



Farklı Miktarlarda Demir İçeren Doğal Hematit, Siderit ve Manyetit Minerallerini Kullanarak Adsorpsiyon, Fenton ve Foto-Fenton Benzeri Proseslerle Asit Mavisi 185 Boyar Maddesinin Giderim Etkinliğinin Karşılaştırılması

Özkan AÇIŞLI^{1*}

¹Ataturk University, Faculty of Earth Sciences, Department of Petroleum and Natural Gas Engineering, 25400, Oltu, Erzurum, Turkey (ORCID: 0000-0002-4465-0916)

(İlk Geliş Tarihi 8 Şubat 2019 ve Kabul Tarihi 2 Mart 2019)

(DOI: 10.31590/ejosat.524132)

ATIF/REFERENCE: Açışlı, Ö. (2019). Farklı Miktarlarda Demir İçeren Doğal Hematit, Siderit ve Manyetit Minerallerini Kullanarak Adsorpsiyon, Fenton ve Foto-Fenton Benzeri Proseslerle Asit Mavisi 185 Boyar Maddesinin Giderim Etkinliğinin Karşılaştırılması. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (15), 199-209.

Öz

Bu çalışmada adsorbent ya da katalizör olarak, farklı miktarlarda demir içeren doğal hematit, siderit ve manyetit mineralleri kullanıldı. Bu minerallerin X ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), yüzey alanı ve mikroözenek boyutu ölçüm cihazı (BET), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX), Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) kullanılarak numunelerin karakter analizleri yapıldı. EDX sonuçları, farklı miktarlarda demir içeren doğal minerallerin yapısında Fe ve O içeren ana elementlerin bulunduğunu göstermiştir. Asit Mavisi 185 (AM 185) boyar maddesinin sulu çözeltilerden giderim etkinliği farklı miktarlarda demir içeren doğal mineraller kullanılarak, adsorpsiyon, Fenton ve Foto-Fenton prosesleri için değerlendirildi. Elde edilen sonuçlardan; foto-Fenton prosesiyle AM 185 giderim etkinliğinin (% 98.84) diğer proseslere göre anlamlı derecede yüksek olduğu görüldü. Ayrıca foto-Fenton prosesinde, boyar maddenin gideriminde kullanılan doğal minerallerden sideritin hematite göre % 22-23 oranında; manyetite göre ise yaklaşık % 40 oranında daha etkin olduğu anlaşıldı.

Anahtar Kelimeler: Fenton, foto-Fenton, boya giderimi, katalizör, siderit, hematit, manyetit.

Comparison of the removal efficiencies of Acid Blue 185 dye through adsorption, Fenton and photo-Fenton-like processes over the natural hematite, siderite and magnetite minerals containing different amounts of iron

Abstract

In this study, hematite, siderite and magnetite from natural minerals containing different amounts of iron were used. The natural mineral samples were characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET), energydispersive X-ray spectroscopy (EDX) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The results of EDX indicated the presence of main elements including Fe and O in the structure of natural minerals containing different amounts of iron. The degradation efficiency of AB 185 from aqueous solution was evaluated using natural minerals containing different amounts of iron in adsorption,

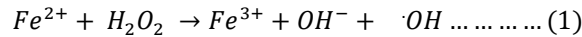
* Sorumlu Yazar: Atatürk Üniversitesi, Oltu Yer Bilimleri Fakültesi, Petrol ve Doğal Gaz Mühendisliği Bölümü, Oltu, Erzurum, Türkiye, ORCID: : 0000-0002-4465-0916, ozkan.acisli@atauni.edu.tr

Fenton and photo-Fenton processes. In this study, it was observed that the degradation efficiency of AM 185 was significantly higher in photo-Fenton proses (98.84%) than other processes. In addition, in the degradation of the dye through the photo-Fenton process, natural siderite minerals were found to be more effective by 22-23 % compared to hematite and approximately 40% more effective than magnetite.

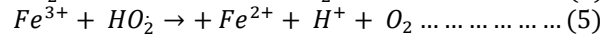
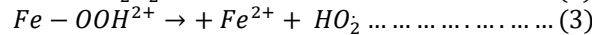
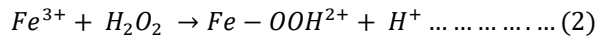
Keywords: Fenton, photo-Fenton, removal of dye, catalyst, siderite, hematite, magnetite.

1. Giriş

Kağıt, tekstil, plastik, deri ve gıda gibi türlü endüstrilerinden salınan çeşitli sentetik boya ve pigmentler, atık sulardaki temel kirletici organik bileşiklerdir (A. Khataee, Sheydaei, Hassani, Taseidifar, & Karaca, 2015; Soltani, Khataee, Safari, & Joo, 2013). Bu boyar maddeler, üretim ve tüketim prosedürleri sırasında atık suya % 10-15 oranında salınırlar. Boyaların atıkta bulunması kanserojen ve toksik etki yarattığından, insan ve çevre üzerinde zararlı bir etkiye sahiptir (Weng & Pan, 2007). Ayrıca boyaların çoğu, güneş ışığına, biyolojik bozunmaya ve doğal oksitleyici etmenlere karşı oldukça dirençli ve kararlı bir yapıdadırlar (Sheydaei, Aber, & Khataee, 2014a, 2014b). Dolayısıyla, bu boyar maddeleri içeren suların, ön işleme tabii tutulmadan alıcı sulara (çevre sulara) boşaltılması, ciddi anlamda çevresel sorunlar oluşturması açısından önemlidir (Kurniawan, Sutiono, Indraswati, & Ismadji, 2012; Soltani et al., 2013). Atıklarda bulunan ve çevre kirliliğine yol açan bu tehlikeli maddeleri azaltmak için mevcut kimyasal ve fiziksel yöntemler arasında ozonlama, adsorpsiyon, biyolojik oksidasyon kimyasal koagülasyon / flokülasyon, membran filtreleme ve biyolojik arıtma gibi geleneksel metotlar yer almaktadır (Chen et al., 2015; Cottet et al., 2014; İkhlaq, Brown, & Kasprzyk-Hordern, 2015; Kousha, Daneshvar, Sohrabi, Jokar, & Bhatnagar, 2012; Moghaddam, Moghaddam, & Arami, 2010). Geleneksel arıtma yöntemleri yeterince etkili olmadığından, refrakter (bozunmaya karşı dirençli) kirleticileri temizlemek için, çevreci bir yöntem olan ileri oksidasyon işlemleri (İOP) kullanılmaktadır (Orge, Órfão, Pereira, de Farias, & Fraga, 2012). İleri oksidasyon prosesleri seçici olmayan ve etkili bir şekilde çeşitli kirletici maddelere saldırabilen, yüksek oksidatif hidroksil radikallerinin ($\cdot\text{OH}$) oluşumuna dayanan proseslerdir (Alireza Khataee, Gholami, Vahid, & Joo, 2016; Wang et al., 2010a). İOP'lar arasında; ozon ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), ultraviyole (UV), Fenton ($\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$), ultraviyole ile hidrojen peroksit ($\text{UV} / \text{H}_2\text{O}_2$) ve foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$) gibi hibrit prosesler yaygın olarak kullanılmaktadır (Engin GÜRTEKİN, 2008). Bunlardan Fenton prosesi; nispeten ucuz, işletmesi ve bakımı kolay, basit teknolojik yapısı, reaktiflerin (Fe^{2+} ve H_2O_2) toksik olmaması ve homojen katalitik yapısından ve kütle sınırlamasının olmamasından dolayı tercih edilen bir prosesdir. Ayrıca organik kirleticilerin ayrışması için güçlü oksidatif kapasitesi nedeniyle oldukça cazip kılınmıştır (Sun, Sun, Wang, & Qiao, 2007). Fenton prosesi, asidik şartlar altında Fe^{2+} iyonlarının hidrojen peroksit (H_2O_2) ile reaksiyonu sonucunda yüksek oranda hidroksil radikallerinin oluşumuna dayanmaktadır (Alireza Khataee, Gholami, & Vahid, 2016; Wang et al., 2010b). Homojen Fenton işleminde çözünmüş Fe^{2+} iyonları H_2O_2 ile $\cdot(\text{OH})$ 'yi oluşturur ve ayrıca çözünmüş Fe^{3+} iyonları Fe^{2+} kaynağı olarak da kullanılabilir, bu durumda işlem Fenton benzeri proses olarak adlandırılır (Weng, Lin, Chang, & Liu, 2013; H. Zhang, Zhang, Zhang, Liu, & Zhang, 2009). Reaksiyon mekanizması aşağıdaki eşitlik (1-6)'da verilmiştir (Weng et al., 2013; H. Zhang et al., 2009).



