Heterojunction, bant boşluğunu en aza indirebilir, şarj aktarım verimliliğini artırabilir ve daha aktif adsorpsiyon alanları sağlayabilir. Bu çalışmada, endüstrilerden gelen renkli atık suyun bertarafından kaynaklanan çevre sorunlarına sürdürülebilir bir çözüm sunmak için boyaların verimli bir şekilde parçalanması için karışık oksit katalizörü tasarlanması amaçlanmıştır. Bu çalışmada sonokatalitik altında metilen mavisi (MB)'nin bozunması için magnetif bazlı  $\text{SnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@MWCNT}$  olarak yeni ve alternatif bir nanokatalizör sentezlenmeyi amaçlanmıştır. Ayrıca çalışmada, sentezlenen yeni katalizör kullanılarak metilen mavisi boyasının farklı koşullar altında giderilmesi çalışılmıştır.

## **BÖLÜM II**

### **GENEL BİLGİLER**

#### **2.1. Su ve Suyun Önemi**

Hayatın varlığı ve sürdürülmesi için su vazgeçilmezdir. Bir başka deyişle canlıların yaşam ortamıdır. Su, bir besin maddesi olarak, ihtiva ettiği mineral ve bileşiklerle insan vücudundaki tüm biyokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesini sağlar. Vücudun pH dengesini korur. Besinlerin ve besin artıklarının ilgili yerlere taşınmasını sağlar (Akın ve Akın, 2007). Erişkin bir insan vücudunun % 60-70'i sudur. Bir insan günde ortalama 1,5-2 lt suya ihtiyaç duyar. İnsan gıda almadan yalnız su içerek 5-10 hafta yaşayabilir fakat susuz sadece 4-10 gün yaşayabilir. (Dedeakayoğulları ve Önal, 2009). Dünya nüfusu arttığı sürece ve sanayi ve teknoloji gelişmesine rağmen suya olan ihtiyaç da artacaktır. Eğer çevre bilinci yeterince yerleşmemişse bu artış ve kirlilik dünyadaki içilebilir su miktarını ve kalitesini azaltacaktır (Akın ve Akın, 2007).

#### **2.1.1. Su Kirliliği**

Su kirliliği, suyun beşeri, endüstriyel, ticari ve tarımsal faktörlerden dolayı fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak özelliklerinde bozulma görülmesi olarak tanımlanabilir. Örneğin, kanalizasyon atıkları, endüstriyel atıklar, toksik maddeler, tarımsal ilaç atıkları, su kirliliğine neden olmaktadır. Bu kirleticiler suya karıştığında oluşan biyokimyasal reaksiyonlar insanlara ve doğaya zarar verebilir. Organik atıklar mikroorganizmalar tarafından parçalanırken suda çözülmüş mikroorganizmaların oksijenini tüketmektedir. Bunun yanında suda sucul bitki ve algler popülasyonunda patlama meydana gelmektedir. Bu algler hızla sudaki oksijeni tüketir. Bu durumda sudaki canlılığı yok edicive ekolojik dengeyi bozucu metan ve hidrojen sülfid gibi gazlar ortaya çıkar (Çınar, 2013).

Su kirliliği fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç tipte görülebilir. Su rengi, berraklığı, kokusu ve sıcaklığının bozulması fiziksel kirliliği, suyun deterjan, protein, yağ, gıda maddeleri ve karbonhidrat gibi organik ve Flor, klor, sülfat ve fosfat gibi

iyonlar gibi inorganik maddeleri barındırması kimyasal kirliliği, suyun mikrop, bakteri, mantar ve algleri barındırması ise biyolojik kirliliği ifade eder. Biyolojik kirlilik özellikle tifo, kolera ve dizanteri gibi hastalık yapması nedeniyle insanın hayatını tehlikeye atabilir. Su kirliliği 1 µm'den daha büyük olan yabancı maddeleri barındırıyorsa suyu arıtmak için filtreleme, koloidal ve çözünmüş özellikteki maddeleri barındırıyor ise çöktürülme ve filtrasyon işe yarayabilir. Bu durumda kimyasal işlemlere başvurmak gerekir (Karaoğlu, 2007).

Ülkeler özellikle sanayi ve tarım alanında su kullanımını bakımından rekabet etmektedirler. Fakat bu endüstriyel yatırımlar ve bilinçsiz tarım sulama uygulamaları insanların içme sularını ve yeraltı su kaynaklarını hızla tüketmektedir (Dorak vd. 2019). Su kaynaklarında artık sıklıkla görülmeye başlayan zararlı mikroorganizmalara biyolojik kirliliğe yol açmaktadır. Öldürücü virüsler ve bitki patojenleri su kaynakları yoluyla insan ve hayvan vücuduna taşınabilmektedir (Sevik, 2011).

Tarım ve endüstride kullanılan 60000 üzerindeki kimyasalla suların kirlenme riski artmaktadır. Dezenfektanlar, evsel atıklar, yeraltı depolama tanklarında meydana gelen sızıntılar, tarımsal akıntılar, elverişsiz endüstriyel uygulamalar, madencilik uygulamaları, atık kimyasalların toprak altına enjeksiyonu, korozif sular en önemli su kirletici unsurlardır. Bu tür maddelerle suyun etkileşimi içme, yeme ve temizlik sırasında deriden emilmekte veya buhar yoluyla akciğerlere ulaşarak insanların hastalanmalarına neden olmaktadır (Güler ve Çobanoğlu, 1997).

Nükleer reaktörler de olduğu gibi sudaki atıklar ısı kirlenmesine de neden olabilmektedir. Herhangi bir biyolojik kirlenme olmamasına rağmen bu atıklar temiz akarsulara, göllere veya körfezlere karıştığında bu sularında ısısının artmasına neden olmakta ve bunun sonucunda suda yaşayan birçok bitki ve hayvan ölebilmektedir. Isı kirlenmesi bu sulara oksijen çözünürlüğünün azalmasına neden olmaktadır (Güler ve Çobanoğlu, 1997). Su kirliliği insanların baş etmeleri gereken en tehlikeli sorunlardan biridir. (Yılmaz ve Yanarates, 2020).

### **2.1.2. Su kirliliğinin insan sağlığı üzerindeki etkisi**

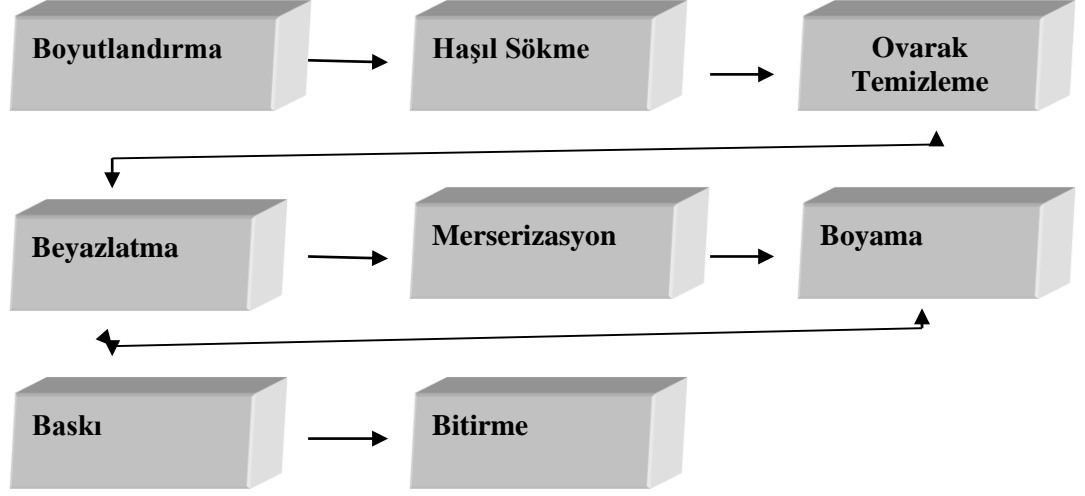
Dünya Sağlık Örgütü, gelişmekte olan ülkelerde görülen hastalıkların %80'inin içme suyundan kaynaklandığını düşünmektedir. Kirli sulara bulunan mikroorganizmalar, parazitler ve toksik maddeler insanları ve canlıları hasta etmektedir (Karaoğlu, 2007).

Su kirliliği kaynaklı hastalıklar aslında tüm dünyayı ve nesilleri etkilemektedir. Suyu karışan kimyasal maddeler canlıları zehirlemektedir. Kolera, tifo gibi bulaşıcı hastalıklar da insanlara kirli sulardan bulaşır. Sulardaki kirlilik sonucukoli basili çoğalır. Sonuçta su kirliliği büyük salgınlara neden olabilir (Güler ve Çobanoğlu, 1997). Sulardaki mikroorganizmaların yanı sıra bazı iyonik maddelerde insanları hasta edebilmektedir. İçme sularındaki ağır metaller ve kimyasal maddeler insanlarda fizyolojik, akut ya da kronik hastalıklara neden olabilmektedir (Karaoğlu, 2007).

Kanalizasyon veya fabrika atıklarının çıkış ağızlarına takılan filtreler ile ortaya çıkan kirleticiler kontrol altına alınabilmektedir. Fakat tarım arazilerinden taşınan gübre ve kimyasal ilaçların oluşturduğu su kirliliğini kontrol edilmeleri zorlaşmaktadır. Bu yolla ortaya çıkan su kirliliğini atıksu arıtma sistemleri ile kontrol etmek neredeyse imkansızdır. Yüzey ve yer altı suların atıksularla karışması ve bu sularda bulunan mikroorganizmalar (patojenler ve virüsler), organik maddeler, nütrientler (azot ve fosfor), ağır metaller (kurşun, krom ve kadmiyum), inorganik tuzlar, askıda katı maddeler (bitki artıkları, humus ve doğal gübreler) ve organik kimyasalların (herbisit, pestisit ve yağlar) ortaya çıkması yörenin nüfus yoğunluğuna, endüstriyel ve ticari faaliyetlere, arazi kullanım durumuna ve bölgenin ekolojik ve hidrolojik yapısına bağlıdır. İnsan eli ile oluşan olumsuz çevre koşulları (toksik ve oksijensiz ortam) su ve toprak canlılarının ölmesine ve dolayısıyla ekolojik dengenin bozulmasına neden olmaktadır. Ayrıca, doğal bitki örtüsünün tahrip edilmesi ve yanlış tarımsal uygulamalar erozyon ve sediment taşınımını arttırarak su kaynaklarının kirlenmesine neden olmaktadır. Su kirliliğinin kontrolü yüksek maliyetli bir iştir. Kanalizasyon ve atıksu arıtma tesislerinin inşası belirli bir yatırımı gerektirmektedir (Çınar, 2013)

## **2.2. Tekstil Endüstrisi**

Tekstil endüstrilerindeki üretim adımları, yani hammaddenin nihai ürün geliştirmeye kadar işlenmesi farklı süreçleri içerir. Süreç boyutlandırma ile başlar ve lifleri düzenlemek ile devam eder sonra lifler ipliğe ve iplikte kumaşa dönüştürülür ve ardından bu kumaş boyanır (Pandit vd., 2020).



**Şekil 2.1.** Tekstil kumaşlarının üretim aşamaları (Pandit, vd. 2020)

Hızlı endüstriyel gelişmeden kaynaklanan artan çevre kirliliği ve aşırı nüfus modern dünyanın karşı karşıya olduğu zorluklardan biridir. Hindistan dahil birçok Güney Asya ülkesi, hızlı sanayileşmeleri nedeniyle ciddi çevre sorunları yaşıyor. Bu fenomen, boya imalatı, tekstil boyama, deri tabaklama, kağıt ve hamur işleme ve şeker üretimi gibi suyu kirleten endüstrilerin kümeler halinde geliştiği yerlerde çok yaygındır. Bu endüstriler tarafından boşaltılan renkli atık su, yüzey suyu, yeraltı suyu ve toprağın ciddi şekilde kirlenmesine neden olur. Özellikle boya üretim endüstrileri ve tekstil endüstrileri, deşarjın ciddi çevresel tehditler oluşturduğu boya içeren en büyük atık kaynağıdır (Mani ve Bharagava, 2018).

Tekstil boyama endüstrisi 4000 yıldan fazladır varlığını sürdürmektedir. Alkol üretmek için kumaşın boyanması ve şekerin fermantasyonu antik çağlara kadar uzanan iki uzmanlık alanıdır. Böceklerden ve tropikal ağaçlardan elde edilen birkaç madde, geçen yüzyılın ortalarına kadar tek boya kaynaklarını oluşturdu. İlk sentetik boya, 1856 yılında "leylak" adını verdiği William E. Perkin tarafından yapıldı. Bu boyayı saf olmayan anilinin oksidasyonu ile elde etti. Birkaç yıl sonra doğal boyalar, indigo ve alizarinin yapıları belirlenmiş ve bu bileşikler sentez yoluyla hazırlanmıştır. Bununla birlikte, sentetik boyaların kimyasındaki gelişmelerin çoğu, diazotizasyon ve azo bağlanmasının keşfi olmuştur. 1856'dan beri on binlerce boya sentezlenmiştir. Şu anda binden fazla boya ticari olarak mevcuttur. Boya, malzemelere renk katmanın ayrılmaz bir parçasıdır. Tekstil endüstrisi boyaların büyük bir kısmını tüketmektedir. Sentetik boyalar günlük hayatımızın birçok alanında kullanılmaktadır ve uygulamaları

tekstil, deri, kozmetik, kağıt, boya ve gıda gibi çeşitli sektörlerde sürekli artmaktadır. Endüstriyel olarak yaklaşık 10.000 farklı boya ve pigment kullanılmakta ve yılda 0,7 milyon tonun üzerinde sentetik boya üretilmektedir. Sentetik boyaların çeşitli uygulamaları arasında, tekstil boyama işlemleri için yılda yaklaşık  $3 \times 10^5$  ton farklı boyarmadde kullanılır, böylece boyahaneleri sentetik boyaların büyük bir tüketicisi haline getirir ve sonuç olarak su kirliliğinin en önemli nedenidir. Tekstil endüstrilerinin çoğu, koyu renkli atık sularını boşaltmadan önce işlemez. Diğer komplikasyonlar, aromatiklerin, ağır metallerin ve klorürün varlığından dolayı sucul yaşam için toksisitenin indüksiyonunu içerir. Tahliye edilen atık su karasal arazide veya tarım arazilerinde meydana gelirse veya karaya çıkma yolunu bulursa, tohum çimlenme sürecini kısıtlar. Son yıllarda, bu boyalar benzidin ve diğer aromatik bileşikler gibi bilinen kanserojen maddeler içerdiğinden, canlı organizmalar üzerindeki toksik ve genotoksik etkileri vardır (Mani ve Bharagava, 2018). İşlenen elyafın cinsi, tüm tekstil prosesini kapsayan temel işlemler, proseslerde kullanılan kimyasal maddeler, tesis-içi kontrollerin uygulanma derecesi Tekstil atıksularının miktar ve kalite özelliklerini belirler (Vardar, 2006).

**Tablo 2.1.** Tekstil endüstrideki atıksu kaynakları ve oluşturdukları atıksu miktarı

Alt kategoriler	Atık su Kaynakları	Oluşan Atıksu Miktarı (m <sup>3</sup> /gün)
Yapağı Yıkama	Yıkama, durulma	35-62
Yün Terbiyesi	Boyama, ağartma, yıkama, durulama, karbonizasyon ve yıkama, dinkleme ve yıkama	115-330
Az Su Kullanılan İşlemler	Haşılama	12-13
Dokunmuş Kumaş Terbiyesi	Haşıl sökme, pişirme-yıkama, mersenizasyon-yıkama, ağartma-yıkama, boyama-yıkama, basma, apre-ikmal	110-150
Örgü Kumaş Terbiyesi	Yıkama, pişirme-ağartma, boyama, basma, apre-ikmal	150-165
Halı Terbiyesi	Boyama veya baskı, kurutma, lateks kaplama	60-70
Açık Elyaf ve İplik Terbiyesi	Boyama, ağartma, mersenizasyon, yıkama	150-180
Dokusuz Yüzeyle Kumaş İmali	Yapıştırma	-
Keçeleştirilmiş Kumaş İşlenmesi	Durulamalar	-
Koza İşleme ve Doğal İpek Üretimi	Pişirme, ipek çekimi, şerisin giderme, ağartma, boyama, yıkama, avivaj, şarj	-
Yapağı Yıkama	Yıkama, durulma	35-62

Tekstil endüstrileri boyamada kullanılan organik ve inorganik formdaki bileşiklerin çeşitliliğine bağlı olarak, ortaya çıkan atık suların özellikleri de farklı olmaktadır. Renkli atık sularda ışık geçirgenliği azdır ve fotosentetik aktivite olumsuz etkilenir (Kocaer ve Alkan, 2002).