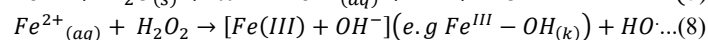
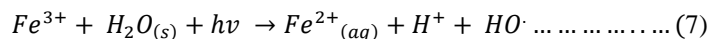
Burada Fe^{2+} iyonu, hidrojen peroksitin ayrışmasını başlatır, kataliz eder, hidroksil radikalini ($\cdot\text{OH}$) ve Fe^{3+} iyonunu oluşturur. Radikallerin oluşumu sulu çözeltilerde bir kompleks reaksiyon zinciri şeklindedir.



Oluşan Fe^{3+} iyonları da hidrojen peroksiti katalizleyerek su ve oksijene ayrıştırır. Burada oluşan hidroksil radikalleri protonları çıkararak organik bileşikleri yükseltger ve sonuç olarak organik kirletici olan boyaların giderimi gerçekleşmiş olur.



Heterojen foto-Fenton prosesleri ise; Fenton prosesine ilave olarak bir ışınlama kaynağının kullanılması ve bunun sonucunda boyanın daha fazla giderime uğraması esasına dayanır. Ana mekanizma aşağıdaki şekilde ifade edilebilir (Demarchis et al., 2015; Kumar, 2011; Nieto-Juarez & Kohn, 2013).



Yukarıdaki denklemlerde belirtildiği gibi, hidroksil radikalleri heterojen foto-Fenton işleminde iki yolla oluşabilir. İlk olarak, çözeltideki Fe^{3+} iyonları UV ışığı altında Fe^{2+} 'ye indirgenirken giderime sebep olan hidroksil radikalleri oluşur. İkinci olarak, Fe^{2+} oksitlenmiş Fe^{3+} oluşturmak için H_2O_2 ile reaksiyona girer ve pH'a bağlı olarak hidroksil radikalleri oluşturur. Buna ilave olarak reaksiyon 8'de görüldüğü üzere Fe (III)- $\text{OH}_{(k)}$ oluşumu, su ile arayüzeyde ortaya çıkacak olan ferrik demirin hidroksillenmiş bir katı formunu temsil eder (Klamerth, Malato, Agüera, & Fernández-Alba, 2013; Kumar, 2011). Çözeltide bulunan Fe (III) çözünebilir, katı türler oluşturabilir veya mevcut oksidin yüzeyinde çökebilir. Ayrıca çözeltide, okside ve süper oksitlenmiş demir formları geçici türler

olduğundan, reaksiyonda üretilen hidroksil radikalleri kantitatif değildir ve pH'a bağlıdır (Bataineh, Pestovsky, & Bakac, 2012; Gomis et al., 2013; Minero, Lucchiari, Maurino, & Vione, 2013).

Yapılan bu çalışmada, katalizör olarak kullanılan demir içerikli manyetit, hematit ve siderit doğal minerallerinin, Asit Mavisi 185 (AM 185) boyar maddesinin gideriminde gösterdikleri performansların karşılaştırılması adsorpsiyon, Fenton ve foto-Fenton proseslerle gerçekleştirildi. Doğal minerallerin karakter analizleri XRD, FTIR, SEM/EDX ve BET gibi çeşitli gelişmiş analitik teknikler kullanılarak yapıldı. Optimum şartlar olarak, manyetit doğal minerali kullanılarak yapılan önceki çalışmalarda belirlenen; katalizör konsantrasyonu, peroksit miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu, pH değerleri sabit tutularak proseslerin ve minerallerin boya giderimindeki gösterdikleri performansların karşılaştırması yapıldı.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kimyasallar

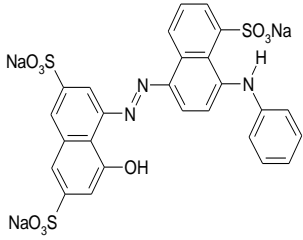
Doğal hematit, manyetit ve siderit örnekleri Karakaya Mineral A.Ş. (Türkiye)'den alındı. Kullanılan Asit Mavisi 185 boyar

maddesi Alvan Sabet A.Ş. (İran)'dan temin edildi. Geri kalan kimyasallar analitik saflıkta olup Alman Merck Firmasından temin edildi. Ayrıca yapılan tüm deneylerde damıtılmış su kullanıldı. Çalışmada kullanılan doğal katalizörlerin ana element bileşimi ve yüzey alanı özellikleri ile kullanılan boyar maddenin karakteristiği ve kimyasal yapısı sırasıyla Tablo 1 ve 2'de verildi.

Tablo 1. Doğal minerallerin ana elementlerin kütlece % bileşenleri ve yüzey alanı özellikleri

Element	Ana element bileşenleri								Yüzey alanı özellikleri		
	Fe	O	Si	Ca	Mg	Mn	S	C	BET yüzey alanı (m ² /g)	Toplam por hacmi (cm ³ /g)	Ortalama por çapı (nm)
Manyetit	21.63	46.96	4.31	-	-	-	2.63	24.48	28.69	0.01	11.19
Hematit	60.57	31.49	3.36	2.57	1.19	0.83	-	-	59.06	0.06	4.04
Siderit	71.88	24.54	1.7	-	0.05	-	-	1.83	65.55	0.07	4.26

Tablo. 2. Asit Mavisi185 boyar maddesinin kimyasal yapısı ve özellikleri

Kimyasal yapısı	Molekül formülü	Boya indeks numarası	λ_{max} (nm)	M _w (g/mol)
	C ₃₂ H ₁₂ CuN ₈ Na ₃ O ₉ S ₃	74200	618	822.25

2.2. Doğal katalizörlerin hazırlanması

Laboratuvara getirilen doğal hematit, siderit ve manyetit katalizörleri ilk önce çeneli bir kırıcıyla öğütüldü. Yaklaşık 1 cm boyutlarında öğütülmüş olan örnekler daha sonra yüksek enerjili bilyeli değirmen (LB 200, Türkiye) kullanılarak; 900 rpm'de 10 dakika süre ile μ m ve nm boyutlarına indirildi. μ m ve nm büyüklüğüne sahip olan son ürünler, deneylerde kullanılmak üzere kapalı kaplarda saklandı.