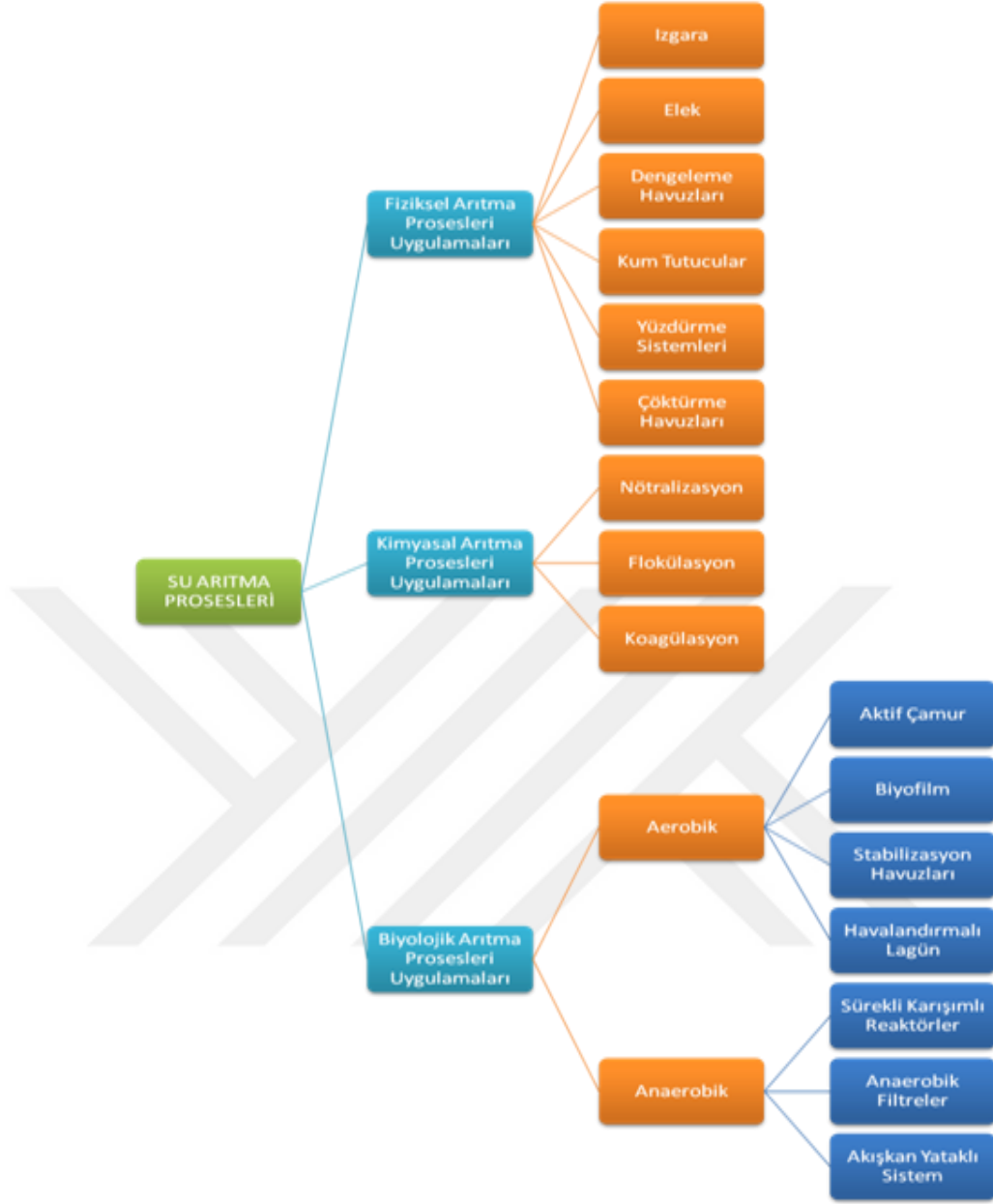
**Tablo 2.2.** Tekstil endüstrisindeki proseslerinde kirletici parametreler (Vardar,2006)

<b>Alt Kategoriler</b>	<b>Kirletici Parametreler</b>
Yapağı Yıkama	BOİ <sub>5</sub> , TAM, KOİ, Yağ ve gress pH
Yün Terbiyesi	BOİ <sub>5</sub> , TAM, KOİ, T.Cr, Fenol, Sülfür, pH
Az Su Kullanılan İşlemler	BOİ <sub>5</sub> , TAM, KOİ, pH
Dokunmuş Kumaş Terbiyesi	BOİ <sub>5</sub> , TAM, KOİ, T.Cr, Fenol, Sülfür, pH
Örgü Kumaş Terbiyesi	BOİ <sub>5</sub> , TAM, KOİ, T.Cr, Fenol, Sülfür, pH
Halı Terbiyesi	BOİ <sub>5</sub> , TAM, KOİ, T.Cr, Fenol, Sülfür, pH
Açık Elyaf ve İplik Terbiyesi	BOİ <sub>5</sub> , TAM, KOİ, T.Cr, Fenol, Sülfür, pH
Dokusuz Yüzeyle Kumaş İmalı	BOİ <sub>5</sub> , TAM, KOİ, T.Cr, Fenol, Sülfür, pH
Keçeleştirilmiş Kumaş İşlenmesi	BOİ <sub>5</sub> , TAM, KOİ, Sülfür, pH
Koza İşleme ve Doğal İpek Üretimi	BOİ <sub>5</sub> , TAM, KOİ, T.Cr, Fenol, Sülfür, pH

Tekstil endüstrileri, dünya çapında çevredeki en önemli boya kirliliği kaynaklarından biridir. Yıllık yaklaşık 7×10<sup>5</sup> metrik ton üretim ile dünya çapında 1.000.000'den fazla sentetik boya üretilmektedir. Küresel endüstriyel su kirliliğinin yaklaşık %20'sinin atık su arıtımı ve tekstil ürünlerinin boyanmasından kaynaklanmaktadır. Tekstil endüstrilerinden boşaltılan atık su toksik ağır metaller içerir. Bu kimyasallar hem çevresel zarara hem de insan hastalığına neden olur (Mani ve Bharagava, 2018).

### **2.2.1. Tekstil Atıksularında Kullanılan Arıtım Yöntemleri**

Evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucu ortaya çıkan atık sular niteliklerine göre arıtma prosesleri farklılık göstermektedir. Atık su içerisinde bulundurduğu biyolojik, kimyasal ve fiziksel maddeler nedeniyle farklı prosesler uygulanarak arıtılabilirler. Bu prosesler ayrı ayrı kullanılabilir gibi birlikte de kullanılabilirler (Akar, 2016).



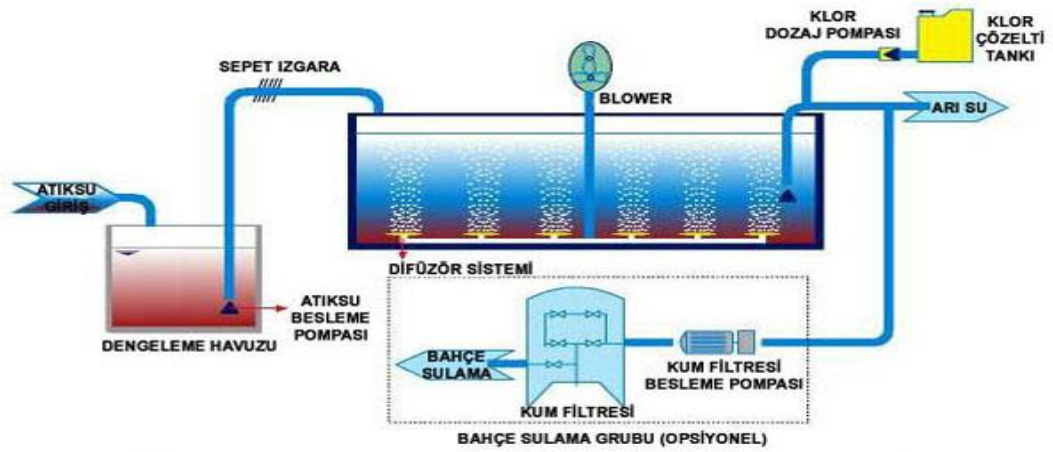
**Şekil 2.2.** Tekstil atık sularında kullanılan arıtım yöntemleri (Çalık vd.,2015)

Tekstil endüstrisinde atık sulardan boyaların arındırılması için adsorpsiyon, kimyasal çökeltme ve flokülasyon, oksidasyon, elektroliz, indirgeme, elektrokimyasal işlem ve iyon çifti değişimi gibi çeşitli kimyasal ve fiziksel arıtım yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemler, verimlilikleri nedeniyle çekicidir, ancak karmaşık ve pahalıdır. Uygulanabilir bir alternatif olarak, biyolojik süreçler maliyetleri, etkinlikleri, daha az çamur üretme kabiliyetleri ve çevreye zararsız doğaları nedeniyle, bu süreçler kirlenmeleri suya, karbondioksit ve çeşitli inorganik tuzlara dönüştürebildiği veya bozabildiği için daha yaygın kullanılmaktadır. Bakteriler, mantarlar ve algler dahil olmak üzere çok çeşitli mikroorganizmalar çok çeşitli boyaları bozabilir.

Belli koşullar altında (pH, sıcaklık, besin bileşenleri) birçok boyayı biyolojik olarak renklerini giderebilir ve hatta tamamen mineralleştirebilirler ve ortam koşulu bu süreci etkileyebilir. *Pseudomonas putida*, *Agrobacterium radiobacter*, *Bacillus sp.*, *Sphingomonas paucimobilis* ve *Aeromonas hydrophila* gibi bakteriler; *Mycobacterium avium*, *Mycobacterium intracellulare*, *Mycobacterium scrofulaceum*, *Mycobacterium marinum* ve *Mycobacterium chelonae* gibi mantarlar; Maya; ve aktinomisetlerin boyanın renginin giderilmesinde etkili olduğu ve bu nedenle bir biyoremediasyon araçları olarak uygulanabileceği bildirilmiştir. Avantajlarının yanı sıra, biyolojik yöntemlerin de uygulamalarında belirli sınırlamaları vardır ve ayrıca boyar madde toksisitesinden dolayı zarar görürler (Mani ve Bharagava, 2018).

### 2.2.1.1. Fiziksel metotla renk giderimi

Kirlilik unsurlarının fiziksel özelliklerine (maddenin boyutları, özgül ağırlığı) bağlı olarak uygulanan arıtma yöntemleridir (Akar, 2016). Fiziksel arıtma ızgara, elek, kum ve yağ tutucular vasıtasıyla atık su içerisindeki katı maddelerin giderilmesidir. Biyolojik veya kimyasal arıtma proseslerinin başında kullanılmasıkirlilik yükünü azaltırken, arıtma sırasında boru, vana vb. ekipmanların zarar görmesini de engeller. Böylece işletme maliyetlerindeki düşürür. (<https://armasan.com.tr/teknik.html>).



Şekil 2.3. Fiziksel metotla arıtım sistemi (Armasan, 2020)

### 2.2.1.2. Adsorpsiyon

Aktif karbon, silikon polimerler ve kaolin en yaygın kullanılan adsorbanlardır ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi ile farklı boya türlerini adsorbe etme kabiliyetine sahiptir. Bu yöntem, bir fazda (gaz veya sıvı) bulunan iyonların veya moleküllerin başka bir fazın yüzeyinde birikme ve yoğunlaşma eğiliminde olduğu iki faza dayanır. Fiziksel adsorpsiyon süreci, adsorbat ve adsorban arasında zayıf bir türler arası bağ olduğunda

gerçekleşir, ancak kimyasal adsorpsiyon, elektron değişimi nedeniyle güçlü türler arası bağlar olduğunda meydana gelir (Mani ve Bharagava, 2018).

Ağır metallerin adsorpsiyonu, yaygın olarak kullanılan Langmuir veya Freundlich izoterm modelleri ile açıklanabilir. Freundlich denklemi, heterojen yüzeylere sahip katılar üzerine metallerin emilmesini modellemek için sıklıkla yararlıdır ve ağır metaller gibi katyonların adsorpsiyonu için Langmuir denkleminde daha üstün olduğu kanıtlanmıştır. Metal adsorpsiyonunun yorumlanmasında Langmuir ve Freundlich modellerinin etkinliği konusunda bir anlaşmazlık olsa da, bu modellerin Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi ( $q_{max}$ ) ve dağıtım katsayısı (KF) ile ilgili Freundlich sabiti gibi bazı parametreleri, çeşitli malzemelerin metal emme kapasitesini karakterize etmede yaygın olarak kabul edilebilir. Adsorban olarak kullanılan malzemeler, atık su atık sularından etkili bir şekilde uzaklaştırmak için hedef kontaminantlara karşı yüksek bir adsorpsiyon etkileşimine sahip olmalıdır. Adsorbanlar mineral, organik veya biyolojik kökenli olabilir - örneğin, aktif karbonlar, zeolitler, kil mineralleri, endüstriyel yan ürünler, tarımsal atıklar, biyokütle ve polimerik malzemeler vb. olabilir (Burakov vd., 2018).

### **2.2.1.3. Biyolojik metotlarla renk giderimi**

Biyolojik renk giderme süreçleri boyar madde, melas, lignin, melanoidin vb. renk içeren maddelerin biotransformasyon geçirmesine dayanmaktadır. Biyolojik arıtmada mikroorganizmalar anahtar rol oynamaktadır. En yaygın kullanılan mikroorganizma grupları: (i) bakteriler (ii) mantarlar ve (iii) alglerdir. Genel olarak, atıksuların bakteriyel arıtımını oksijen oksijensiz ortamlarda gerçekleştirebilmektedir. Boyaların biyolojik olarak parçalanabilirliğindeki en önemli husus boyaların kimyasal yapısıdır. Biyolojik metotla sudan boya gideriminde en fazla kullanılan azo boyalardır (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2013).

Azo boyalar genellikle oksijenli koşullarda bakteriyel biyodegradasyona dirençlidirler. Yine de azo boyayı indirgeyen çeşitli bakteri grupları izole edilebilmiştir. Bunlardan çoğu azo boyayı büyüme ve gelişmek için kullanamadıklarından, bazı organik karbon kaynaklara ihtiyaç duyarlar. Aerobik bakterilerin yanı sıra, boyar maddeleri enerji ve karbon kaynağı olarak kullanabilen oksijenli ortamlarda Carboxy-Orange I ve Carboxy-Orange II boyası üzerinde büyüeyebilen *Xenophilus azovorans* KF 46 ve *Pigmentiphaga Kullae* K24 bakterilerde

bulunmaktadır. Bazı Actinomycetes türleri olan Streptomyces türü, aerobik ortamlarda boyaların renklerini gidermiştir (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2013).

Yapılan çalışmalar, azo boyaların aerobik koşullara dirençli olmasına karşılık, anaerobik ortamlarda N=N bağlarının kırılmasına bağlı olarak kolaylıkla parçalanabildiklerini göstermiştir (Yurtsever vd., 2015). Ancak anaerobik ortamlarda parçalanmış azo boyalar aromatik amin denilen toksik bir maddelere dönüşmekte ve bu bileşikler ise yalnızca aerobik ortamlarda giderilebilmektedir. Bu nedenlerle yapılan bazı çalışmalarda anaerobik ve aerobik reaktörlerin sıralı olarak işletilmesi yönünde çalışmalar yapılmıştır (Yurtsever vd., 2016). Böylelikle hem azo boyaların hem de oluşan aromatik aminlerin giderilmesi sağlanmıştır.

Boyar maddelerin biyolojik ayrışması beyaz çürükçül mantarlar ile yapılabilmektedir. Bu organizma grubu, kompleks polimerik yapıya sahip olan bitki materyali olan ligninin ayrışmasında önemli rol oynadığından dolayı küresel karbon döngüsünün merkezinde yer almaktadır. Beyaz çürükçül mantarlar, ligninin yanı sıra, zor biyolojik ayrışmaya uğrayan organik kirleticilerin biyolojik ayrışmasında da rol oynarlar. Bu mikroorganizmalar, spesifik olmayan lignin peroksidaz (LiP), manganez peroksidaz (MnP) ve lakkaz enzimleri yardımıyla bu geniş spektruma sahip organik kirleticileri biyolojik olarak ayrıştırırlar. LiP aromatik olmayan bileşikleri katalize etmesine rağmen MnP ve bakır içeren lakkaz birçok aromatik bileşikleri katalize eder (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2013).

Algler sülfonatlı aromatik aminler de dahil olmak üzere birçok aromatik amini de parçalayabilmektedir. Yüzeyi açık atıksu arıtma tesislerinde, özellikle stabilizasyon havuzlarında, algler renk ve aromatik amin giderimine katkı sağlayabilirler. Saf ve karışık alg kültürlerinin iki aylık inkübasyonlarında %70 oranında renk giderme verimleri elde edilebilir. Fakat alglerle yapılan çalışmalarda atıksulardaki renk tamamen giderilememiştir ve tavsiye edilen bir arıtma uygulaması değildir (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2013).

#### **2.2.1.4. Kimyasal metotlarla renk giderimi**

Tekstil atıksularının arıtılmasında atıksu kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasal ile kolayca tolere edilebilmesi nedeniyle en fazla kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Oksidasyon, kimyasal çöktürme, flokülasyon ve

Cucurbituril ile arıtım kimyasal arıtıma örnek olarak verilebilir (Kocaer ve Alkan, 2002).

Oksidasyon basit bir uygulama olarak boya molekülündeki aromatik halkaları kırarak atıksudaki boyar maddeyi giderir. Floklaşma ve çökelme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır. Atıksuya katılan  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $FeSO_4$ , kireç gibi kimyasal maddeler çözünmüş maddeleri ve kolloidleri giderirler. Asit boya içeren atıksularda Alumun ile kimyasal çöktürme yapılarak orta-yüksek seviyede renk giderimi sağlanabilir. Kimyasal çöktürme yönteminde floklaşma maddeleri ve meydana gelen çamur uzaklaştırma süreci yüksek işletme masrafları ortaya çıkarabilmektedir (Kocaer ve Alkan, 2002).

Kimyasal oksidasyon, tamamen katı kimyasal reaksiyonlara dayanan kimyasal bir işlemdir. Kimyasal arıtma, uzaklaştırılması istenen kirletici maddelerin kimyasal etkileşimlerine ve uygulanan kimyasalların atık sudan ayırmasına veya yok etmesine veya zararlı etkilerini etkisiz hale getirmesine bağlıdır. Kimyasal arıtma işlemleri tek başına veya fiziksel arıtma yöntemleriyle de uygulanabilir. Tekstil atık sularında kimyasal işlemler ya boyama ve baskı atık suyundaki pigmentleri okside eder ya da ağartır. Çeşitli kimyasal oksidasyon proseslerinden, Fenton oksidasyonu ve ozon oksidasyonu, genellikle atık su arıtımı için kullanılır. Yüksek pH'ta güçlü seçici olmayan hidroksil radikalleri oluşturan kimyasal oksidasyon yöntemlerinde  $O_3$  ve  $H_2O_2$  gibi oksitleyici ajanlar kullanılır. Oluşan bu radikaller, sonuçta atık suların rengini azaltan kromofor boyalar grubunun yanı sıra işlevsel gruplarının (kompleks aromatik halkalar) konjuge çift bağlarını etkili bir şekilde kırar. Bu oksitleyici ajanlar, gelişmiş oksidasyon süreçlerine (AOP'ler) kıyasla daha az hidroksil radikali üretimi nedeniyle düşük bir bozunma oranına sahiptir. Ozonun ozonlama işleminde kullanılmasının temel avantajı, olduğu gibi kullanılabilen ve dolayısıyla atık su hacmini artırmayan ve çamur üretmeyen gaz halidir. Buna rağmen, ozonun dezavantajı, atık suda biyolojik olarak parçalanabilen boyalardan toksik yan ürünlerin oluşmasıdır (Mani ve Bharagava, 2018).

Bal kabağına benzeyen ve üre içeren bir polimer olan Cucurbituril ile arıtım yönteminde üre monomerini de içerdiğini ifade etmektedir. Bu yöntem tekstil boyaları için oldukça iyi bir absorpsiyon kapasitesine sahiptir. Reaktif boyaların adsorpsiyonu için Cucurbiturilin aromatik bileşiklerle kompleks oluşturur. Giderim mekanizması

hidrofobik etkileşimlere veya çözünemez cucurbituril-boya-kasyon agregatlarının oluşumuna dayalıdır. Endüstriyel açıdan uygulanabilir bir proses için sabit yataklı absorpsiyon filtrelerine ihtiyaç vardır. Böylece adsorbanın fiziksel kuvvetlerle yıkanması ve cucurbiturilin kasyonların varlığıyla bozunması engellenebilir. Çoğu kimyasal yöntem gibi bu yöntemde de en büyük dezavantaj maliyettir (Kocaer ve Alkan, 2002).

#### **2.2.1.5. İyon değişim yöntemi**

İyonlar, iki elektrolit arasında değiştirilir veya iyon değiştirme yönteminde bir elektrolit çözeltisi ile bir kompleksi birbirine bağlar. Genel olarak iyon değiştirme tekniği, reçineler, zeolitler, montmorillonit ve kil ve toprak humusu gibi bazı tipik iyon değiştiriciler yoluyla iyon ve sulu çözeltinin saflaştırılması, ayrılması ve dekontaminasyonu için uygulanır. Kullanılan iyon değiştiriciler çok çeşitli boyaları tutamazlar ve bu nedenle yaygın olarak kullanılmazlar. Bu nedenle, atık sudan sadece istenmeyen katyonik (bazik boyalar) veya anyonik (asit, direkt ve reaktif boyalar) boyaların uzaklaştırılmasında kullanılırlar. Hem katyonları hem de anyonları aynı anda değiştirebilen ve bir katyon ve anyon değişim reçineleri karışımı içeren karışık yataklarda verimli bir şekilde kullanılan bazı amfoterik değiştiriciler vardır. Bu arada, iyon değiştirme işlemi yönteminin avantajı, adsorbanın geri kazanılması, kullanımdan sonra çözücünün geri kazanılması ve çözünür boyaların etkili bir şekilde uzaklaştırılmasıdır (Mani ve Bharagava, 2018).

#### **2.2.1.6. Fotokatalitik yöntemi**

Bir katalizör ve bir ultraviyole ışık kaynağından oluşur. Bu yöntem, hidroksil radikallerinin üretimine dayanan hızlı, seçici olmayan ve etkili bir yöntemdir. Bu süreçte, organik maddeler H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> ve diğer toksik olmayan inorganik bileşiklere dönüştürülür. Sudaki herhangi bir boyarmadde bileşiğinin fotokatalitik bozulmasında katalizör malzemenin bant enerji boşluğu büyük bir rol oynar. Bant boşluğu seviyesi 2.0 ila 3.3 eV aralığında olan ve kararlılığı yüksek yarıiletkenler, fotokatalizör olarak etkin bir şekilde kullanılabilir (Sarioğlu Cebeci ve Selçuk, 2020).

#### **2.2.1.7. Membran filtrasyonu**

Membran, atık sularda membranla temas halindeki tüm bileşenlerin taşıma ve çeşitli itici güçlerin etkisi altında filtrasyon gerçekleştirilmesidir. Membranın ayırma etkisi

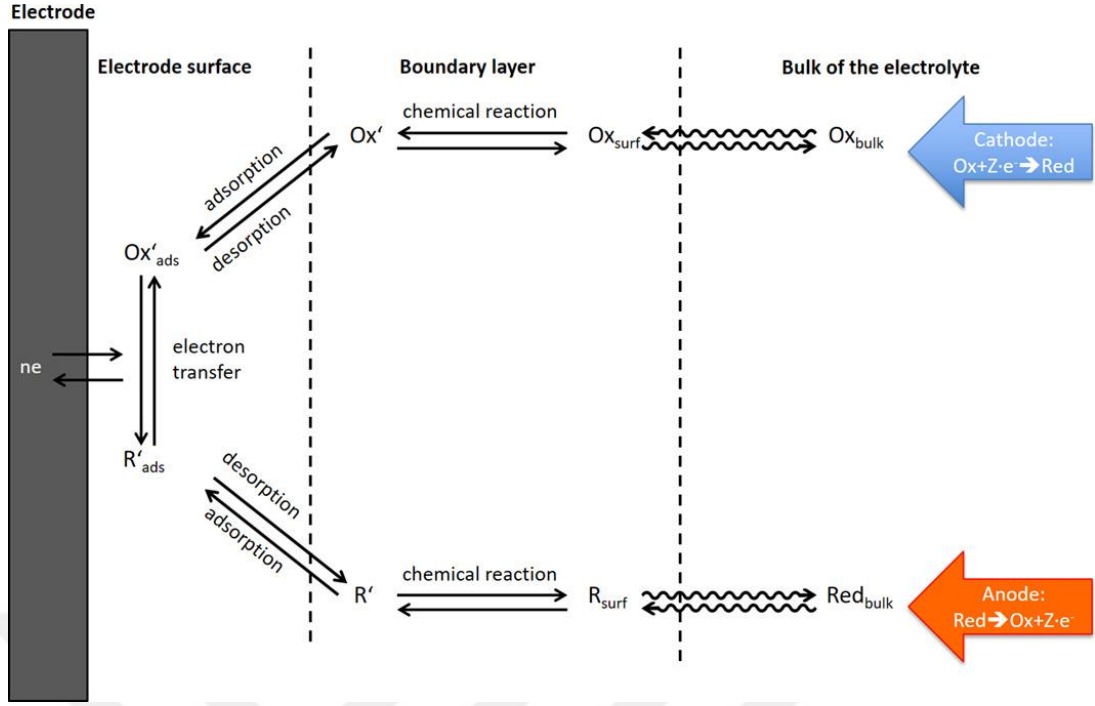
eleme ve ayrılmış bileşenlerin membran ile fiziksel veya kimyasal etkileşimlerine bağlıdır (Schlosser, 2014). Membran filtrasyonu için uygun teknolojinin seçimi, boyanın türüne ve su kalitesine göre farklılaşır. Pahalı bir prodestir. Ön arıtma gerektirir. Ön arıtma membran filtrasyonu için katı maddeleri atık sudan uzaklaştırarak membranın ömrünü uzatır (Namal, 2017). Buna karşılık yapılan çalışmalar membran filtrasyonu olarak nanofiltrasyon ve ters osmoz membranları kullanılması durumunda boyaların %99'dan daha fazla oranlarda atıksulardan giderilebildiklerini ortaya koymuştur (Yurtsever vd., 2020).

#### **2.2.1.8. Kimyasal kaagülasyon yöntemi**

Boya içeren atıksuların aliminyum, kalsiyum ya da ferrik iyonları gibi koagülant maddelerle arıtımıdır. Kimyasal çöktürme yöntemiyle tekstil atıksularının arıtılması işleminde hızlı karıştırma, yumaklaştırma ve çöktürme aşamaları uygulanır. Boyar maddeler flokların yüzeyine tutunarak veya metal hidroksitlere bağlanarak çöktürülmek suretiyle giderilirler. Yumaklaştırma için polielektrolit uygulaması kullanılır. Dispers ve kükürt boyar maddelerinin gideriminin kullanılmasında ucuzdur. Bu prosesin en büyük dezavantajı son ürün olarak büyük miktarlarda konsantre çamur oluşmasıdır. Ayrıca proses pH'a yüksek oranda bağımlılık gösterir (Namal, 2017).

#### **2.2.1.9. Elektrokimyasal metotlarla renk giderimi**

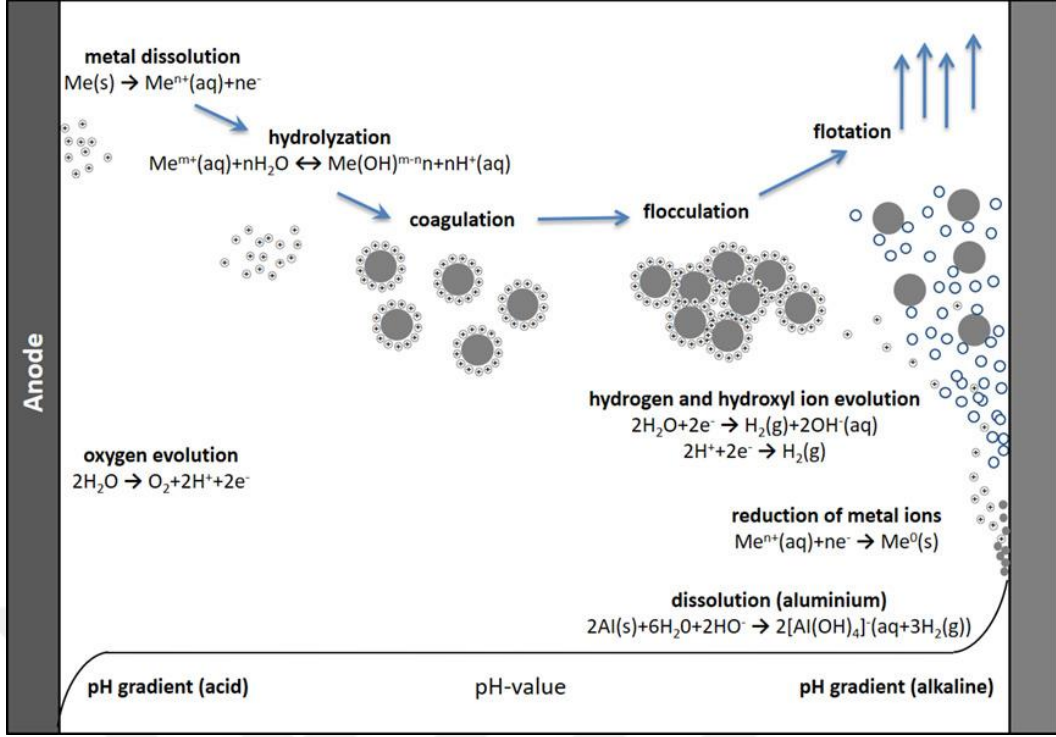
Elektrokimyasal metotlar anotta ve katotta redüksiyon meydana getirerek su arıtılır. Suyun arıtılması için elektrokimyasal prosesler atık su bileşimleri ve amaçlanan temizlik hedefi açısından çok özeldir. Proses suyu ve elektrokimyasal proseslerle atık su arıtımı için gereklilikler, arıtılacak suyun miktarına ve bileşimine ve bertaraf edilecek hedef maddelere bağlıdır. Elektrokimyasal proseslerin tasarımları ve çalışma modları bu nedenle çeşitlidir. Ekonomik bir uygulama için karmaşık (atık) suyun arıtılması genellikle farklı fiziksel, biyolojik ve kimyasal süreçlerin bir kombinasyonundan oluşur. Bu işlemler arasında çökeltme, filtreleme, yüzdürme, çökeltme / topaklaştırma, aerobik ve anaerobik işlemler, membran işlemleri, fotokataliz, adsorpsiyon, sıyırma, ekstraksiyon, damıtma, UV dezenfeksiyonu ve ozonlama bulunur. Akımın dışarıdan sağlandığı süreçler (elektroliz) ile suda bulunan maddelerden elektrik akımının üretildiği süreçler (galvanik eleman) arasında bir ayırım yapılır (Muddemann vd., 2019).



**Şekil 2.4.** Atık su arıtımında elektrokimyasal süreç (Muddemann vd.,2019)

Teknik olarak uygulanan elektrokimyasal prosesler katı / sıvı ayrımı için çözülmüş iyonların çökeltmesi (elektrokoagülasyon), katıların yüzdürme ile ayrılması için mikro kabarcık üretimi (elektroflotasyon), çözülmüş iyonların ve moleküllerin ayrılması ve konsantrasyonu (elektrodiyaliz), metallerin sulu atık su akımlarından elektroliz yoluyla ekstraksiyonu veya ayrılması (elektrolitik metal ayırma), sürfaktan içeren (yıkama) suların emülsiyon bölünmesi, dezenfeksiyon için aktif klor türlerinin yerinde üretilmesi (hipoklorit elektrolizi)ni kapsar (Muddemann vd., 2019).

Elektrokimyasal proseslerin avantajları, sağlamlık, basit operasyonel yönetim ve sadece gücü açıp kapatarak ve/veya akım yoğunluğunu ayarlayarak atık su dalgalanmalarına kısa vadeli adaptasyondur. Ek olarak, nispeten geniş bir organik ve inorganik kirletici madde yelpazesini ortadan kaldırabilirler. Gerekli kimyasallar yerinde oluşturulur ve çok azı (örneğin, bir Fenton işlemi için) veya işlem için hiçbir ek kimyasal gerekmez. Özellikle, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen elektriğin yerinde kimyasal üretimiyle kombinasyonu (=ek kimyasallardan vazgeçme/ek kimyasalların azaltılması) gelecek için sürdürülebilir çözümler sağlar (Muddemann vd. 2019).



**Şekil 2.5.** Atık su arıtımında kombinasyon süreci (Muddemann vd.,2019)

Elektro-pıhtılaşma işlemi, elektrot malzemelerinin metal atomlarını anotta yük transferiyle iyon olarak çözer. Hidroksitler, çözeltideki metal iyonlarından oluşur ve katotta oluşan OH<sup>-</sup> formünde iyonları, çözülmüş veya koloidal su bileşenlerinin (örn. Hüyük maddeler, boyalar) pıhtılaşmasını veya çökmesini sağlar. Elektrokoagülasyon sırasında, katottaki su elektrolizi de mikro kabarcıklar şeklinde hidrojen üretir. Genel olarak, mikro-kabarcık oluşumu, hidrojen konsantrasyonunun izlenmesi için belirlenmiş güvenlik önlemleri ile birlikte güvenli tesis işletimi sağlanacak kadar en aza indirilir. Elektrokoagülasyon genellikle sedimentasyon, filtrasyon, yüzdürme veya saf elektroflotasyon gibi ayrı katı / sıvı ayırma prosesleriyle birleştirilir (Muddemann vd., 2019).

### 2.2.1.10. İleri oksidasyon süreçleri (AOPs)

Gelişmiş oksidasyon süreçleri (AOP'ler) ilk olarak 1980'lerde içme suyu arıtımı için önerilmiş ve daha sonra farklı atık suların arıtılması için geniş çapta incelenmiştir. Atık suyun AOP arıtılması sırasında, refrakter organik maddeleri, izlenebilir organik kirleticileri veya belirli inorganik kirleticileri çıkarmak için yeterli miktarda hidroksil radikalleri (OH<sup>•</sup>) veya sülfat radikalleri (SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>) üretilir. Genel olarak, arıtma verimliliği büyük ölçüde seçilen AOP tipine, hedef kirleticilerin fiziksel ve kimyasal

özelliklerine ve çalışma koşullarına bağlıdır. AOP muamelesi sırasında hidroksil radikali veya sülfat radikal bazlı oksidasyonun yanı sıra başka mekanizmaların da meydana gelebileceği ve hedef kirletici maddelerin azaltılmasına katkıda bulunabilir (Deng ve Zhao, 2015).

Hidroksil radikalleri üretilerek organik bileşenler ile reaksiyon gerçekleştirilmesi arıtma verimini artırır. Bu süreçte çamur oluşumu olmadığından maliyeti de düşüktür. Hidroksil radikalleri ile organik bileşenler arasındaki reaksiyonun gerçekleşme süresi kısadır. İşletme giderleri düşüktür. İleri oksidasyon proseslerinin bütün bu üstün yönlerine karşın, diğer arıtma yöntemlerine nazaran ilk yatırım ve işletme maliyetleri daha yüksektir (Yalılı Kılıç ve Kestiöglu, 2008).

### **2.3. Boyalar**

İnorganik veya organik yapıda olan materyallerin görselliğini arttıran ve dayanıklılık kazandırmak için renklendirme maddelerine boya denir. Tekstil endüstrisinde kumaşa renk vermek için genellikle organik boyalar kullanılmaktadır. Kimyasal yapıları farklılık gösteren boyalı atıksuların belirlenmesi zordur (Kocaer ve Alkan, 2002). Birçok boya çeşidi mevcuttur.