2.3. Katalizörlerin karakterizasyonları

Hazırlanan doğal katalizörler, çeşitli analizler ve ölçümler kullanılarak ayrıntılı olarak tanımlandı. X ışını kırınımı (XRD) analizleri, Cu-K α radyasyonu (40 kV, 30 mA, 1.54051 Å) bulunan bir PANalitık Empyrean cihazı (ABD) kullanılarak yapıldı. Cihazın tarama hızı 2°/dak. olarak sabit ayarlandı. FTIR Spektrofotometrik analizleri, 4000-400 cm⁻¹'de, KBr pelet tekniği kullanılarak bir Tensor 27, Bruker cihazı (Almanya) ile yapıldı. Doğal minerallerin yüzey morfolojileri ve elementel bileşimleri EDX bağlantılı SEM cihazı (Zeiss Sigma 300, Almanya) kullanılarak incelendi.

2.4. Adsorpsiyon, Fenton ve Foto-Fenton deneyleri

Demir içeren hematit, siderit ve manyetit gibi doğal minerallerin adsorpsiyon, Fenton ve foto-Fenton proseslerinde, AM 185 boyar maddesinin sulu ortamdan giderim etkinliğinin araştırılması hem katalizör bazında hemde proses bazında incelendi. Çalışmada optimum (en uygun) katalizör dozu, peroksit miktarı, boyar madde konsantrasyonu ve pH değeri; daha önceden tarafımızdan yapılan doğal manyetitin katalizör olarak kullanıldığı bir çalışmada belirlenmiş olan değerler seçildi

(Ozkan Acisli, Khataee, Karaca, Karimi, & Dogan, 2017). Bu nedenle yapılan bu çalışmada 1.50 g/L katalizör miktarı, 20 mg/L AM185 başlangıç konsantrasyonu, 15 mM peroksit konsantrasyonu ve pH: 3 optimum değerler olarak sabit tutuldu. İncelenen adsorpsiyon ve Fenton proseslerinde deneyler, pH: 3 olan 20 mg/L boya içeren 100 mL'lik çözeltilerin 150 mL'lik boyunlu düztabanlı balon jöjelere konularak sıcaklık kontrollü termostatlı çalkalayıcıda (VWR, Belçika) oda sıcaklığında, 100 rpm karıştırma hızında belirli sürelerde karıştırılmasıyla gerçekleştirildi. Belirlenen sürelerin sonunda çözeltilerden 3'er mL numune alındı ve Fenton deneylerinde devam eden reaksiyonu durdurmak için numuneye 0.5 mL metanol katalazı eklendi. Daha sonra elde edilen numunelerin 5000 rpm'de 5 dak. santrifüjlenmesinden sonra, elde edilen çözelti kısmında giderilmeden geri kalan boya konsantrasyonu belirlendi. Bunun için UV-vis spektrofotometrede (Optizen pop, Korea) AM 185 için belirlenen 618 nm ($\lambda_{max}=618$ nm) dalga boyunda absorbans ölçümü yapıldı.

Foto-Fenton prosesine ait olan deneyler Şekil 1'de verilen 1 L'lik cam reaktörde yapıldı. Radyasyon kaynağı olarak 16W UV-A lambası (Philips, the Netherlands) kullanıldı. UV lambası reaktörde kuvars bir tüpün içinde olup, dikey bir şekilde reaktöre konuldu, sabit hızda karışımı sağlamak için reaktörün altına manyetik karıştırıcı yerleştirildi. Çalışmalar oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Yapılan çalışmalarda görünür bölge ışınlarının reaksiyonları etkilememesi için reaktör alüminyum folyo ile kaplandı. pH'sı 3 olan 20 mg/L boya konsantrasyonuna sahip 750 mL'lik boya çözeltisi kullanılarak deneyler yapıldı.

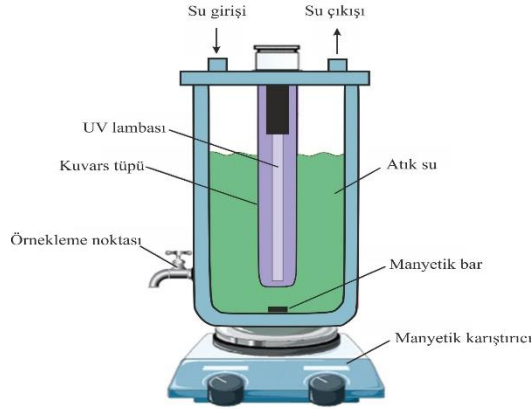
Aynı şekilde ölçümler için çözeltilerden 3 mL örnek alınarak reaksiyonun durdurulması için 0.5 mL etanol katalazı eklendikten sonra yukarıdaki belirtildiği gibi santrifüj yapıldıktan sonra çözelti

kısımında UV-vis spektrofotometresi kullanılarak nm'de absorbans ölçümleri yapıldı. Boya giderim etkinliği aşağıdaki denkleme göre hesaplandı.

$$\text{Giderim etkinliği (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \dots \dots \dots (9)$$

Burada, C_0 : Çözeltideki başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L), C_t : herhangi bir t anındaki adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L).

Deneysel düzeneğin şematik diyagramı Şekil 1'de görülmektedir.



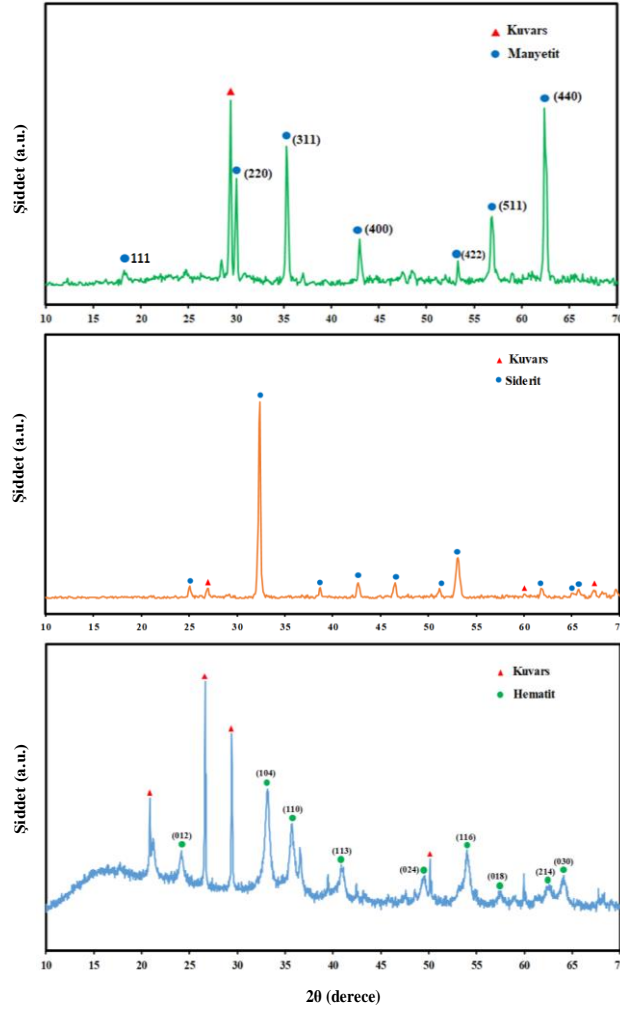
Şekil 1. Foto- Fenton deneylerinin yapıldığı düzenek