**Azo Boya:** Yapısında amino- ya da oksigrup barındıran bazik veya asidik özellik gösteren boyalardır. Molekül yapısında sülfogrupları bulunduran boyalar asidik özelliktedir. Pigment boya grubunda yer alan ve molekül yapısında sülfogrupları bulundurmayan boyalar suda çözünmezler. Molekül yapısında sülfogrupları ve nitrogrupları ve halojenler bulundurmayan ve yağda, alkolde ve benzende çözünmeyen boyalar suda da çözünebilir. Azo boyalar sarı, kırmızı, mor, mavi, yeşil, kahve ve siyah renktedir. Azo boya maddesi ne kadar çok kullanılırsa renk şiddeti de o derece artmaktadır. Ayrıca, naftalin türevleri ve molekülünde -OH, -NH<sub>2</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CH<sub>3</sub> halojen grupları bulunan boyalarda rengin şiddetini artırır (Özdemir, 2015).

**İndigo Boya:** Suda çözünmezler. Bu yüzden bazik ortamda indirgenirler (Özdemir, 2015).

**Antrokinon Boya:** Oksi-antrakinon, asidik antrakinon ve polisiklik küpe boyalarıdır. Oksi antrakinon boyaları, dioksi-, trioksi- ve polioksi antrakinonlardır. Dioksi

antrokinon grubunda alizarin kırmızısı yer alır. Dioksi antrokinon grubunda ise kinizarin boyalar yer alır (Özdemir, 2015).

**Kükürt Boya:** Bu grubun üyeleri kükürt içeren karmaşık yapıları organik bileşiklerdir. Amino ve nitro grupları içeren organik bileşiklerin sülfür veya sodyum sülfid ile yüksek sıcaklıkta tepkimesiyle ortaya çıkar. Selülozik elyafın boyanmasına yararlar. Sülfür boyalar suda çözünmezler, kimyasal indirgeyici maddelerle alkali çözeltide çözünür hale getirdikten sonra yüksek sıcaklıkta (100 °C) kullanılırlar (Koçak, 2011).

**Metal Kompleks Boya:** Krom kompleksleri yün ve poliamid elyafı bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyar. Metal kompleksinin içinde azo grubu yer alır. Co, Cr ve Ni iyonları metal katyonlardır (Çoban, 1988).

**Ftalosiyanın Boya:** Hem boyar maddelerde hem de pigmentlerde önemlidir. Ekonomik olan bu metal kompleksi boyalar parlak ve keskin renk verirler (Çoban, 1988).

**Nitro Boya:** Ticari açıdan çok önemli bir sınıf değildir. Ticari olarak ilk kullanılan nitro boyar maddesi pikrik asittir (Koçak, 2011).

**Reaktif Boya:** Selülozik elyafın boya ve baskısına yarar. Selüloz, yün, ipek, poliamid gibi elyaf türlerinin boyanmasında kullanılır. Tekstil endüstrisinde en büyük renk çeşitliliğine sahip boya sınıfını oluştururlar. Bu boyar maddelerin boya banyolarındaki konsantrasyonları 10–1000 mg/L arasında değişmektedir. Bu boyalar oksijenli ortamda parçalanmazlar (Vardar, 2006).

**Polimetin Boya:** Uzun konjuge zincir içermektedir. En önemli polimetin boyası olarak karotenler örnek verilebilir. Poliakrilonitril liflerinin boyanması için kullanılan katyon boyalardır (Özdemir, 2015).

**Aril Karbonyum Boya:** Muavenieyi de içeren tekstil liflerini boyamada kullanılan sentetik boyalardır. Özellikle bazik boyar maddeler sınıfında yer alır (Özdemir, 2015).

**Kromofor Grup Boya:** Düşük ticari öneme sahiptir. Bu gruplara örnek olarak stilben, formazanlar, kumarinler ve naftolaktamlar verilebilir (Özdemir, 2015).

**Naftolas Boyar Maddeleri:** Azoik boyar maddeler adı da verilen bu sınıf, başlıca pamuk kısmen de ipek, asetat ipeği, naylon ve polyester elyafın boyanmasına yarar. Sulu ortamda boyama yapılabilmesi için moleküle  $-SO_3H$ ,  $-COOH$  gibi çözümlendirici gruplar süstitüve (benzen sınıfı) edilmistir. Molekülde bu gibi hidrofil grupların bulunması, yıkama haslıklarının düşmesine neden olur (Özdemir, 2015).

### 2.3.1. Boyama özelliklerine göre sınıflandırılması

Boyalarda, kimyasal yapılarına, çözümlülüklerine, boyama özelliklerine ve boyama metotlarına göre sınıflandırılabilir. Azo boyaları boyama özelliklerine göre yapılan sınıflamada her grupta yer alır. Boyalar, noniyonik, anyonik ve katyonik özelliktedirler. Noniyonik, pigment boyar madde;  $OH$ ,  $SO_2$ ,  $NH_2$  gibi grupları içeren dispers boyar madde ve bazı 1:2 metal kompleks boyar maddeleridir. Anyonik boyar madde, reaktif, direkt, asit, krom, 1:1 metal kompleks, suda çözümlmüş küp ve kükürt boyar maddeleridir. Katyonik boyar maddeler ise bazik boyar maddelerdir (Özdemir, 2015)

Tekstilde uygulama şekline göre boyalar sekiz sınıfa ayrılabilir.

**Direkt Boyalar:** Suda çözümlenen ve sulu çözümltisi kumaş ile doğrudan temas ettirilen boyar maddelerdir. Uygulaması en kolay olan boyalardır. Boyar maddenin üzerine suda çözümlenebilmesi için iyonik veya hidrofil gruplar eklenmiştir (Karaoğlu, 2007).

**Dispers Boyalar:** Suda çözümlmeyen organik çözümlülerde çözümlenebilen, üzerinde hidrofil grup sayısı az olan organik maddelerdir. Bu boyalar genelde sentetik elyafları özellikle poliesterleri boyamada kullanılırlar. Suda çözümlmediklerinden dağılırlar (Karaoğlu, 2007).

**Asidik Boyalar:** Moleküler yapıda asidik gruplar bulunduran, asidik özellik gösteren boyalardır. Bazik yapıdaki akrilik ve yün elyafları boyamak için kullanılırlar. Moleküler yapılarında  $-SO_3H$  grupları veya asitliği artırıcı  $-NO_2$  gruplarını bulundururlar (Karaoğlu, 2007).

**Bazik Boyalar:** Asidik Boyaların tersi molekülleri üzerinde bazik gruplar bulunduran ve üzerinde asidik gruplar bulunduran elyafları boyamada kullanılan boyar maddelerdir. Bu maddelerde genelde kuarterner amonyum yapısında bir grup vardır

bu sebepten dolayı katyonik boyar maddeler olarakta bilinirler. Hepimizin bildiği metilen mavisi adlı boyar madde kükürtlü boyalar sınıfında yer alırken aynı zamanda bazik veya katyonik boyalar sınıfındadır (Karaoğlu, 2007).

**Mordan Boyaları:** Kimyasal sınıflandırmasıyla aynı tanımlayabileceğimiz boyar maddelerdir. Kumaş üzerine boyar madde uygulandıktan sonra metal iyonu sevk edilmesi işlemine mordanlama adı verilir. Bir çok kaynakta mordan sözcüğü sadece Cr(III) iyonu için kullanılmaktadır. Cr(III) bu amaç için en çok kullanılan metal iyonu olduğundan tekstilciler mordan denince akla Cr(III) iyonunu getirselerde mordanlama bütün metal iyonları için kullanılan bir tanımdır (Karaoğlu, 2007).

**Reaktif Boyalar:** Günümüzde en çok kullanılan Boyar madde sınıfıdır. 1956 yılında ICI çalışanları I.D. Rattee ve W. Stephen tarafından keşfedilen boyar madde sınıfıdır. Hemen hemen tüm elyaf türleri üzerinde kullanılabilen ve elyaf üzerine kimyasal bağla bağlanarak kolay kolay yerinden sökülemeyen yıkama sonucu rengin solmadığı boyar maddelerdir. Rattee ve Stephen yeni bir boya keşfetmemişlerdir, bilinen boyar maddeler üzerine bu boyar madde molekülünü kumaşın üzerine kimyasal bağla bağlayan reaksiyon yeteneği yüksek grupları boyar madde molekülüne bağlayarak reaktif boyaları keşfetmişlerdir. Reaktif boyalar diklorotriazin veya monoklorotriazin halkası içeren boyar maddelerdir. Kloro triazinler çok aktif kimyasal gruplardır. Selüloz, yün, akrilik veya poliester elyaf üzerinde bulunan -OH, -NH, C=O gibi gruplar üzerine kimyasal bağ oluşturarak bağlanırlar bu sebepten boyar maddenin elyaf üzerine yapışması kuvvetli olur (Öden, 2015).

**Vat Boyalar:** Suda çözünmez ve selülozik liflere uygulanır. Uygulamada genellikle sodyum hidrojen sülfür kullanılır (Bülbül, 2005).

**Kükürtlü Boyalar:** Kükürtlü boyalar adı altında ayrı bir boyar madde sınıfı oluşturulmuş olmasına rağmen bu boyar madde sınıfını diğerlerinden ayrı bir sınıfa koymak gerçekte anlamsızdır. Çünkü kükürtlü boyalar tanım olarak yapısında kükürt bulduran boyar maddelerdir. Ancak uygulama şekli olarak vat boyaları sınıfında uygulanırlar, bu sebepten dolayıda kükürtlü boyaları vat boyaları içinde sayabilmek mümkündür. Uygulamada kükürtlü boya bir indirgen ile muamele edilir ve bazik ortamda suda çözünür hale getirilir. Bu haliyle elyaf ve kumaşla muamele edilir. Daha sonra kumaş boya maddesini tuttuktan sonra H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> veya K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> gibi bir yükseltgenle

muamele edilerek boyar madde eski rengine döndürülür, kumaşa nufus etmiş olduğundan kumaş boyanmıştır ve suda çözünmediğinden yıkama ile boyar madde kolay kolay kumaş üzerinden uzaklaşmaz (Öden, 2015).

### 2.3.2. Metilen Mavisi Boyası

Bakterileri görünür hale getirmek için kullanılır. Bakteriyolojide gram boyası yoksa metilen mavisi kullanılır. Metilen mavisi tek başına kullanılabilirdiği gibi diğer boyalarla birlikte de kullanılabilir. Bu boyama yöntemiyle difteri hastalığının teşhisi de yapılabilir. İmmersiyon objektifi ile incelenen preparatta, basiller açık mavi, granüller ise koyu mavi renkte görünür (MEB, 2011).

## 2.4. Nano Materyaller ve Önemi

1980'li yılların başlarında nanoyapıların fiziksel büyüklüklerini ölçmek ve nanoölçekte malzeme üretmek için taramalı tünellemeli mikroskoplar ve atom kuvveti mikroskopları geliştirilmiştir. 2001'de nanolaserli bilgisayarların geliştirilmesi de bilgisayar simülasyon çalışmalarını ortaya çıkarmıştır. Nanomateryaller, 100 nanometrenin altında doğal olarak örn. katı partiküller, biyomoleküller gibi, kazara örn. dizel eksozu gibi ya da kasıtlı olarak üretilebilirler (Sürengil ve Kılınç, 2011; Burakov, 2018:).

**Nanomateryaller ve Su Arıtma:** Küçük arıtma sistemlerinde dağıtımaya dayanan stratejik bir konuma dayanabilirler. Su arıtma için, fonksiyonel materyaller olarak karbonlu, metal içeren nanopartiküller, dendrimerler ve zeolitler sayılabilir. Demir oksit nanomateryali çevre dostu olarak atıksu arıtmada nanoemici ve fotokatalizör olarak kullanılmaktadır (Burakov, 2018).

**Nanosorbantlar:** Organik ve inorganik kirlilikleri sudan ayırmak için kullanılırlar. Oda sıcaklığında maksimum Cd(II), Pb(II), Cu(II) emilim kapasitesi, pH ve metal iyon konsantrasyonu gösterir. Etkili sorbantlardan biri olan Zeolitler metal iyonları için bir iyon değiştirme ortamıdır. NaP1 zeolitler, asit kaynaklı atık sulardan ağır metallerin ayrılması için iyon değiştirici bir ortam sunar. Sulu çözeltiler içine kaplanmış, çoklu duvar karbon nanotüpleri karbon bloklardan daha iyi uçucu organik bileşenlerin sorbantlarıdır. Hibrit organik-inorganik nanosorbantlar, sodyum dodesil sülfat (SDS)

alüminyum-magnezyum katman çift hidroksitlere (LDHs) dahil olarak sentezlenmektedir (Çalık vd., 2015).

**Redoks Aktif Nanopartiküller ve Nanokatalizörler:** Ultraviyole ışık varlığında TiO<sub>2</sub> nanopartiküllerin eklenmesidir. TiO<sub>2</sub> sulu çözeltilerde UV ışık altında Pt(II), Cr(VI) ve Ag(I) gibi toksik metal iyonları azaltır, benzen, klorlu alkanlar, furan, poli klorlanmış bifeniller (PCBs), dioksinler vb gibi organik bileşenlerin bozunmasını sağlar (Çalık vd., 2015).

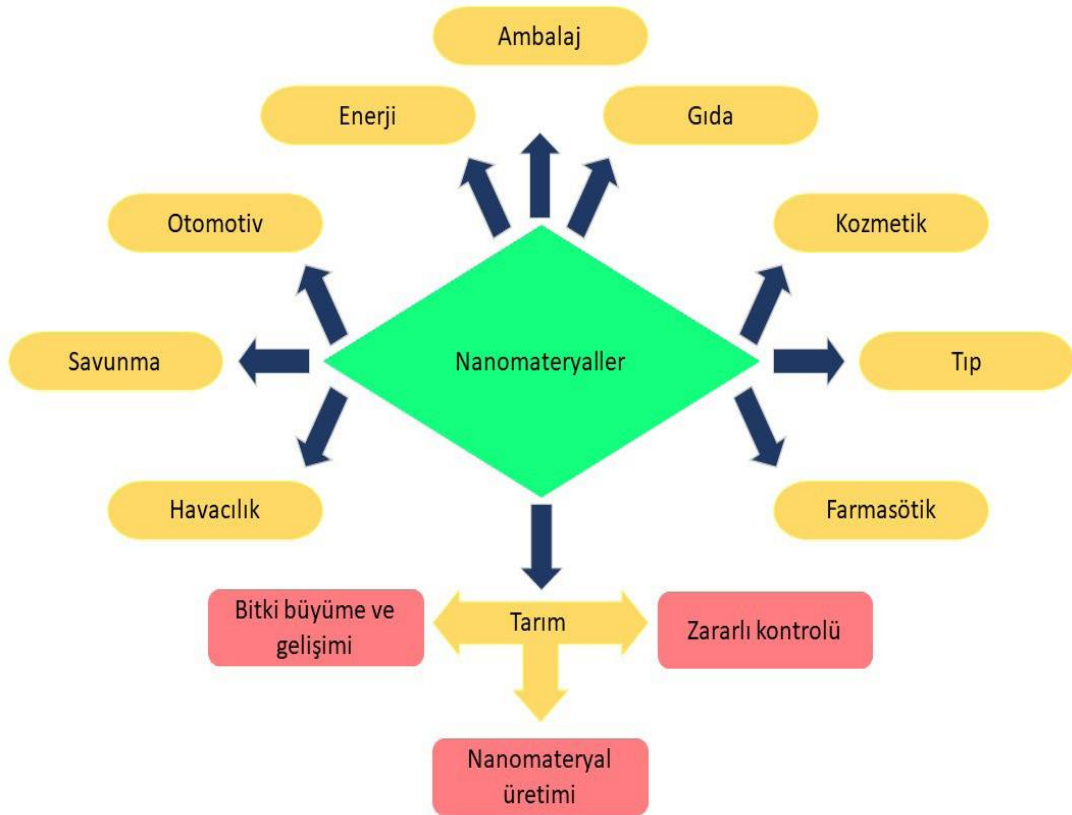
**Reaktif Membranlar:** Su arıtma ve tuzdan arındırma için kullanılır. Radyal olarak karbon nanotüp duvarlarına bağlı delikli silindirler içeren karbon nanotüp filtreler üretim için geliştirilmiştir. Bu filtreler otoklav ve ultrasonik sistemler aracılığıyla temizlenebilirler. Bimetalik PtO/ FeO nanopartiküllerin selüloz asetat filmlerle birleşmesi ile reaktif membranlar hazırlanmaktadır (Çalık vd., 2015).

**Biyoaktif Nanopartiküller:** Su arıtmada, oksidant patojenlerin dezenfektanında kullanılmaktadır. Dezenfektan mekanizmaları gibi, su bazlı patojenlerin gelişim inhibisyonu içinde kullanılır. MgO nanopartiküller bakteri sporları ve E.coli gibi bakterilere karşı çok etkili biyositlerdir. Gümüş ve Ag(I) bileşenleri çeşitli biyomedikal uygulamalar ve ürünlerde antibiyotik bileşenler olarak kullanılmaktadır. Escherichia coli' ye karşı Ag nanopartikülleri etkili biyositlerdir (Çalık vd., 2015).

**Ultrafiltrasyon Geliştirici Dendrimerler:** Radyoaktif çekirdekler, toksik metal iyonlar, virüsler ve bakteriler, organik ve inorganik çözücüler aracılığıyla dentritik polimerlerin keşiflerinde ve kontamine su arıtım sistemlerinde kullanılır. Su arıtmada, dendrik polimerler fonksiyonel materyaller olarak kullanılır. Bu çeşit nanopartiküller, yeniden değerlendirilebilir ve inorganik anyonlar için yüksek kapasiteli suda çözünen ligandlar, radyoaktif çekirdekler ve toksik metal iyonlar olarak kullanılabilir. Dörtlü amonyum kloritler ve Ag(I) gibi antimikrobiyal ajanlar için dentritik polimerler dağıtım aracı olarak kullanılabilirler. Ultrafiltrasyon geliştirici dendrimer, metal iyonlarını sulu çözeltilerle iyileştirmede kullanılır (Çalık vd., 2015).

#### 2.4.1. Nano materyallerin kullanım alanları

Nanomateryaller genel olarak yapı taşlarına göre, karbon-bazlı (organik), metal ve metal oksit-bazlı (anorganik) veya kompozit (hibrit) materyaller şeklinde sınıflandırılmaktadırlar. Karbon-bazlı nanomateryaller genellikle karbondan oluşan, fullerenler ve karbon nanotüpler gibi küre, elipsoid veya tüp şeklinde bulunabilen nanomateryallerdir. Metal ve metal oksit-bazlı nanomateryaller, birkaç nanometre boyutundaki gümüş, altın, çinko oksit, demir oksit ve kuantum noktalar gibi materyalleri kapsamaktadırlar. Birden fazla bileşenden oluşan kompozit nanomateryaller ise yaygın olarak nanokompozit olarak isimlendirilmektedir. Bu nanomateryaller organik-organik, organik-anorganik veya anorganik-anorganik bağlantılar ile oluşabilmektedirler (Küçükçobanoğlu ve Yıldız Aktaş, 2018).



**Şekil 2.6.** Nano-materyallerin kullanım alanları (Küçükçobanoğlu ve Yıldız Aktaş, 2018)

Günümüzde, nanomateryallerin öneminin giderek artması ve artan hammadde ihtiyacı nanokompozit üretiminde kullanılacak yeni materyaller için arayışa neden olmuştur. Bunun sonucunda, sentetik materyallere alternatif olarak organizmalarda bulunan, yağlar, proteinler ve karbohidratlar gibi doğal organik maddeler kullanılmaya

başlanmıştır. Miselle ve lipozomlar gibi (Fosfo-) lipit bazlı nanomateriyaller yüksek çözünürlük aralığı (hidrofilik veya lipofilik) gibi değiştirilebilen özellikleri sayesinde en çok uygulanan nanomateriyaller arasında yer almaktadırlar. Protein bazlı nanomateriyaller ise genellikle misel benzeri, kendiliğinden oluşma özelliği olan moleküller aracılığı ile sentezlenirler. Polissakkaritler; bitkilerin (pektin, zamk gibi), hayvanların (kitosan, kondroitin sülfat gibi), alglerin (alginat) ve mikroorganizmaların (dekstran) yapısında doğal olarak bulunan bileşiklerdir. Organizmalar aracılığı ile elde edilen bu doğal organik materyaller, nanoboyuta indirgenerek nanokompozit yapılarında takviye elemanı veya matris olarak görev alabilirler. Bu şekilde elde edilen nanokompozitler ile ilgili en dikkat çekici özellik, sürdürülebilir ve tamamen bozunur olmalarıdır. Kullanım ömürleri tükendiğinde doğada kolaylıkla dağılmakta veya bileşenlerine ayrılmaktadırlar.

Nişasta, lignin, selüloz, asetat, polilaktik asit, polihidroksialkanoat, polihidroksibütirat gibi doğal kaynaklardan elde edilen polimerler bozunur olarak sınıflandırılabilir. Bu nanokompozitler, üretim hızını arttırmakta ve çevresel uyumlu geri dönüşüm sağlamaktadır. Çevresel kaygıların artması ve petrokimyasal kaynakların azalması gibi nedenlerle, bitkisel hammaddelerden yenilenebilir polimer materyallerin geliştirilmesi materyal bilimi için önemli bir atılım olmuştur. Bitkisel kaynaklı nanokompozit üretiminde kullanılan doğal lifler yaygın olarak selüloz bileşenli nanokompozitlerin ya da selüloz nanokristallerin elde edilmesinde kullanılmaktadır.

Organik bir bileşik olan selüloz, bitkilerde hücre çeperinin yapısal bileşenidir. Selüloz gibi doğal polisakkaritlerin fiziksel, kimyasal ve fonksiyonel özellikleri nedeniyle çok yönlü polimerler olduğu düşünülmektedir. Genel olarak kağıt yapımında kullanılmasına karşın, şu anda selülozik kütleden asit hidrolizi ile biyo-dizel üretimi için ilgi çekici bir kaynak konumuna gelmiştir. Selüloz nanolifleri, yüksek derecede kristal yapıları ve sentetik nanoliflerden farklı boyutları sayesinde nanoteknoloji ile ilgilenen araştırmacıların dikkatini çekmektedir.

Araştırmacılar, selüloz nanoliflerin birçok alanda şeffaf ve aşırı güçlü filmler olarak kullanım olanaklarını araştırmaktadırlar. Selülozik nanoliflerin nanokompozitlerde takviye olarak kullanılmaya başlaması yaklaşık 20 yıl öncesine dayanmaktadır. Literatürde nanoliflerin, nanokristal flamanlar, nanokristaller hatta monokristaller

olmak üzere farklı tanımları mevcuttur. Bu kristalitler, nanoölçüdeki boyutlarına rağmen mikrolifler, mikrokristaller veya mikrokristalitler olarak da isimlendirilmektedir. Bu nanolifler, kaplama bileşenleri ve optik filmlerin yapımında kullanılmaktadır. Ayrıca, başta biyomedikal, kozmetik, gıda ve farmasötik endüstrileri olmak üzere değişik alanlarda kullanımları da araştırma konusudur. Selüloz ve türevleri, alginat, pektin, nişasta, pullulan gibi çeşitli polisakaritler ambalaj filmleri yapımı için aday nanokompozit kaynakları olarak test edilmektedir. Bitkisel kaynaklı nanokompozitler, yeni nesil materyal, ürün ve proseslerin gelişiminde önemli bir rol oynamaktadır. Bu materyaller, halen kullanılmakta olan petrol bazlı hammaddeler tarafından domine edilen ürün pazarına, sürdürülebilir eko-verimli ürünler olarak dahil olmuştur. Gelecek yıllarda bu materyallerin petrol bazlı ürünlerin yerini almaları beklenmektedir. Bu nanokompozitlerin endüstriyel kullanımının artması, çeşitli tarımsal uygulamalarda kullanılmasının önünü açmıştır. Bitkiler için toksik etkisi olabilen katkı maddelerinin uygulanma miktarını azaltmak için bitkisel kaynaklı nanokompozitler kullanılabilir. Ayrıca, bu nanomateryaller, sera gazı emisyonlarının, karbondioksit, nitrik oksit ve metan gibi partiküllerin salınımını azaltmak için de kilit bir role sahiptir (Küçükçobanoğlu ve Yıldız Aktaş, 2018).

## BÖLÜM III

### MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Malzemeler, reaktifler

MWCNT,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{SnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  moleküller nanopartikül sentezinde ana ürün olarak değerlendirildi. Etanol, metanol ve Bütanol kimyasallar ise boyar madde bozunmasında etkisi araştırıldı. Sentezlenen nanokompozitin boyar madde bozunması etkisini araştırmak için Metilen mavisi tercih edildi. Kullanılan tüm kimyasallar sigma aldrich şirketinde temin edildi. Kullanılan malzemeler analitik sınıftadır ve herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan doğrudan kullanılmıştır. Tüm cam eşyalar damıtılmış su ve etanol ile temizlenerek kullanıldı.

#### 3.2. MWCNTs-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'ün Hazırlanması

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikülleri, alkali çözelti içinde birlikte çöktürülerek MWCNT'lerin yüzeyinde biriktirildi. Detaylı olarak, 140 mL deiyonize suda 2,35 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve 1,18 g  $\text{FeCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  çözüldü. Daha sonra MWCNT'ler, 10 dakika süreyle ultrasonikasyona tabi tutulup süspansiyona eklendi. Ve nitrojen atmosferi altında 80 ° C'de tutuldu. Daha sonra, pH 9 oluncaya kadar %25 amonyum hidroksit eklendi ve 30 dakika mekanik karıştırıcıyla karıştırıldı. Elde edilen MWCNTs-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> harici bir miktarla ayrıldı, nötr pH'a kadar deiyonize su ile durulandı ve 60° C'de 12 saat kurutuldu.

#### 3.3. SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNT Nanokatalizör'ünün Hazırlanması

MWCNTs-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve 0.77 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  karışımı 40 mL su içinde 10 dakika ultrasonike edildi. Daha sonra 20 mL 0.13 mol L<sup>-1</sup>  $\text{KMnO}_4$  damla damla ilave edildi ve sentez boyunca mekanik karıştırmaya tabi tutuldu. Karışım yavaş yavaş koyu kahverengiye döndü ve 30 dakika 80 ° C'de tutuldu. Süspansiyon süzülerek deiyonize suyla birkaç kez yıkandı ve 60 ° C'de 12 saat kurutuldu.

### 3.4. Karakterizasyon

Sentezlenen SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNT nanokatalizörü hidrotermal metod kullanılarak sentezlendi. Katalizör Karakterizasyonu TEM, XRD ve XPS cihazlar kullanılarak karakterize edildi. TEM ve XRD analizleri Eskişehir Osman gazi Üniversitesi Araştırma Uygulama Merkezinde (ARUM)'de yapıldı. XPS analizler ise 9 Eylül Üniverstesi bünyesine bağlı Araştırma Uygulama Merkezinde gerçekleştirildi. SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNTnanokatalizörlerinin ortalama partikül boyutu TEM cihaz markası kullanılarak test edildi. Nanopartikülün kristal yapısı XRD (40 kV, 40 kV ve k = 1.54056'daki parametreler) analiz cihazı ile incelenmiştir. Nanopartiküllerin XPS analizleri 1253.6 eV ve 10 mA ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi altında gerçekleştirildi. Spektral dalgaların 200-800 nm aralığındaki değişimleri UV-Vis cihazı ile test edildi.

### 3.5. Sonokatalitik Aktivite Etkisinin Araştırılması

Sonokatalitik proses, toksik ve kalıcı özellikteki organik maddeleri hiçbir ayırım yapmadan zararsız son ürünlere dönüştürebilmektedir. Seçici olmayan ve çok hızlı şekilde sulu ortamındaki organik kirliliği okside eden •OH gibi reaktif türler üretilerek geniş bir şekilde uygulanabilmektedir. Yüksek enerjili ses dalgaları bir sıvı içinden geçtikleri zaman baloncuk veya kavitasyon oluştururlar. Ultrases işlemi, sıvı ortamda hava kabarcıklarının üretimi ile sonuçlanan mekanik etkidir. Kısaca kavitasyon, ses dalgalarının ürettiği kabarcıkların, çok büyük miktarlarda enerji açığa çıkararak oluşması, büyümesi ve çökmesidir. Bu esnada ise oluşan reaktifler radikal zincir reaksiyonlarını başlatmaktadır. Sonokatalitik proseste üretilen bu reaksiyonları sonokatalitik aktivitesinin belirlenmesi son derece önemlidir. Nanokatalizörün metilen mavi boyanın bozunması üzerinde sonokatalitik aktivite etkisini aşağıda belirtilen adımlar takip edilerek araştırıldı.

İlk olarak SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNT nanokatalizörlerinin varlığında MB bozunması üzerindeki sonokatalitik etki, 37-60 kHz ultrasonik frekans aralığında bir ultrasonik banyo işlemi makinesi kullanılarak araştırıldı. Sonokatalitik aktivitenin belirlenmesi 250 mL cam şişede 100 mL MB sulu çözeltiye belirtilen şartlarda eklenerek analizler yapılmıştır. Analiz çalışmaları yapılmadan önce nanokatalizör ile MB arasındaki adsorpsiyon-desorpsiyon dengesine ulaşmak için karanlıkta 30 dakika karıştırıcı ile çalkalanmış ve ardından ultrasonik ışınlama ile ana parametre analizi yapılmıştır.

Sonokatalitik ışınlanmış deneyde belirli aralıklarla 5 mL numune alınarak 8000 rpm'de 7 dakika santrifüj edildi. Daha sonra, 664 nm dalga boyunda MB bozunma konsantrasyonuna karşı absorbans değişim değerleri UV-ViS cihazı kullanılarak hesaplandı. SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNTnanokatalizör varlığında MB boya bozunması üzerindeki sonokatalitik aktivitesi aşağıdaki denklemde kullanılarak test edildi (Barhon vd., 2011).

$$\%A = \frac{(C_0 - C_t) \cdot 100}{C_0} \quad (1)$$

Bu denklemde, başlangıç derişim zamanı C<sub>0</sub> ile ifade edilir ve herhangi bir zaman sırasıyla C<sub>t</sub> (mg.L<sup>-1</sup>) ile ifade edilir. C<sub>e</sub> ifadesi, denge anında adsorpsiyon konsantrasyonunu gösterir. V (L) çözelti hacmini belirtir ve adsorbe MB miktarı m(g) ile gösterilir. A, yüzde giderme değerini temsil eder.

## BÖLÜM IV

### ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

#### 4.1. SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNT 'nin Karakterizasyon Çalışmaları

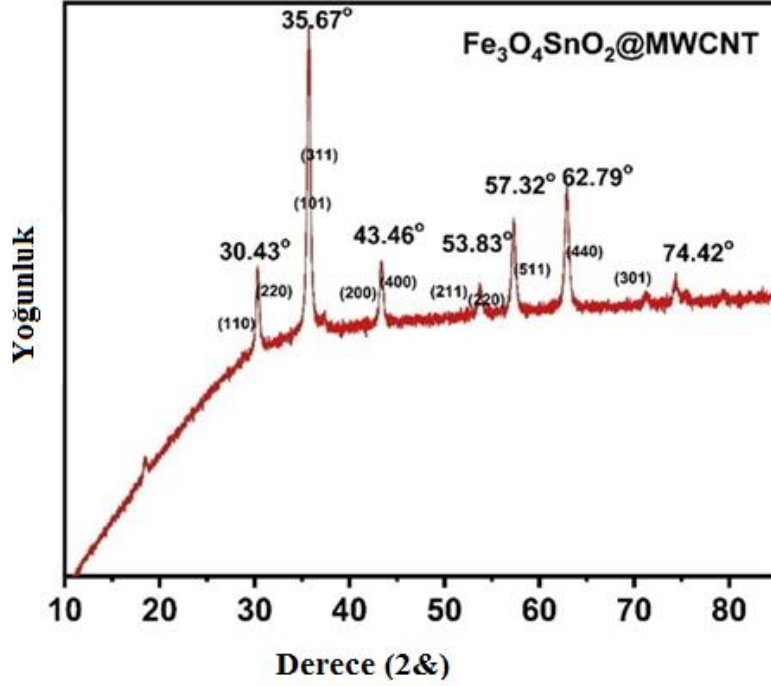
Hazırlanan Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>SnO<sub>2</sub>@MWCNT malzemenin morfolojik, kimyasal ve yüzey özelliklerini ortaya çıkarmak için XRD, Raman ve TEM karakterizasyon metotları kullanıldı. XRD, Raman ve TEM analizleri Eskişehir Merkezi Araştırma Merkezinde yaptırıldı.

##### 4.1.1. X Işınları Kırınım Tekniği

Elde edilen malzemenin morfolojik özelliklerini ortaya çıkarmak için çokça kullanılan bir tekniktir. Bu analiz metodu ile malzemeye ait kristal boyutu, kafes aralığı ve malzeme içeriğine göre saçak aralıkları tespit edilmeye çalışılmaktadır. Burada malzeme için elde edilen pikler daha önceki literatürde bulunan benzer malzemeler ile kıyaslama yapılarak malzeme tanımlanmaya çalışılmaktadır. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>SnO<sub>2</sub>@MWCNT nanokatalizörüne ait XRD analizleri şekil 4.1.'de verilmiştir. Burada görülen (511), (440), (311), (220), (400) kırınım düzlemleri Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>e aittir (Leostean, vd., 2018).  $2\theta = 30.43^\circ, 35.67^\circ, 43.46^\circ, 53.83^\circ, 57.32^\circ, 62.79^\circ$  ve  $74.42^\circ$  pikleri literatürde Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>SnO<sub>2</sub> malzemeleri için bulunan değerler oldukça yakındır. Buradaki değerlerin literatürdeki değerlere yakın olması ve çok az farklı çıkması elde edilen malzemenin eklenmiş komponentlere bağlı olarak farklılaştığını göstermektedir. Detaylı bilgi Qureshi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda bulunabilir (Qureshi vd. 2021). Malzemenin sahip olduğu kristal boyut Sherrer denklemi ve şekil 4.1.'de verilen XRD dataları kullanılarak 21.75 nm olarak hesaplanmıştır. Sentezlenen nanokatalizörlerin Kristal boyutu boyar madde bozunmasında etkili bir faktördür. Literatör çalışmalarda genel olarak 10- 60nm boyut aralığında sentezlenen katalizörler boyar madde bozunmasında etkili olduğu kabul edilir (Tong vd., 2020). Sherrer denklemi aşağıda verilmiştir.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

Burada; D kristal boyutu (nm), k Sherrer sabiti (0.9),  $\lambda$  (0.15406) standart x ışınları dalga boyu,  $\beta$  radian datalarından olarak XRD FWHM değerler,  $\theta$  peak radian değerleridir.