3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

3.1. Doğal minerallerin kristal yapısı

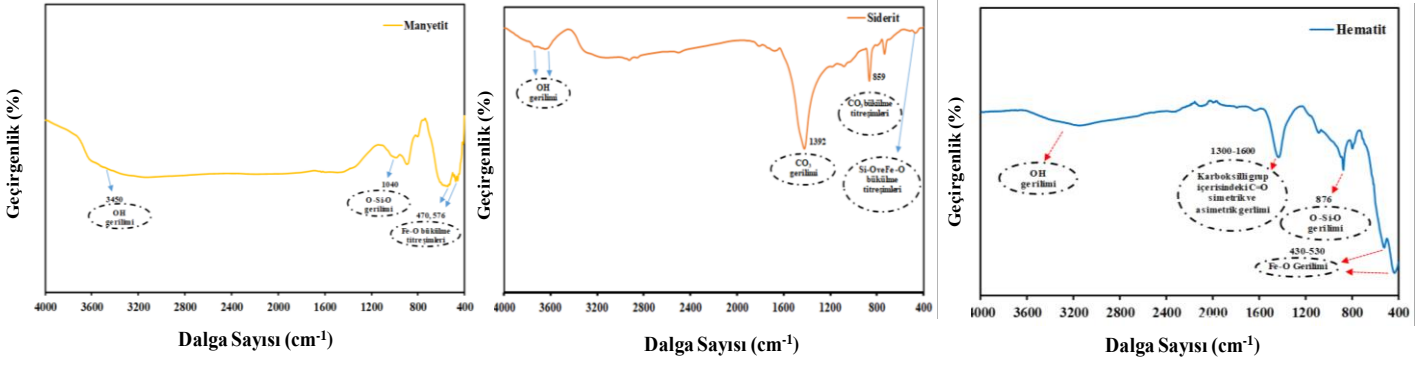
Hematit, siderit ve manyetit doğal minerallerinin XRD Kristal yapısı Şekil 2'de görülmektedir. Manyetit örneğine ait XRD difraktogramında 2θ değerleri 17.90° , 29.50° , 35.40° , 43.05° , 53.40° , 56.90° ve 62.40° olan difraksiyon pikleri sırasıyla (111), (220), (311), (400), (422), (511) ve (440) düzlemlerine karşılık gelmektedir. Elde edilen bu düzlemler Fe_3O_4 'ün kübik fazı olarak kabul edilebilir (JCPDS No. 19-0629) (Aghdasinia, Khataee, Sheikhi, & Takhtfiroozeh, 2017; L. Zhang et al., 2016; Z. J. Zhang, Chen, Wang, & Shi, 2008). Grafikte siderit doğal mineralinin sahip olduğu 24.7° , 32.2° , 38.4° , 42.4° , 46.2° , 50.8° , 52.3° , 60.9° , 64.6° ve 65° 'de görülen pikler siderit mineralinin sahip olduğu pikler olduğundan iyi örtüşme sergilemektedirler ve ayrıca difraktogramda gözlemlenen 26.7° ve 67° pikleri mineralin yapısında bulunan siderite ait olan ana piklere atfedilebilir (O. Acisli, Khataee, Darvishi Cheshmeh Soltani, & Karaca, 2017). Şekilde görüldüğü üzere, hematit numunelerinin XRD grafiğine bakılınca 2θ değerleri olan 24.2° , 33.1° ,

35.7°, 40.8°, 49.5°, 54.0°, 57.5°, 62.7° ve 64.1° değerindeki difraksiyon pikleri sırasıyla 012, 104, 110, 113, 024, 116, 018, 214 ve 030 doğal hematit numunesinin standart pikleri olarak kabul edilebilir (ICSD no. 201096) (Zainuri, 2017). Görüldüğü üzere doğal minerallere ait olan XRD diyagramları, minerallerin saf halleri ile iyi derecede örtüşmektedir.



Şekil 2. Hematit, siderit ve manyetit doğal minerallerinin XRD analizi

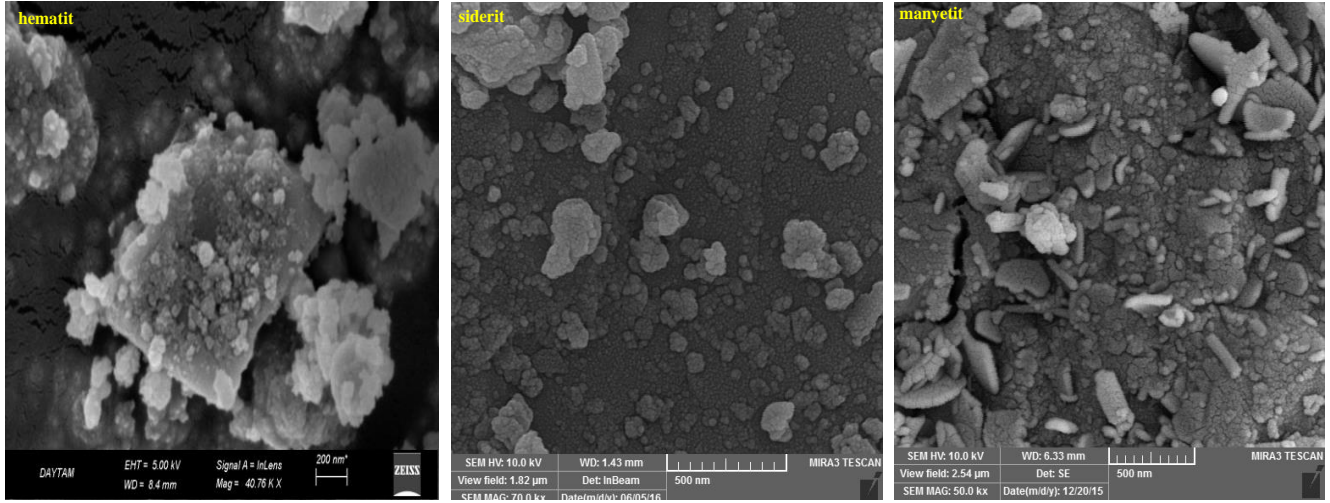
Ayrıca doğal minerallerin yapısını doğrulamak için alınan FTIR spektrumu Şekil 3’de verilmiştir. Yapılan analizlerde 3200-3600 cm^{-1} bant aralığında görülen geniş pikler; doğal minerallerin yapısında bulunan su moleküllerine veya numunenin demir hidroksitlerinden kaynaklanan yapısal -OH gerilim titreşimlerine atfedilebilir (O. Acisli et al., 2017; El Afifi, Attallah, & Borai, 2016; Aydın Hassani, Soltani, Karaca, & Khataee, 2015; Lu, 2014). Hematit numunesinin FT-IR spektrumunda 1600 ila 1300 cm^{-1} arasında gözlenen keskin tepe, karbonil gruplarının C=O asimetrik ve simetrik eğilme titreşimine bağlanabilir (A. Hassani et al., 2018). Numunelerin 400 ve 600 cm^{-1} bant aralığında gösterdiği pikler, Fe-O ve Si-O bükülme titreşimlerinden kaynaklandığı söylenebilir (El Afifi et al., 2016; Khalil, Saad, Alasfar, & Saleh, 2012). Doğal siderit numunesinde gözlemelenen 1392 cm^{-1} de görülen keskin pik CO_3 gerilim titreşimlerini ve 859 cm^{-1} dalga boyunda görülen pik de CO_3 bükülme titreşimlerini gösterir (Zhao & Guo, 2014). Doğal manyetit örneği için elde edilen spektrumda yaklaşık 1040 cm^{-1} ’de ortaya çıkan pik, Si-OH ve Si-O-Si grupları gibi silis gerilme modlarından kaynaklanır (El Afifi et al., 2016).