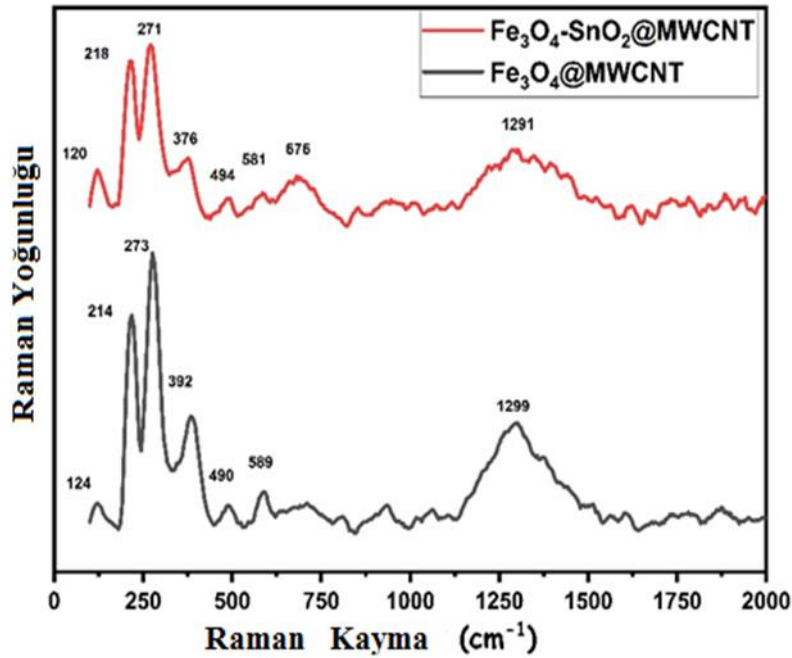


Şekil 4.1. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>SnO<sub>2</sub>@MWCNT nanokatalizörüne ait XRD analizleri

#### 4.1.2. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>SnO<sub>2</sub>@MWCNT Malzemesine ait Raman analizleri

Raman analiz metodu ile monokromatik ışınları kullanılarak elastik olmayan saçılmalar ile madde yapısı incelenir. Burada madde atomlarındaki titreşimler incelenerek madde özellikleri ortaya çıkarılmaya çalışılmaktadır. Monokromik ışınların madde molekülleri, atomları ve bağlarındaki etkileşimler sonucu saçılır ve madde bilgisi elde edilir. Madde ile etkileşen monokromik ışık farklı frekanslarda saçılıma uğrar. Bu farklı saçılmalar literatürdeki bezer çalışmalar ile kıyaslanarak Raman frekansı tespit edilmeye çalışılır. Raman spektrom grafiği saçılan ışın şiddete karşı dalga boyu grafiği ile çizilir. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>SnO<sub>2</sub>@MWCNT nanokatalizör ait raman

analizleri şekil 4.2.'de verilmiştir. 200-2000  $\text{cm}^{-1}$  dalga boylarında raman analizleri alınmıştır. Daha önceki çalışmalarda  $1350 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1580 \text{ cm}^{-1}$  D ve G bantları için karakteristik dalga pikleri olduğu belirtilmiştir. (Sang vd., 2019). Raman analizlerinde  $1580 \text{ cm}^{-1}$  D bandına ait pik neredeyse kaybolmuştur. 1291 ve 1299 bantları kovalent olmayan demir-kalay metelerinden kaynaklanan bağların oluştuğunu göstermektedir. Malzemeye eklenen  $\text{SnO}_2$  ile piklerde oluşan farklılıklar MWCNT ile Fe ve Sn ye ait katyonik etkileşimlerin olduğunu göstermektedir.



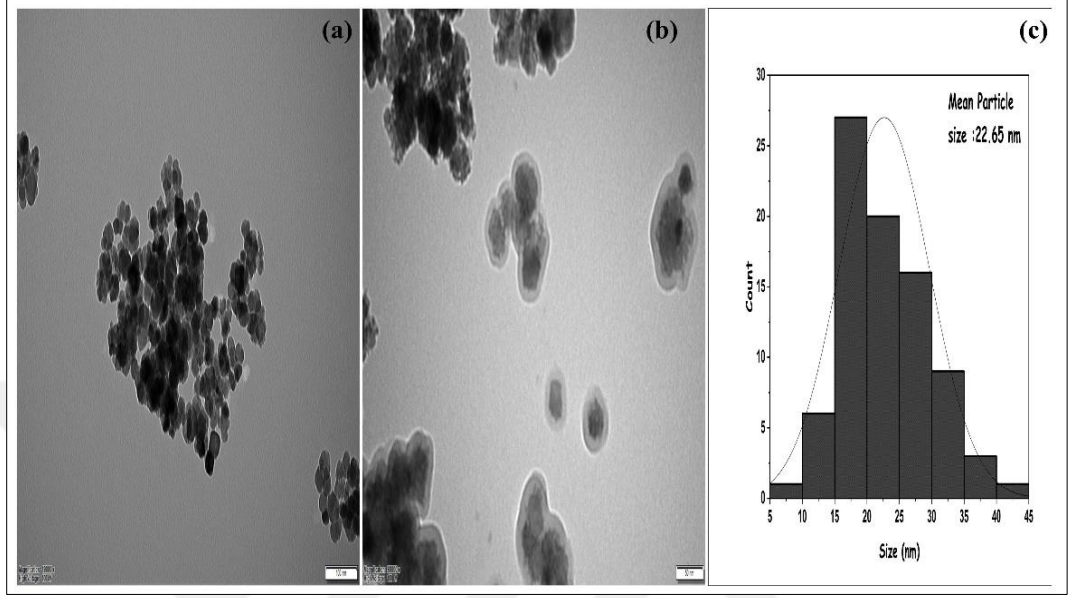
**Şekil 4.2.**  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{SnO}_2\text{@MWCNT}$  ve  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@MWCNT}$  nano malzemelerine ait Raman analiz sonuçları

#### 4.1.3. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{SnO}_2\text{@MWCNT}$ malzemesine ait TEM analizleri

Malzemeye ait içerik bilgisi, morfolojik yapısı ve parçacık boyutu hesaplanmasının yapılması için TEM analizleri yapıldı. Hazırlanan numuneye ait TEM analizlerinde Fe ve Se oksitlerinin MWCNT yüzeyine dağıldıkları ve küre benzeri nano yapılar oluşturdukları görülmektedir.

TEM analizleri ve imagej paket programı kullanılarak  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{SnO}_2\text{@MWCNT}$  malzemesine ait ortalama partikül büyüklükleri hesaplandı ve ortalama partikül büyüklüğünü gösterir partikül histogram grafiği çizildi.  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{SnO}_2\text{@MWCNT}$  nanokatalizör ait TEM analizleri şekil 4.3.'de verilmiştir. TEM analizlerinde görüldüğü gibi oluşan yapının çoğunlukla küresel yapıdaki parçacıklardan

oluşmaktadır. Bu analizlerden elde edilen görüntüler İmagej programı kullanılarak yaklaşık 86 tane küresel partikülleri sayılarak ve çapları ölçülerek origine programından 22.65 nm olarak hesaplandı. Bu değer kristallik boyuta çok yakın olduğu görülmektedir.

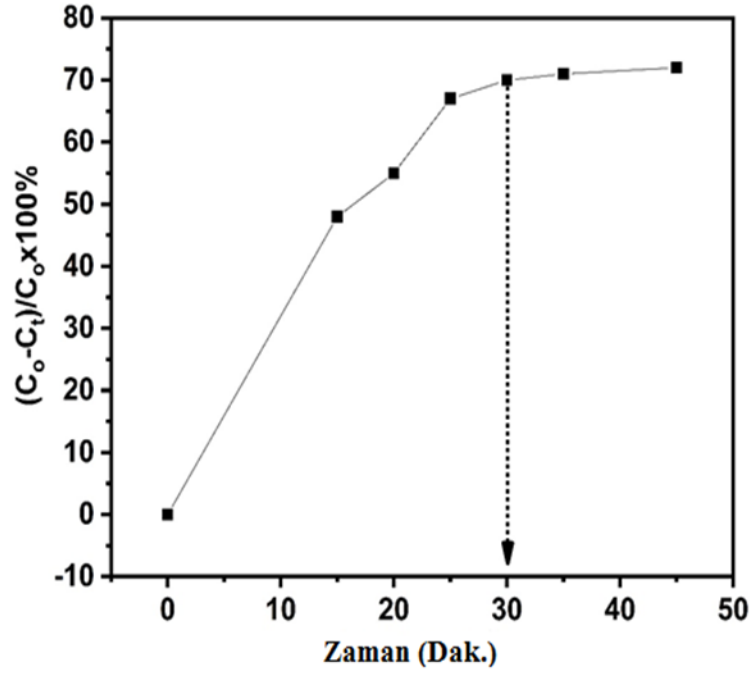


**Şekil 4.3.** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>SnO<sub>2</sub>@MWCNT nanomalzemelerine ait TEM analizleri

: 100 nm (a), 50 nm (b) ve ortalama partikül büyüklüğünü gösterir histogram

#### 4.2. SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNT Nanopartiküllerinin Ön Adsorpsiyon Süresinin Etkisi

Adsorpsiyon fonksiyonunun katalitik ultrasonik proses altında etkilerini belirlemek için ön adsorpsiyon analiz çalışmaları yapıldı. Şekil 4.4.'de gösterildiği gibi, farklı ön adsorpsiyon süreleri, bozulma verimliliği üzerindeki etkisini test etmek için ultrasonik ışınlamaya maruz bırakıldı. Ön adsorpsiyon deneyleri 10-45 dakika süre aralığında test edildi. Ultrasonik ışınlamanın ilk 15 dakikası, SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNT nanokatalizörün 10, 15, 20, 25, 30 ve 45 dakika olmak üzere farklı zaman aralığında bozunma verimi sırasıyla % 50.4, % 56.8, % 59, % 65.2% 66 olarak elde edildi. Bu verilerin, MB'nin sonokatalitik bozunmasının doğrudan ön adsorpsiyon süresi ile ilişkili olduğunu gösterdiği söylenebilir. Ön adsorpsiyon çalışması, MB'nin 10-45 dakika aralığında boyar madde bozunmasının arttığı tespit edildi. Ancak 30 dakika adsorpsiyon-desorpsiyon dengesine ulaşması için yeterli olduğu belirlendi.

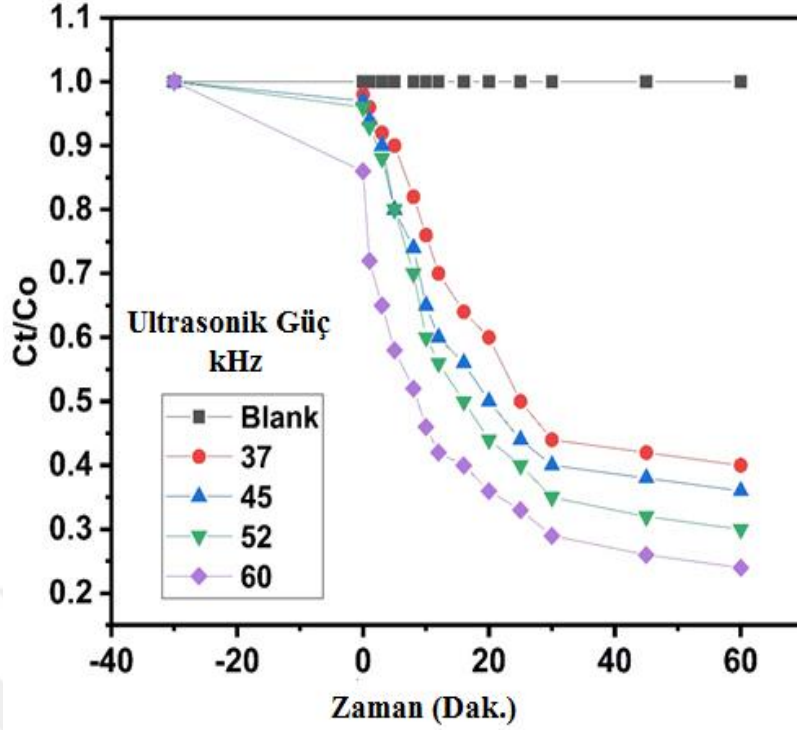


Şekil 4.4. Ön adsorpsiyon süresinin etkisi

([MB] = 33 mg / L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 10 mmol / L, [T] = 303 K, [SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNT] = 12 mg ve [f]: 60 kHz)

#### 4.3. Ultrasonik Frekans Parametresinin MB'nin Bozunması Üzerindeki Etkisi

Şekil 4.5.'de verilerden görülebileceği gibi, sabit parametre koşullar altında farklı 60 dakika süre içinde 37, 45, 52 ve 60 kHz olarak belirlenen farklı ultrasonik frekans parametrelerinin MB'nin sonokatalitik bozunması üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Elde edilen veriler gösterdi ki, MB'nin en yüksek bozunma verimlilik değeri 60 kHz ultrasonik frekansta tespit edildi. Bu durumu iki farklı sebeple açıklanabilir. İlk olarak, yüksek frekanslı ultrason, difüzyon kütle transfer artışına bağlı olarak MB'nin sonokatalitik bozunmasına önemli derecede artırdığı söylenebilir. İkinci bir sebep olarak, yüksek frekans koşullarında üretilen yüksek basınç ve sıcaklıklar, dar enerji bandından dolayı elektron deliği çiftlerinin oluşması için yeterli olduğu olmasının bir sonucu olabilir.

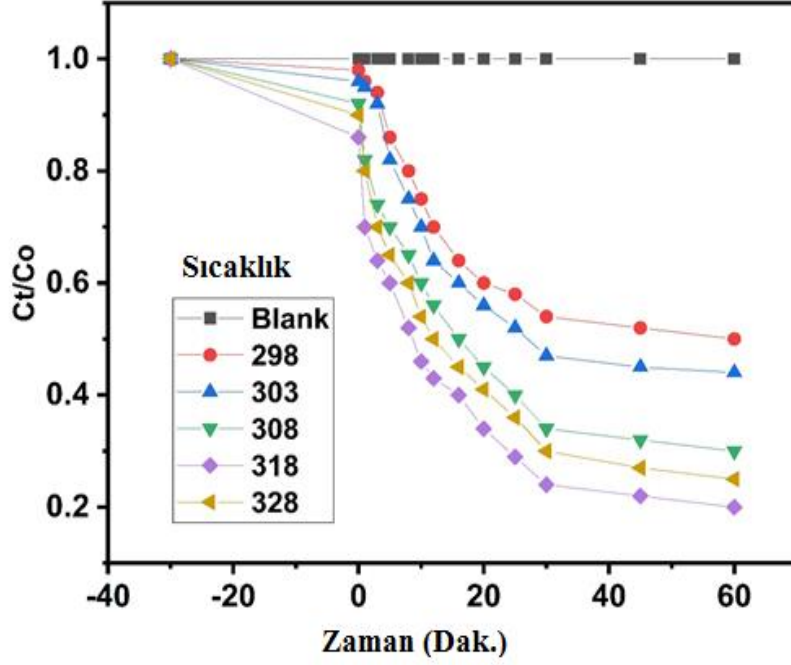


Şekil 4.5. Ultrasonik frekans parametresinin etkisi

(Deneysel koşullar: [MB] = 33 mg / L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 10 mmol / L, [T] = 303 K, [SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNT]=: 12 mg ve [pH]: 7.)

#### 4.4. Sıcaklık Parametresinin MB'nin Bozunması Üzerindeki Etkisi

Sıcaklık, ultrasonik işlemlerle MB'nin sonokatalitik bozunmasında çok önemli bir sinerjik faktördür. Şekil 4.6.'da ki verilerde gösterildiği gibi, belirlenen sabit koşullar varlığında MB'nin farklı sıcaklıklarda sonokatalitik bozunma üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Elde edilen veriler, MB'nin sonokatalitik bozunma aktivitesinin 318 K'da maksimum olarak belirlendiğini gösterdi ve MB'nin yüzde bozunma verimliliği yaklaşık % 94'e ulaşmıştır. Şekil 4.6.'da ki verilerden gösterildiği gibi, sabit birinci parametre koşullarının varlığında MB'nin 318 K'da sonokatalitik etkileşimi ile MB'nin yüzde bozunma verimine yaklaşık % 80'te ulaşıldı. Daha önceki bazı çalışmalarda sonokatalitik yöntemle benzer verilerin elde edilmesinin mümkün olduğu görülmüştür. Bu MB'deki sonokatalitik bozunmadaki artış, delik-elektron rekombinasyonunun gecikme faktörleri ile ifade edilebilir (Wang vd., 2019)

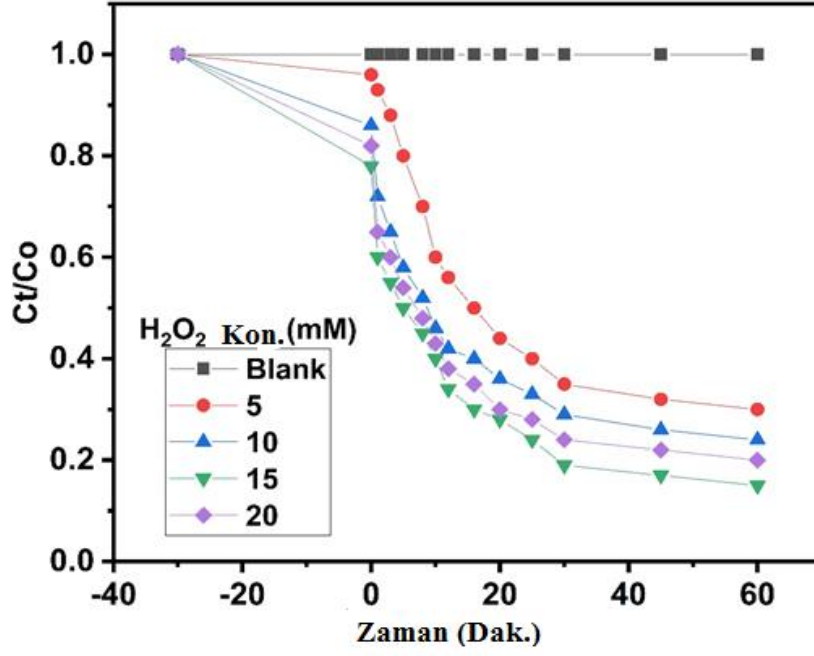


**Şekil 4.6.** Sıcaklık parametresinin MB nin bozunması üzerindeki etkisi ([MB] = 33 mg / L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 10 mmol / L, [pH] = 7, [SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNT]=: 12 mg ve [f]: 60 kHz.)