Şekil. 3. Doğal minerallerin FTIR spektrumu

3.2. Doğal minerallerin morfolojik analizi

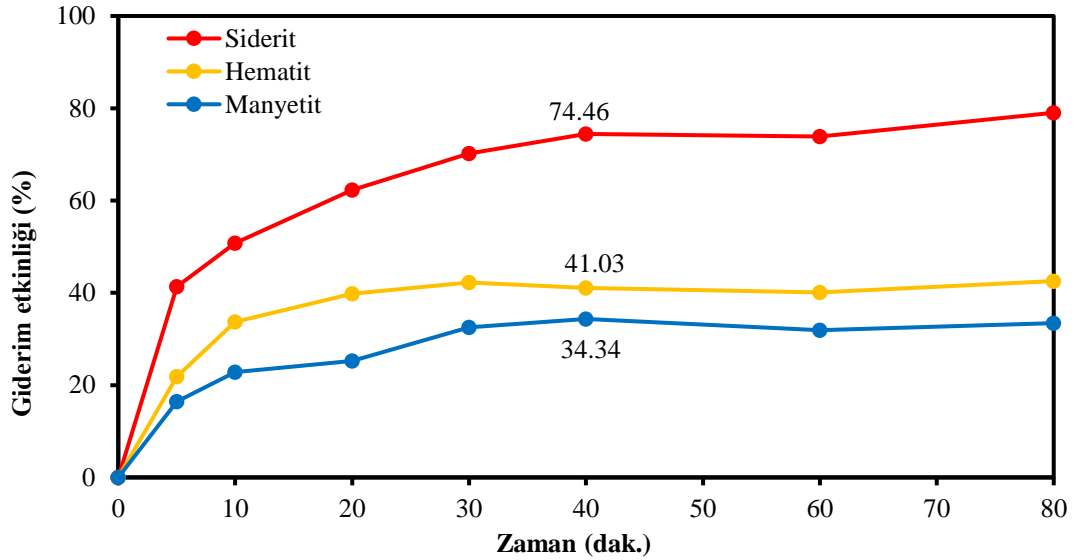
Demir içeren doğal minerallerin SEM görüntüleri Şekil 3'te verilmiştir. Doğal minerallerin SEM görüntüleri incelendiğinde, yüksek enerjili bilyeli öğütme işleminin özellikle siderit mineralinin yumuşak yapısından dolayı daha iyi sonuç verdiği ve siderit taneciklerini ağırlıklı olarak nano boyuta indirdiğini ayrıca yapısında azda olsa μm boyutlarında parçacıkların da olduğu görülmektedir. Fakat manyetit mineralinin oldukça sert olan yapısından dolayı öğütme işleminde tanecik boyutlarının siderit ve hematite göre daha büyük olduğu ve taneciklerin oldukça fazla μm boyutlarına sahip olan parçacıklar içerdiği görülmektedir. Bu sonucu BET analiz raporu da desteklemektedir. BET analizlerinde siderit, hematit ve manyetit numunelerinin yüzey alanları sırasıyla 65.55 , 59.06 , 28.69 m^2/g olarak bulunmuştur. Ayrıca, tüm numunelerin SEM görüntülerinden anlaşılacağı üzere; genel bir homojen görüntü sergilediği ve numunelerin partüküllerinde çok fazla bir aglomerasyonun olmadığı anlaşılmaktadır.



Şekil. 1. Doğal minerallerin SEM görüntüleri

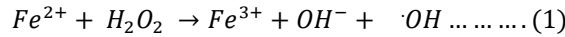
3.3. Asit Mavisi 185 boyar maddesi gideriminde doğal minerallerin ve uygulanan proseslerin karşılaştırılması

Doğal minerallerin ve uygulanan proseslerin AM185 boyasının sulu çözeltilerden gideriminde gösterdiği performans farklılıklarını değerlendirmek için, 1.50 g/L katalizör miktarı, 20 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu, 15 mM peroksit konsantrasyonu ve $\text{pH}:3$ değerleri sabit tutularak deneyler gerçekleştirildi. Şekil 4.'de verilen adsorpsiyon prosesi ile boya gideriminin gerçekleştirildiği deneylerden elde edilen grafikte, adsorpsiyonun dengeye ulaşma süresinin 40 dak. olduğu görülmektedir. İncelen bu adsorpsiyon prosesinde, boya madde molekülleri ile adsorbentlerin aktif yüzeyleri arasında bir takım etkileşimlerin olduğu sonucunu göstermektedir. Yapılan çalışmada siderit doğal mineralinin $\% 74.46$ lık giderimle en yüksek performansı gösterdiği, hematit ve manyetit doğal mineralleri için giderim etkinliklerinin sırasıyla $\% 41.03$ ve $\% 34.34$ olarak gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Bu durum Siderit mineralinin yüzey alanının diğer minerallerden fazla olması, boya giderim etkinliğinde önemli rol oynadığı düşünülmektedir

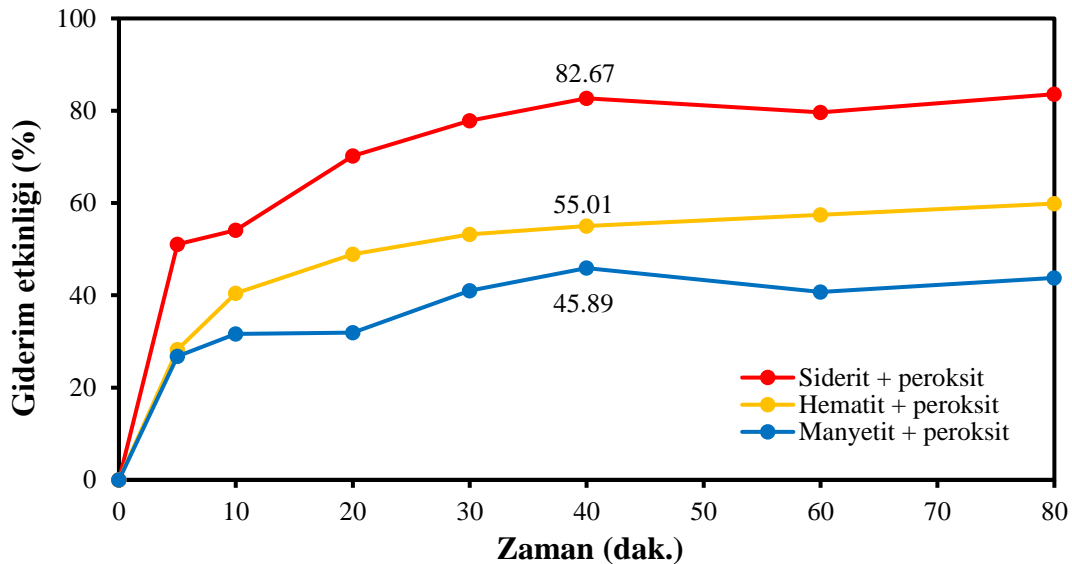


Şekil 4. Farklı adsorbentlerle AM 185 boyar maddesinin giderim etkinliğinin sürenin fonksiyonu olarak adsorpsiyon prosesindeki değişimi [Deneysel parametreler: katalizör dozajı:1.500 g/L, boyar madde konsantrasyonu: 20 mg/L, pH:3, T: oda sıcaklığı, [H₂O₂]: 15 mM]

AM185' in aynı mineraller kullanılarak Fenton prosesi ile giderimi incelendiğinde (Şekil 5), adsorpsiyon prosesine göre giderim etkinliğinde yaklaşık % 10-15 oranında artış olduğu görüldü. Bilindiği üzere fenton prosesinde asidik ortamda çözelti fazına geçmiş olan Fe²⁺ iyonları, hidrojen peroksitin ayrışmasını başlatır, kataliz eder, hidroksil radikalini (\cdot OH) ve Fe³⁺ iyonunu oluşturur. Oluşan Fe³⁺ iyonları da hidrojen peroksiti katalizleyerek su ve oksijene ayrıştırır.



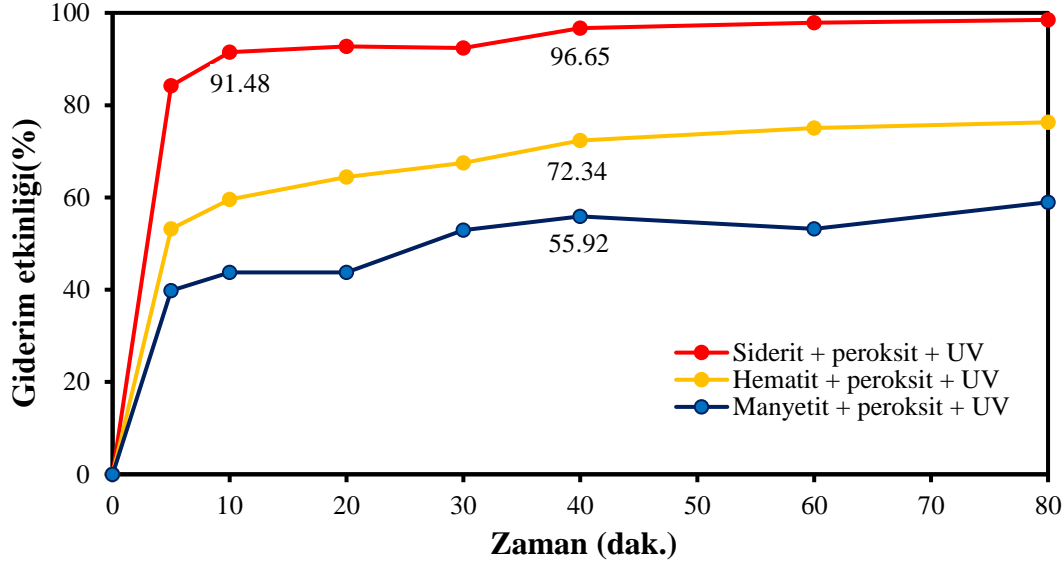
Burada oluşan hidroksil radikalleri protonları çıkararak boya moleküllerini okside eder ve ayrıca çok iyi reaktif olan organik radikalleri üretir. Sonuç olarak organik yapıdaki boyaların giderimi gerçekleşmiş olur (Weng et al., 2013). Bu durum yukardaki reaksiyonlardan (Reaks. 2-6) ayrıntılı olarak görülmektedir.



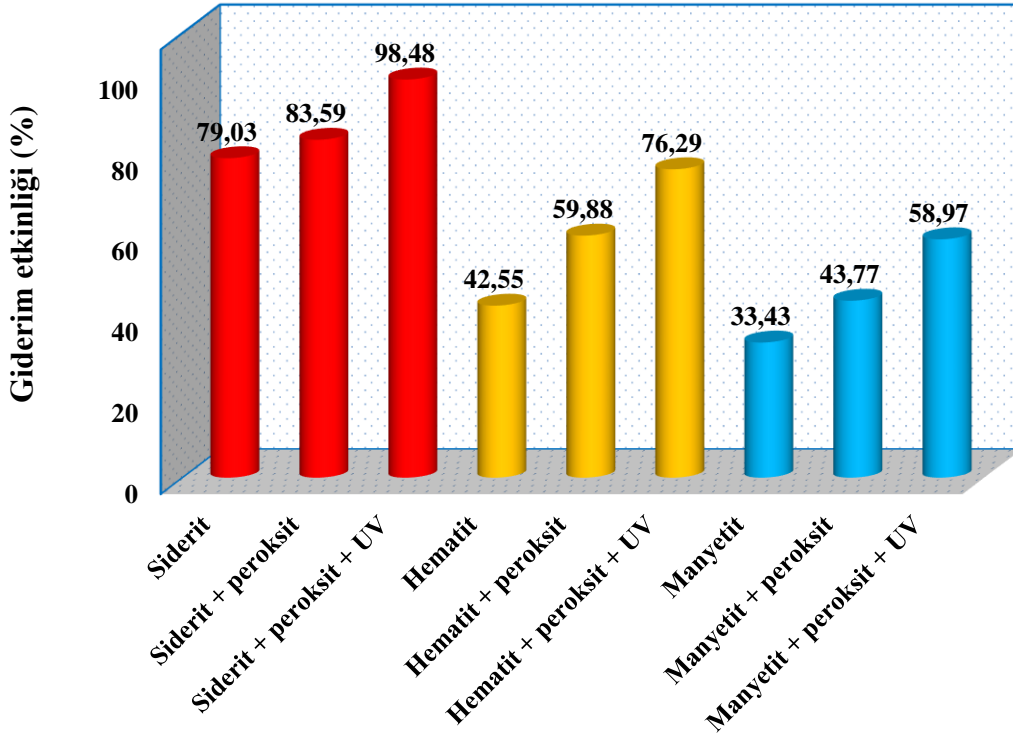
Şekil 5. Farklı adsorbentlerle AM 185 boyar maddesinin giderim etkinliğinin sürenin fonksiyonu olarak Fenton prosesindeki değişimi [Deneysel parametreler: katalizör dozajı:1.500 g/L, boyar madde konsantrasyonu: 20 mg/L, pH:3, T: oda sıcaklığı, [H₂O₂]: 15 mM]

16 W UV-A ışın kaynağı beraberliğinde yapılan foto-Fenton deneylerinde (Şekil 6), Fenton prosesine ilave %15-20 arasında boyar maddenin gideriminde olumlu bir katkı oluşturduğu gözlemlendi. Bunun nedeni, foto-Fenton prosesinde, çözeltideki Fe³⁺ iyonları UV

ışığı altında Fe^{2+} 'ye indirgenirken giderime sebep olan hidroksil radikallerinin üretiminde artışa sebep olur (Reaks.7). Ya da Fe^{2+} oksitlenmiş Fe^{3+} oluşturmak için H_2O_2 ile reaksiyona girer ve pH'a bağlı olarak hidroksil radikallerinin sayısında yine bir artışa sebebiyet verir (Klamerth et al., 2013). Her iki durumda da hidroksil radikallerindeki artış boyanın bozunma veriminde önemli bir artışa neden olur. Şekil 6'dan görüldüğü üzere siderit ile yapılan çalışmada denge süresinin 10 dak. düştüğü ve giderim etkinliğinin % 91.48 olduğu belirlendi. Fakat bu süreden sonra giderim veriminde (% 96.65) yatay bir seyir gözlemlendiği ve artan süre ile giderim veriminde pek fazla anlamlı bir değişimin olmadığı belirlendi.