#### 4.5. Başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Konsantrasyonunun MB'nin Bozunması Üzerindeki Etkisi

Bu çalışmada, başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun MB uzaklaştırma verimliliği üzerindeki etkisi analiz edilmiştir. 12 mg L<sup>-1</sup>, SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNT, 33 mg L<sup>-1</sup> MB varlığında sulu çözelti pH 7'te ve 60 dakikalık reaksiyon süresinde deneyler gerçekleştirildi. Şekil 4.7.'de gösterildiği gibi, MB uzaklaştırmanın verimliliğinin, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin 15 mM konsantrasyonuna kadar kademeli olarak arttığını ve bunun da % OH artışıyla sonuçlandığını göstermektedir. Daha yüksek H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu, daha düşük temizleme verimine neden olur. Deneysel sonuçlardan da anlaşılacağı gibi, ek H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNT nanokompozitler yüzeyi, sonokatalitik heterojen işleme sırasında MB uzaklaştırma verimini engellemiştir. Fazla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, % OH radikal süpürme etkisini uyarabilir (Wu vd. 2016). ve oksidasyon için gerekli radikalleri azaltabilir (Eşitlik (2) ve (3)) (Bae vd., 2013; Xu ve Wang, 2012).



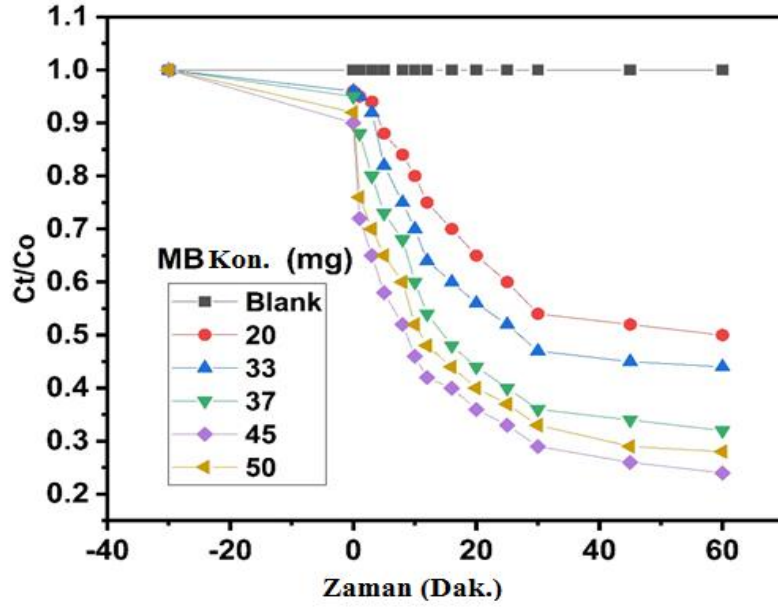


**Şekil 4.7.** Başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun MB' nin bozunması üzerindeki etkisi  
 ([MB] = 33 mg / L, [pH] = 7, [T] = 303 K, [SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNT] =: 12 mg ve [f]: 60 kHz.)

#### 4.6. MB Boya Konsantrasyonunun MB Bozunma Üzerindeki Etkisi

MB konsantrasyonunun etkisini incelemek için 12 mg L<sup>-1</sup>SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNTdozajı, 10mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunu ve pH 7 değerleri olarak sabit parametre koşullarda farklı başlangıç boya konsantrasyonları ile deneyler yapıldı (Şekil 4.8). MB konsantrasyonunu 20 den 45 mg L<sup>-1</sup>e yükselterek MB uzaklaştırmanın etkinliği arttığı ve 45 mg L<sup>-1</sup> miktarı üzerine çıktığında ise bozunma veriminde hafif bir düşüş elde edildi. Boya konsantrasyonu çok yüksek olduğunda, katalizör yüzeyindeki artan boya molekülleri adsorpsiyonu, katalizör partiküllerinin akustik kavitasyon tarafından geliştirilen enerjiyi absorbe etmesini engellenmesiyle açıklanabilir (Khataee, vd. 2015). Bu şekilde, % OH radikallerinin oluşumu ve boya bozunma verimi düşürülür. Diğer yandan, boya molekülleri, % OH radikalleri ile reaksiyona girerek MB oksidasyonu sırasında üretilen ara maddelerle rekabet eder ve bu, bozunma verimliliğinin azaltılması gibi potansiyel nedenlerle de açıklayabilir (Khataee, vd.,2016). Ek olarak, yüksek boya konsantrasyonunda adsorbe edilmiş MB boya molekülleri, SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNTyüzeyindeki aktif alanları bloke ederek %

OH radikallerinin minimum gelişimine neden olabilir ve bu da daha düşük MB uzaklaştırma verimliliği ile sonuçlanır.

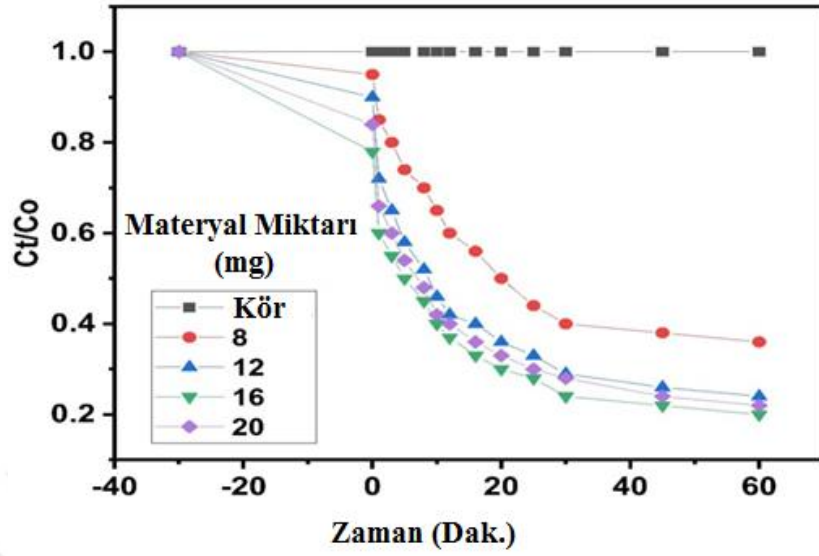


Şekil 4.8. MB boya konsantrasyonunun MB bozunma üzerindeki etkisi

([pH] = 7, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 10 mmol / L, [T] = 303 K, [SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNT] = 12 mg ve [f]: 60 kHz.)

#### 4.7. SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNT Dozajının Etkisinin MB Bozunma Üzerindeki Etkisi

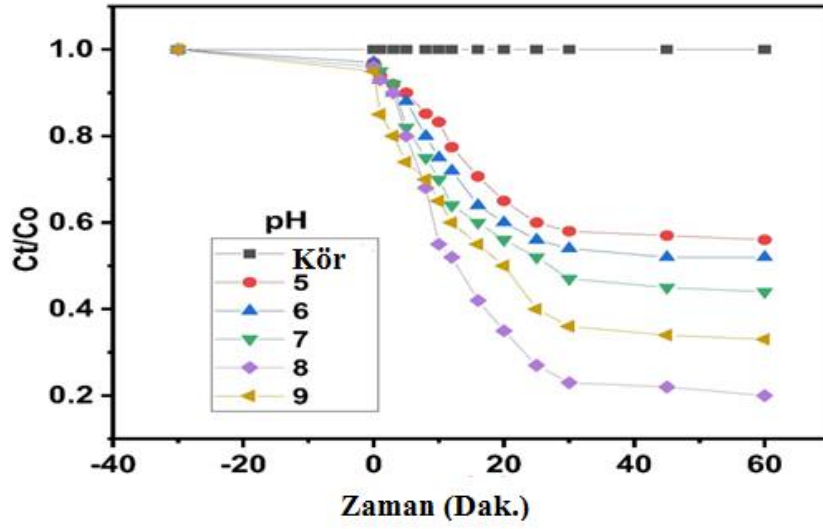
Katalizör dozajının MB bozunma üzerindeki sonokatalitik etkisi 60 dakika boyunca pH 7'de, 10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 303 K sıcaklık sabit koşullar altında test edildi. Şekil 4.9.'da gösterildiği gibi, SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNT dozajındaki artış, MB'nin uzaklaştırılmasını önemli ölçüde iyileştirdi. MB'nin uzaklaştırma etkinliği, SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNT dozajının 16 mg L<sup>-1</sup>'e yükseltilmesiyle artırılmıştır. Bu, SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNT dozajının miktarındaki artışla, daha fazla sayıda katalitik olarak aktive olan yerlerin mevcut olacağı ve dolayısıyla daha fazla reaktif radikallerin üretilebileceği şeklinde açıklanabilir. Bununla birlikte, SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNT miktarındaki daha büyük artış, MB giderme işleminin daha düşük verimliliğine yol açacaktır. Ek olarak, SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNT miktarı, % OH radikalleri üzerinde süpürücü bir etki yaratabilir ve bunun sonucunda sulu çözeltide MB bozunma etkinliğinde azalma olabilir. Dahası, ultrasonik dalgaların aşırı miktarda katı parçacıklar tarafından taranması, çözeltinin aynı miktarda ultrasonik enerji almasını engeller (Khataee, vd., 2016). Buna göre, SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNT'nun 16 mg L<sup>-1</sup> dozu, MB'nin uzaklaştırılması için en iyi miktar olarak belirlendi.



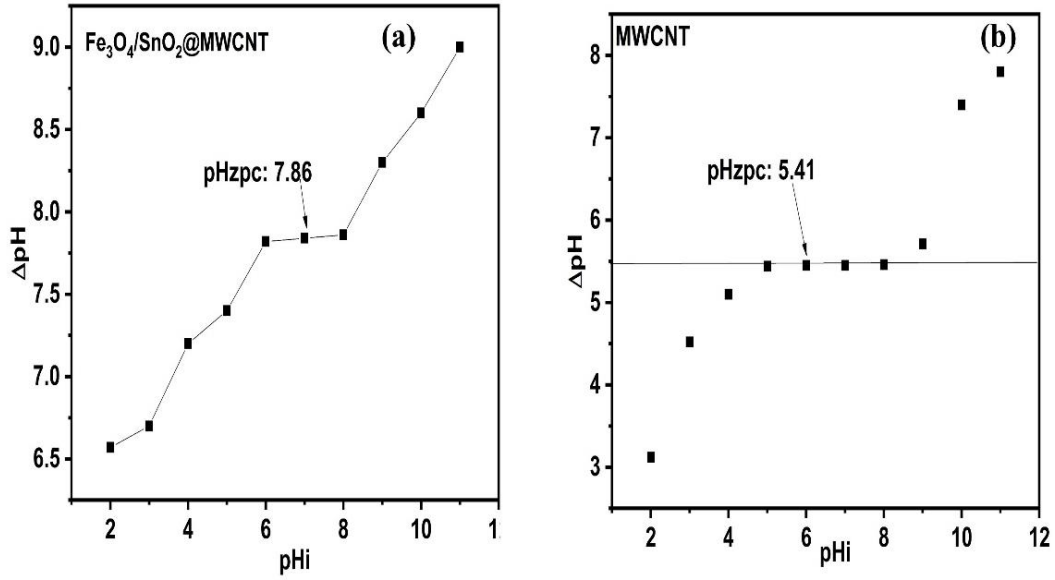
**Şekil 4. 9.** SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNT dozajının MB bozunma üzerindeki etkisi ([MB] = 33 mg / L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 10 mmol / L, [T] = 303 K, [pH]=: 7 ve [f]: 60 kHz.)

#### 4.8. pH Etkisinin MB Bozunma Üzerindeki Etkisi

pH, Fenton proseslerinin en önemli parametrelerinden birini oluşturur (Hou, vd.,2016). Şekil 4.10.'da gösterildiği gibi, pH etkisi 33 mg L<sup>-1</sup>MB, 12 mg L<sup>-1</sup>SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNT nanokompozit, 10mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 60 dakikalık reaksiyon süresi altında MB'nin bozunması üzerinde sonokatalitik etkisi test edildi. Daha yüksek çözelti pH'ında daha yüksek temizleme verimliliği elde edildi. Bu iki sebeple açıklanabilir: (i) Dikkate alınması gereken önemli bir faktör, sıfır yük noktası (pH<sub>zpc</sub>) ile açıklanan katalizör yüzey yüküdür. Yukarıda belirtilen yöntemle ölçülen manyetit SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNT'nin pH<sub>zpc</sub>'si 7.86 olarak bulundu (Şekil 4.11). PH<sub>zpc</sub>'den daha düşük çözelti pH'ıyla, katalizör yüzeyi protonlanır ve bundan daha yüksek bir çözelti pH'ı ile katalizörün yüzeyi protonsuzlaşır (Khataee vd., 2015). Bu nedenle, MB katyonik boya, bazik ortamda SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNT yüzeyine adsorbe edilebilir. (ii) Ayrıca şekil 4.10.'da belirtildiği gibi, çözültide salınan en yüksek demir konsantrasyonu pH 8' da elde edildi. Bu çözünmüş demir konsantrasyonu seviyesi ile, %OH radikallerinin artışı temelde heterojen sono-Fenton benzeri süreçten kaynaklanmaktadır. En yüksek MB bozunma verimi sadece başlangıç pH değeri 8 olarak elde edilmiştir.



**Şekil 4.10.** pH etkisinin MB bozunma üzerindeki etkisi  
 ([MB] = 33 mg / L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 10 mmol / L, [T] = 303 K, [SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNT]  
 =: 12 mg ve [f]: 60 kHz.)

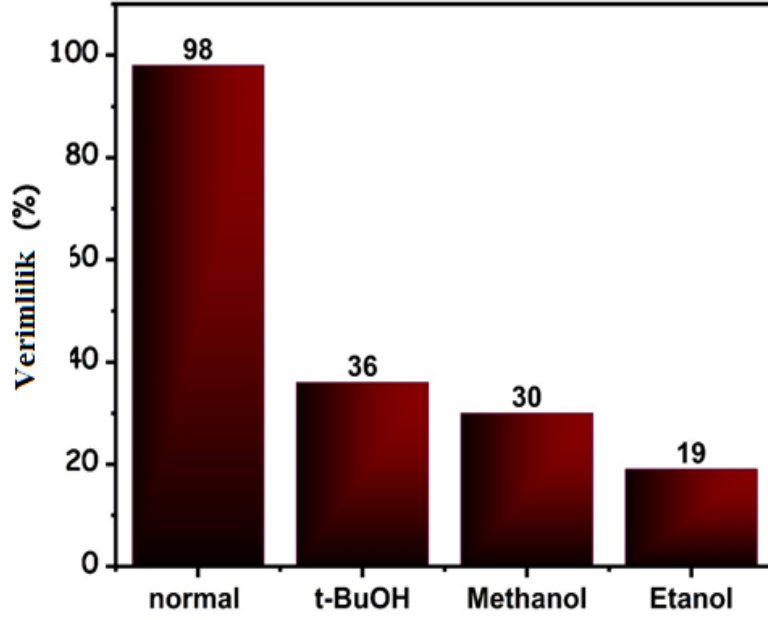


**Şekil 4.11.** İzo elektrik noktası grafiği

([MB] = 33 mg / L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 10 mmol / L, [T] = 303 K, [SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNT]=:  
 12 mg ve [f]: 60 kHz.)

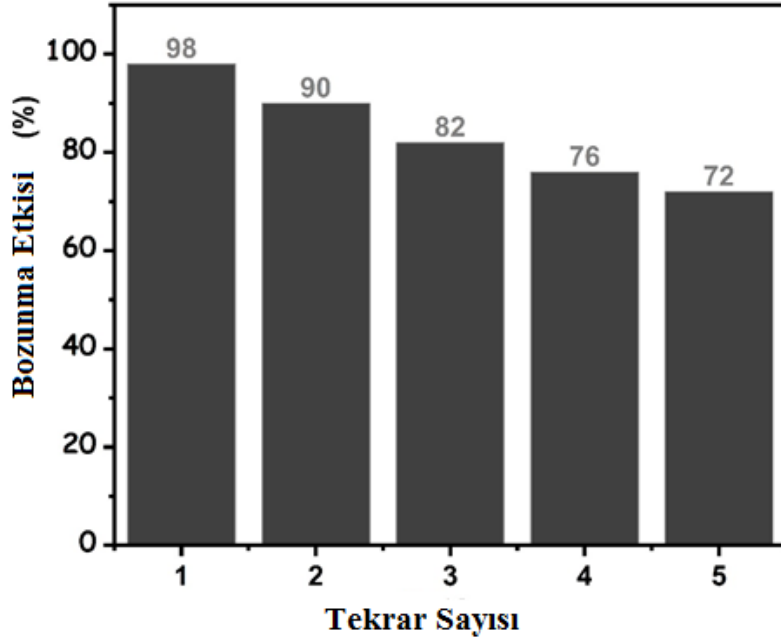
#### **4.9. Temizleyici Ajanların MB Bozunması ve SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNT'nin Yeniden Kullanılabilirliği Üzerindeki Etkisinin Analizi**

Heterojen sono-Fenton benzeri süreçler yoluyla MB bozunması üzerindeki etkiyi incelemek için t-BuOH, EtOH ve MeOH dahil olmak üzere çeşitli temizleyiciler süpürücü olarak kullanılmıştır. Şekil 4.12.'de, MB'nin bozunması ilişkili olarak SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNT'nin sonokatalitik aktivitesi üzerindeki farklı temizleyicilerin etkisini göstermektedir. 4 mL t-BuOH, EtOH ve MeOH ilavesi sırasıyla, MB uzaklaştırma verimliliğinde sırasıyla %98'den %36'e %19 ve %31'e büyük bir düşüş sağlamıştır. Sonuçlar, bu temizleyicilerin MB bozunması üzerinde dramatik bir etki yarattığını gösterdi. Pratik uygulama perspektifinden, önemli faktörlerden biri, katalizörlerin boya çıkarma işlemlerinde yeniden kullanılabilirliğidir (Khataee vd. 2016). SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNT nanokompozitlerinin stabilitesi, 60 dakikalık reaksiyon süresinde 12 mg L<sup>-1</sup> katalizör, 33 mg L<sup>-1</sup> MB, 10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve pH 8 varlığında beş ardışık çalışmada tekrar kullanılabilirliği incelenerek incelenmiştir. Nanokompozitler, miknatıstan geçen her çalışmadan sonra muamele edilmiş çözeltilerden ayrıldı ve daha sonra damıtılmış suyla durulandı, kurutuldu ve bir sonraki işlem için yeniden kullanıldı. Şekil 4.13.'de görülebileceği gibi, birinci ila beşinci numunelerin boya çıkarma verimliliği sırasıyla % 98, 90, 82, 76 ve 72 olarak elde edildi. Ek olarak, SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNT'nin sudan geri dönüşümü, atık su arıtımı sırasında daha fazla kirliliğin önlenmesi için endüstriyel uygulamalar için çok önemlidir.



**Şekil 4.12.** Temizleyici ajanların MB bozunması üzerindeki etkisi

([MB] = 33 mg / L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 10 mmol / L, [T] = 303 K, [SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNT]=: 12 mg ve [f]: 60 kHz.)



**Şekil 4. 13.** SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNT' nin yeniden kullanılabilirliği üzerindeki etkisi

([MB] = 33 mg / L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 12 mmol / L, [T] = 318 K, [SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNT]=: 12 mg ve [f]: 60 kHz.)

## BÖLÜM V

### SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada sentezlenen  $\text{SnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@MWCNT}$  nanokatalizör, bir dizi fizikokimyasal hidrotermal proses ile sentezlendi ve TEM, XRD ve XPS analitik teknikleri kullanılarak karakterize edildi.  $\text{SnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@MWCNT}$  nanokatalizör, ultrasonik ışınlamalar altında metilen mavisini bozunması üzerinde yüksek sonokatalitik aktivite gösterdi.  $\text{SnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@MWCNT}$  nanokatalizörünün sonokatalitik verimliliği, ultrasonik frekans, sıcaklık, katalizör miktarı ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonu, ve MB konsantrasyonu gibi değişken parametrelerle yakından ilişki vardır. Genel olarak, MB'nin  $\text{SnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@MWCNT}$  nanokatalizör ile sonokatalitik bozunması için en uygun deneysel koşullar, 60 kHz, 318 K,  $16 \text{ mg L}^{-1}$  katalizör dozajı ve  $45 \text{ mg L}^{-1}$  MB frekans olarak belirlenmiştir. MB'nin bozunma miktarının 60 dakika boyunca yaklaşık % 85'e ulaştığı tespit edildi. ultrasonik koşullar altında ve ayrıca OH • radikallerinin MB bozunmasında çok etkili olduğu bulundu. Sonokatalitik işlemlerde etanol, metanol ve t-BuOH gibi temizleme moleküllerinin eklenmesinin MB'nin bozunma veriminde oldukça etkili olduğu kanıtlanmıştır. Genel olarak, tüm bu bulgular,  $\text{SnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@MWCNT}$  nanokatalizör'ünün MB gibi çeşitli organik kirleticileri sulu ortamdan uzaklaştırmak için alternatif bir nanokatalizör olarak düşünülebileceğini ortaya koymuştur.

Bu katalizör, atışe dayanıklı organik kirletici maddelerin bozunmasında potansiyel bir uygulama sağlayabilir. Aynı zamanda sentezlenen nanopartikül biyosensör, hidrojen üretimi, elektrokimyasal uygulamalar gibi farklı alanlarda etkinliği araştırılması önemli olabileceği düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- Akar, M. 2016. Tekstilde Atık Su Arıtma Yöntemleri, Denge Kimya Teknik Bülten
- Akın, M., Akın, G. 2007. Suyun Önemi, Türkiye’de Su Potansiyeli, Su Havzaları ve Su Kirliliği, Ankara Üniversitesi Dil ve Tarih-Coğrafya Fakültesi Dergisi, 47(2): 105-118
- Bae, S., Kim, D., Lee, W. 2013. Degradation of diclofenac by pyrite catalyzed Fenton oxidation, Appl. Catal., B 134–135, 93–102.
- Barhon, Z., Bozon, V.F., Saffaj, N., Albizane, A., Azzi, M., Kaçimi, M., Ziyad, M. 2011. Photodegradation of Indigo Carmine in Aqueous Solution by Zirconium Phosphates, Desalin, Water Treat. (30) 69-73
- Breault, T.M., Bartlett, B.M. 2012. Lowering the Band Gap of Anatase-Structured TiO<sub>2</sub> by Coalloying with Nb and N: Electronic Structure and Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye J. Phys. Chem. C., 116, s. 5986-5994
- Burakov, A. E., Galunin, E.V. Burakova, İ. V. Kucherova, A. E. Agarwal, S. Tkachev, A. G., Gupta, V. K. 2018. Adsorption of Heavy Metals on Conventional and Nanostructured Materials for Wastewater Treatment Purposes: A Review, Ecotoxicology and Environmental Safety, (148): 702–712
- Bülbül, Y. 2005. Kireç Koagülasyon Yöntemi Kullanılarak Elde Edilen Proses Sularının Hazırlanması Sonucu Ortaya Çıkan Atık Çamurun Bazı Boyar Maddelerin Adsorpsiyonunda Kullanılması, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Adana
- Chiu, Y.H., Chang, T.F.M., Chen, C.Y., Sone, M., Hsu, Y.J. 2019. Mechanistic Insights into Photodegradation of Organic Dyes Using Heterostructure Photocatalysts Catalysts., 9, 430

Çalık, C., Sert, F.B., Gedik, K. 2015. Su ve Nanoteknoloji, <https://slideplayer.biz.tr/slide/9118378/>, (Erişim Tarihi: 01.11.2020)

Çınar, Ö. 2013. Çevre Kirliliği ve Kontrolü, Nobel Akademik Yayıncılık, 2. Baskı, Ankara

Çoban, S. 1988. Tekstil Mamülü Üzerindeki Boyarmaddeleri Tanıma Testleri, Tekstil ve Makine, 2(8): 77-82

Dedeakayoğulları, H. Önal, A. E. 2009. Çevre-İnsan Sağlığı İlişkisi Açısından Su ve Su Analizinin Önemi, İst. Tıp Fak. Dergisi, (72): 65-70

Deng, Y., Zhao, R. 2015. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment, Water Pollution Rep, 1: 167-176

Dorak, S., Aşık, B. B., Özsoy, G. 2019. Tarımda Su Kalitesi ve Su Kirliliğinin Önemi: Bursa Nilüfer Çayı Örneği, Bursa Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 33(1): 155-166

Güler, Ç., Çobanoğlu, Z. 1997. Gecekondu ve Çevre Sağlığı, Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi, No: 48, Ankara.

Hachem, A., Bocquillon, F., Zahraa, O., Bouchy, M. 2001. Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process. Dyes and Pigments, 49, 117-125

Hou, L., Wang, L., Royer, S., Zhang, H. 2016. Ultrasound-assisted heterogeneous Fenton-like degradation of tetracycline over a magnetite catalyst, J. Hazard. Mater. 302, 458-467

Jo, W.K., Tayade, R.J. 2014. Recent developments in photocatalytic dye degradation upon irradiation with energy-efficient light emitting diodes Chinese Journal of Catalysis, 35, pp. 1781-1792

Karaoğlu, M. H. 2007. Sulu Çözeltilerden Bazı Boyar Maddelerin Fizyokimyasal Yöntemlerle Giderimi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Balıkesir.

- Katheresan, V., Kansedo, J., Lau, S.Y. 2018. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 4676-4697
- Kayani, Z.N., Usman, A., Nazli, H., Sagheer, R., Riaz, S., Naseem, S. 2020. Dielectric and magnetic properties of dilute magnetic semiconductors Ag-doped ZnO thin films. *Appl. Phys. A*, 126, 559
- Khataee, A., Saadi, S., Safarpour, M., Joo, S.W. 2015. Sonocatalytic performance of Erdoped ZnO for degradation of a textile dye, *Ultrason. Sonochem.* (27) 379–388.
- Khataee, A., Rad, T.S., Vahid, B., Khorram, S. 2016. Preparation of zeolite nanorods by corona discharge plasma for degradation of phenazopyridine by heterogeneous sono-Fenton-like process, *Ultrason. Sonochem.* 33, 37–46.
- Khataee A., Taseidifar, M., Khorram, S., Sheydaei, M., Joo, S.W. 2015. Preparation of nanostructured magnetite with plasma for degradation of a cationic textile dye by the heterogeneous Fenton process. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 53, 132–139.
- Khataee, A., Gholami, P., Vahid, B. 2016. Heterogeneous sono-Fenton-like process using nanostructured pyrite prepared by Ar glow discharge plasma for treatment of a textile dye, *Ultrason. Sonochem.* 29, 213–225.
- Kiwaan, H.A., Atwee, T.M., Azab, E.A., El-Bindary, A.A. 2020. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide. *Journal of Molecular Structure*, 1200, 127115
- Kocaer, F.O., Alkan, U. 2002. Boyar Madde İçeren Tekstil Atık Sularının Arıtım Alternatifleri, *Uludağ Üniv. Müh.Mim. Fak.Dergisi*,7(1): 47-55
- Koçak, G. 2011. Bacillus Subtilis ile Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Renk Giderim Kinetiğinin Araştırılması, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Adana
- Kuvarega, A.T., Krause, R.W.M., Mamba, B.B. 2011. Nitrogen/Palladium-Codoped TiO<sub>2</sub> for Efficient Visible Light Photocatalytic Dye Degradation. *J. Phys. Chem. C.*, 115, 22110-22120

- Küçükçobanoğlu, Y., Yıldız Aktaş, L. 2018. Nanokompozit Kaynağı ve Uygulama Alanı Olarak Bitkiler, Marmara Fen Bilimleri Dergisi, 4: 429: 436
- Leostean, C., Pana, O., Stefan, M., Popa, A., Toloman, D., Senila, M., Gutoiu, S., Macavei, S. 2018. New properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SnO<sub>2</sub> core shell nanoparticles following interface charge/spin transfer. Appl. Surf. Sci., 427, 192–201.
- Luo, S., Wang, R., Yin, J., Jiao, T., Chen, K., Zou, G., Zhang, L., Zhou, J., Zhan, L., Peng, Q. 2019. Preparation and Dye Degradation Performances of Self-Assembled MXene-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposites Synthesized via Solvothermal Approach. ACS Omega, 4, 3946-3953
- Mani, S., Bharagava, R. N. 2018. Tekstile Industry Wastewater: Environmental and Health Hazards and Treatment Approaches, Study of the Bacterial Degradation and Detoxification Mechanism of Crystal Violet From Textile Wastewater, December 2018
- MEB., 2011. Milli Eğitim Bakanlığı. Tıbbi Laboratuvar Mikrobiyolojik Preparat Hazırlama, Ankara <http://megep.meb.gov.tr>
- Molla, A., Sahu, M., Hussain, S. 2015. Under dark and visible light: fast degradation of methylene blue in the presence of Ag–In–Ni–S nanocomposites. J. Mater. Chem. A.,3, 15616-15625
- Muddemann, T., Haupt, D., Sievers, M., Kunz, U. 2019. Electrochemical Reactors for Wastewater Treatment, Chem Bio Eng Rev 6(5): 1–16
- Namal, O. Ö. 2017. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımında Kullanılan Proseslerin Araştırılması, Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi, 6: 388-396
- Öden, M. K. 2015. Renkli Atık sular dan Endüstriyel Atık Malzeme (Liç Atığı) Kullanılarak Adsorpsiyon Sisteminde Boya Giderimi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya
- Özdemir, Y. 2005. Katyonik Boyar Maddelerin Sepiyolit Yüzeyinde Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Kinetiği, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir.

- Pandit, P. R., Kumar, D. Pandya, L., Kumar, R., Patel, Z., Bhairappanavar, S. B., Das, J. 2020. Bio-Nano Approaches: Green and Sustainable Treatment Technology for Textile Effluent Challenges, (Edt. M. P. Shah, A. Banerjee) Combined Application of Physico-Chemical & Microbiological Processes for Industrial Effluent Treatment Plant, Springer, 339-363
- Qureshi, A. A., Javed, S., Javed, H. M. A., Akram, A., Mustafa, M. S., Ali, U., Nisar, M. Z 2021. Facile formation of SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> based photoanode and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@rGO based counter electrode for efficient dye-sensitized solar cells, Mater. Sci. Semicond. Process., 123, 105545.
- Sabry, R.S., Rahmah, M.I., Aziz, W.J. 2020. A systematic study to evaluate effects of stearic acid on superhydrophobicity and photocatalytic properties of Ag-doped ZnO nanostructures. J Mater Sci: Mater Electron, 31, 13382-13391
- Saini, R.D. 2016. Textile Organic Dyes, Polluting effects and Elimination Methods from Textile Waste Water, (n.d.) 16.
- Sang, G., Dong, J., He, X., Jiang, J., Li, J., Xu, P., Ding, Y., 2019. Electromagnetic interference shielding performance of polyurethane composites: A comparative study of GNs-IL/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and MWCNTs-IL/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hybrid fillers, Compos. Part B Eng., 164, 467-475.
- Salama, A., Mohamed, N.M., Aboamara, T.A., Osman, A.K. 2018. Photocatalytic degradation of organic dyes using composite nanofibers under UV irradiation. Appl Nanosci, 8, 155-161
- Sarioğlu Cebeci, M., Selçuk, F. 2020. Atık sudan Fotokatalitik Yöntemle Boya Giderimi, Journal of Engineering and Science, 8(3): 533-539
- Schlosser, S. 2014. Membrane Filtration, (Edt. J. A. Teixeira and A. A. Vicente) Engineering Aspects of Food Biotechnology, CRC Press, Slovakia
- Sevik, M.A. 2011. Su Kirliliği: Su ile Taşınabilen Bitki Virüsleri, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi, 27(1): 40-47

Sürengil, G., Kılınç, B. 2011. Gıda-AmbalajSektöründe Nanoteknolojik Uygulamalar ve Su Ürünleri Açısından Önemi, *Journal of Fisheries Sciences*, 5(4): 317-325

Wu, Q., Zhang, H., Zhou,L.,Bao,C.,Zhu, H., Zhang, Y. 2016. Synthesis and application of rGO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite for catalytic degradation of methylene blue on heterogeneous Fenton-like oxidation, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 67; 484–494.

Xu, L., Wang, J. 2012. Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles, *Appl. Catal., B.* 123–124, 117–126.

Vardar, B. 2006. Tekstil Endüstrisi Reaktif Boya Banyolarının Elektrokimyasal Yöntemlerle Arıtımı, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul

Viswanathan, B. 2018. Photocatalytic Degradation of Dyes: An Overview. *CCAT*, 7, 99-121

Wang, N.N., Hu, Q., Hao, L.L., and Zhao, Q. 2019. Degradation of Acid Organic 7 by modified coal fly ash-catalyzed Fenton-like process: kinetics and mechanism study. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16 (1), 89–100.

Tong, Y., Boldoo, T., Ham, J., Cho, H. 2020. Improvement of photo-thermal energy conversion performance of MWCNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hybrid nanofluid compared to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanofluid, *Energy*, 196, 117086,

Yalılı Kılıç, M., Kestiöglu, K. 2008. Endüstriyel Atıksuların Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerin Uygulanabilirliğinin Araştırılması, *Uludağ UniversityJournal of TheFaculty of Engineering*, 13(1): 67-80

Yurtsever, A., Sahinkaya, E., Aktaş, Ö., Uçar, D., Çınar, Ö., Wang, Z. 2015. Performances of anaerobic and aerobic membrane bioreactors for the treatment of synthetic textile wastewater, *Bioresource Technology*, 192, 564–73.

Yurtsever, A., Calimlioglu, B., Görür, M., Çınar, Ö., Sahinkaya, E. 2016. Effect of NaCl concentration on the performance of sequential anaerobic and aerobic membrane bioreactors treating textile wastewater, *Chemical Engineering Journal*, 287, 456–465.

Yurtsever A, Uçar D., Şahinkaya E. 2020. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Sonlu Filtrasyon Sistemi ile Nanofiltrasyon ve Ters Ozmoz Membranları Kullanılarak Filtrasyonu. BEÜ Fen Bilimleri Dergisi, 9 (2), 875-891,

Yılmaz, A. Yanarates, E. 2020. Öğretmen Adaylarının “Su Kirliliği” Kavramına Yönelik Metafoik Algılarının Veri Çeşitlenmesi Yoluyla Belirlenmesi, Kastamonu Eğitim Dergisi, 28(3): 1500-1528

<https://courses.lumenlearning.com/introchem/chapter/the-structure-and-properties-of-water/>, Erişim Tarihi: 1.11.2020

<https://armasan.com.tr/teknik.html/>, Erişim Tarihi: 03.11.2020