Şekil 6. . Farklı adsorbentlerle AM 185 boyar maddesinin giderim etkinliğinin sürenin fonksiyonu olarak foto-Fenton prosesindeki değişimi. [Deneysel parametreler: katalizör dozajı:1.500 g/L, boyar madde konsantrasyonu: 20 mg/L, pH:3, T: oda sıcaklığı, $[H_2O_2]$: 15 mM].



Şekil 7. AM 185 boyar maddesinin 80. dakikada adsorpsiyon, Fenton ve foto-Fenton proseslerindeki giderim etkinliği. [Deneysel parametreler: katalizör dozajı:1.500 g/L, boyar madde konsantrasyonu: 20 mg/L, pH:3, T: oda sıcaklığı, $[H_2O_2]$: 15 mM]

Tüm prosesler ve tüm katalizörler için 80 dak. sonra elde edilen giderim etkinliklerini gösteren grafik Şekil.7'de verildi. Grafik incelendiğinde siderit mineralinin diğer minerallerden her bir proseste daha etkin olduğu, manyetit mineralinin ise daha az etkin olduğu

gözlemlendi. Bunun nedeni siderit mineralinde bulunan Fe^{2+} iyonlarının asidik ortamda, diğer minerallere göre daha kolay çözelti ortamına geçmesi ve ayrıca diğer minerallere göre sahip olduğu daha yüksek yüzey alanından kaynaklanabilir. Uygulanan proseslerden ileri oksidasyon proseslerinin adsorpsiyon prosesine kıyasla boya gideriminde çok daha etkin olduğu anlaşıldı. Ayrıca uygulanan ileri oksidasyon proseslerinden foto-Fenton prosesinin, Fenton prosesinden çok daha etkin olduğu görüldü.

3. Sonuç

Bu çalışmada, AM 185 boyar maddesinin sulu çözeltilerden giderim etkinliği, demir içeren doğal minerallerden siderit, hematit ve manyetit mineralleri kullanılarak adsorpsiyon gibi geleneksel yöntem ile Fenton ve foto-Fenton gibi ileri oksidasyon prosesleri kullanılarak değerlendirildi. Yapılan deneysel çalışmanın temel bulguları şöyle özetlenebilir:

- ✓ Asit mavisi 185 boyar maddesinin sulu çözeltilerden gideriminin incelendiği deneylerden, adsorpsiyon ve Fenton proseslerinde denge süresi yaklaşık olarak 40 dakika bulundu; o süreden sonra temas süresinin uzamasında AM 185'in giderim veriminde hafif değişimler gözlemlendi. foto-Fenton prosesinde denge süresi özellikle siderit doğal minerali için oldukça kısa olduğu tespit edildi.
- ✓ Kullanılan demir içerikli doğal minerallerin XRD, FTIR ve SEM analizleri kullanılan minerallerin oldukça saf olduklarını ve içeriklerinde eser miktarlarda safsızlıklar bulduklarını göstermektedir.
- ✓ Genel olarak asidik ortamda iyi sonuç verdiği bilindiğimiz Fenton prosesi, adsorpsiyon prosesine göre %10-15 arası artış gösterdiği; foto-Fenton prosesi ise Fenton prosesine göre %15-20 arası bir giderim etkinliğinde artış gösterdiği tespit edildi.
- ✓ Kullanılan doğal minerallerden sideritin AM 185 gideriminde tüm proseslerde en yüksek etkinlik gösterdiği anlaşıldı.
- ✓ Bu çalışmadan elde edilen sonuçlara göre; kullanılan doğal minerallerden siderit, hematit ve manyetit hem adsorpsiyon hem de Fenton ve foto-Fenton proseslerinde boya maddelerin sulu çözeltilerden gideriminde umut verici bir katalizör olarak kullanabileceği söylenebilir.

4. Teşekkür

Bütün analizlerimiz Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Merkezinde (DAYTAM) yapılmıştır. Emeği geçen tüm çalışanlara teşekkür ederim.

Kaynaklar

- Acisli, O., Khataee, A., Darvishi Cheshmeh Soltani, R., & Karaca, S. (2017). Ultrasound-assisted Fenton process using siderite nanoparticles prepared via planetary ball milling for removal of reactive yellow 81 in aqueous phase. *Ultrasonics Sonochemistry*, 35(Pt A), 210-218. doi:10.1016/j.ultsonch.2016.09.020
- Acisli, O., Khataee, A., Karaca, S., Karimi, A., & Dogan, E. (2017). Combination of ultrasonic and Fenton processes in the presence of magnetite nanostructures prepared by high energy planetary ball mill. *Ultrasonics Sonochemistry*, 34(Supplement C), 754-762. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.07.011>
- Aghdasinia, H., Khataee, A., Sheikhi, M., & Takhtfiroozeh, P. (2017). Pilot plant fluidized-bed reactor for degradation of basic blue 3 in heterogeneous fenton process in the presence of natural magnetite. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 36(4), 1039-1048. doi:10.1002/ep.12569
- Bataineh, H., Pestovsky, O., & Bakac, A. (2012). pH-induced mechanistic changeover from hydroxyl radicals to iron(iv) in the Fenton reaction. *Chemical Science*, 3(5), 1594-1599. doi:10.1039/C2SC20099F
- Chen, X. W., Zhao, Y. R., Moutinho, J., Shao, J. H., Zydney, A. L., & He, Y. L. (2015). Recovery of small dye molecules from aqueous solutions using charged ultrafiltration membranes. *Journal of Hazardous Materials*, 284, 58-64. doi:DOI 10.1016/j.jhazmat.2014.10.031
- Cottet, L., Almeida, C. A. P., Naidek, N., Viante, M. F., Lopes, M. C., & Debacher, N. A. (2014). Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media. *Applied Clay Science*, 95(Supplement C), 25-31. doi:10.1016/j.clay.2014.03.023
- Demarchis, L., Minella, M., Nisticò, R., Maurino, V., Minero, C., & Vione, D. (2015). Photo-Fenton reaction in the presence of morphologically controlled hematite as iron source. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 307-308, 99-107. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.04.009>
- El Afifi, E. M., Attallah, M. F., & Borai, E. H. (2016). Utilization of natural hematite as reactive barrier for immobilization of radionuclides from radioactive liquid waste. *Journal of Environmental Radioactivity*, 151, 156-165. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.10.001>
- Engin GÜRTEKİN, N. Ş. (2008). COLOR REMOVAL FROM TEXTILE WASTEWATER WITH FENTON PROCESS. *Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 26(3).

- Gomis, J., Vercher, R. F., Amat, A. M., Mártire, D. O., González, M. C., Bianco Prevot, A., . . . Carlos, L. (2013). Application of soluble bio-organic substances (SBO) as photocatalysts for wastewater treatment: Sensitizing effect and photo-Fenton-like process. *Catalysis Today*, 209, 176-180. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.08.036>
- Hassani, A., Karaca, M., Karaca, S., Khataee, A., Acisli, O., & Yilmaz, B. (2018). Preparation of magnetite nanoparticles by high-energy planetary ball mill and its application for ciprofloxacin degradation through heterogeneous Fenton process. *Journal of Environmental Management*, 211, 53-62. doi:10.1016/j.jenvman.2018.01.014
- Hassani, A., Soltani, R. D. C., Karaca, S., & Khataee, A. (2015). Preparation of montmorillonite–alginate nanobiocomposite for adsorption of a textile dye in aqueous phase: Isotherm, kinetic and experimental design approaches. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 1197-1207. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.05.034>
- Ikhlaiq, A., Brown, D. R., & Kasprzyk-Hordern, B. (2015). Catalytic ozonation for the removal of organic contaminants in water on alumina. *Applied Catalysis B: Environmental*, 165(0), 408-418. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.010>
- Khalil, N. M., Saad, E. E., Alasfar, A. I., & Saleh, H. A. (2012). Chemical and mineralogical study of south-Libyan hematite ore. *Inter J. Eng. Innov. Tech.*, 2(4), 36-38.
- 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. *Ultrasonics Sonochemistry*, 29, 213-225.
- Khataee, A., Gholami, P., Vahid, B., & Joo, S. W. (2016). Heterogeneous sono-Fenton process using pyrite nanorods prepared by non-thermal plasma for degradation of an anthraquinone dye. *Ultrasonics Sonochemistry*, 32, 357-370. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.04.002>
- Khataee, A., Sheydaei, M., Hassani, A., Taseidifar, M., & Karaca, S. (2015). Sonocatalytic removal of an organic dye using TiO₂/Montmorillonite nanocomposite. *Ultrasonics Sonochemistry*, 22, 404-411. doi:DOI 10.1016/j.ultsonch.2014.07.002
- Klammerth, N., Malato, S., Agüera, A., & Fernández-Alba, A. (2013). Photo-Fenton and modified photo-Fenton at neutral pH for the treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plant effluents: A comparison. *Water Research*, 47(2), 833-840. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.008>
- Kousha, M., Daneshvar, E., Sohrabi, M. S., Jokar, M., & Bhatnagar, A. (2012). Adsorption of acid orange II dye by raw and chemically modified brown macroalga *Stoechospermum marginatum*. *Chemical Engineering Journal*, 192, 67-76. doi:10.1016/j.cej.2012.03.057
- Kumar, S. M. (2011). Degradation and mineralization of organic contaminants by Fenton and photo-Fenton processes: Review of mechanisms and effects of organic and inorganic additives. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 15(2), 96-112.
- Kurniawan, A., Sutiono, H., Indraswati, N., & Ismadji, S. (2012). Removal of basic dyes in binary system by adsorption using rarasaponin–bentonite: Revisited of extended Langmuir model. *Chemical Engineering Journal*, 189-190(0), 264-274. doi:10.1016/j.cej.2012.02.070
- Lu, B. (2014). *Surface Reactivity of Hematite Nanoparticles*. (38)
- Minero, C., Lucchiari, M., Maurino, V., & Vione, D. (2013). A quantitative assessment of the production of $\cdot\text{OH}$ and additional oxidants in the dark Fenton reaction: Fenton degradation of aromatic amines. *RSC Advances*, 3(48), 26443-26450. doi:10.1039/C3RA44585B
- Moghaddam, S. S., Moghaddam, M. R. A., & Arami, M. (2010). Coagulation/flocculation process for dye removal using sludge from water treatment plant: Optimization through response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3), 651-657. doi:DOI 10.1016/j.jhazmat.2009.10.058
- Nieto-Juarez, J. I., & Kohn, T. (2013). Virus removal and inactivation by iron (hydr) oxide-mediated Fenton-like processes under sunlight and in the dark. *Photochemical & photobiological sciences*, 12(9), 1596-1605.
- Orge, C. A., Órfão, J. J., Pereira, M. F., de Farias, A. M. D., & Fraga, M. A. (2012). Ceria and cerium-based mixed oxides as ozonation catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 200, 499-505.
- Sheydaei, M., Aber, S., & Khataee, A. (2014a). Degradation of amoxicillin in aqueous solution using nanolepidocrocite chips/H₂O₂/UV: optimization and kinetics studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 1772-1778.
- Sheydaei, M., Aber, S., & Khataee, A. (2014b). Preparation of a novel γ -FeOOH-GAC nano composite for decolorization of textile wastewater by photo Fenton-like process in a continuous reactor. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 392, 229-234.
- Soltani, R. D. C., Khataee, A. R., Safari, M., & Joo, S. W. (2013). Preparation of bio-silica/chitosan nanocomposite for adsorption of a textile dye in aqueous solutions. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 85, 383-391. doi:10.1016/j.ibiod.2013.09.004
- Sun, J.-H., Sun, S.-P., Wang, G.-L., & Qiao, L.-P. (2007). Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process. *Dyes and Pigments*, 74(3), 647-652. doi:<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.04.006>
- Wang, N., Zhu, L., Wang, D., Wang, M., Lin, Z., & Tang, H. (2010a). Sono-assisted preparation of highly-efficient peroxidase-like Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for catalytic removal of organic pollutants with H₂O₂. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17(3), 526-533. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.11.001>
- Wang, N., Zhu, L., Wang, D., Wang, M., Lin, Z., & Tang, H. (2010b). Sono-assisted preparation of highly-efficient peroxidase-like Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for catalytic removal of organic pollutants with H₂O₂. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17(3), 526-533.
- Weng, C.-H., Lin, Y.-T., Chang, C.-K., & Liu, N. (2013). Decolourization of direct blue 15 by Fenton/ultrasonic process using a zero-valent iron aggregate catalyst. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(3), 970-977.
- Weng, C.-H., & Pan, Y.-F. (2007). Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay. *Journal of Hazardous Materials*, 144(1), 355-362. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.097>
- Zainuri, M. (2017). *Hematite from Natural Iron Stones as Microwave Absorbing Material on X-Band Frequency Ranges*. Paper presented at the IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.

- Zhang, H., Zhang, J., Zhang, C., Liu, F., & Zhang, D. (2009). Degradation of CI Acid Orange 7 by the advanced Fenton process in combination with ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16(3), 325-330.
- Zhang, L., Wu, Z., Chen, L., Zhang, L., Li, X., Xu, H., . . . Zhu, G. (2016). Preparation of magnetic Fe₃O₄/TiO₂/Ag composite microspheres with enhanced photocatalytic activity. *Solid State Sciences*, 52, 42-48. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2015.12.006>
- Zhang, Z. J., Chen, X. Y., Wang, B. N., & Shi, C. W. (2008). Hydrothermal synthesis and self-assembly of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles with the magnetic and electrochemical properties. *Journal of Crystal Growth*, 310(24), 5453-5457. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.08.064>
- Zhao, K., & Guo, H. (2014). Behavior and mechanism of arsenate adsorption on activated natural siderite: evidences from FTIR and XANES analysis. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(3), 1944-1953. doi:10.1007/s11356-013-2097-8