



Nano–Boyutta Alüminyum Partikülü ile Basic Blue 11’in Sonokatalitik Oksidasyonunun İncelenmesi

Burcu İLERİ^{1*}

<https://orcid.org/0000-0001-6609-9048>

¹Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Lapseki Meslek Yüksekokulu, Çanakkale, Türkiye.

*Sorumlu yazar: burcuileri@comu.edu.tr

Özet

Tekstil endüstrisinde yüksek konsantrasyonda organik madde ve boya içeren renkli atıksu açığa çıkmaktadır. Bu tür atıksuların arıtılabilirliğinde yaygın olarak kimyasal veya ileri oksidasyon prosesleri kullanılmaktadır. Son zamanlarda sıfır değerlikli partiküller (Al^0 , Cu^0 , Fe^0 , Mg^0 , Ni^0 , Zn^0) kullanılarak suda bulunan kirleticilerin giderimi konusunda çalışmalar yer almaktadır. Çalışma kapsamında, kesikli reaktör düzeneğinde ultrases (US–40 kHz) ve nano–boyutta sıfır değerlikli alüminyum (nZVAL) partikülünün tekli ve birleşik (US/nZVAL) proses uygulamalarının Basic Blue 11 (BB11) boya giderimine pH, nZVAL dozu ve reaksiyon süresi parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, nZVAL partikülünün adsorpsiyon kapasitesinin pH 10 değerinde daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Ultrases prosesi tek başına uygulandığında BB11 boya gideriminde etkisi az iken, nZVAL partikülü tek başına kullanıldığında 0.40 g nZVAL dozunda 60 dk’da elde edilen benzer sonuç, birleşik US/nZVAL prosesi kullanıldığında 0.20 g dozda elde edilmiştir. Ultrases etkisi altında nZVAL partikül çap boyutu küçüldüğünden ve yüzey alanı arttığından daha düşük dozda ve kısa sürede BB11 giderimi elde edilmiştir. nZVAL partikülünün BB11 gideriminde geri kazanımı ve tekrar kullanılabilirliği araştırılmış ve nZVAL tek kullanıldığında 2 kez, birleşik US/nZVAL uygulandığında 5 kez tekrar kullanılabilceği ortaya konmuştur. nZVAL ve ultrases prosesi ile boya adsorpsiyonunun Langmuir izotermine ve ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiğine uygun olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Basic Blue 11, İleri Oksidasyon Prosesi, İzoterm, Kinetik, Sıfır yüklü alüminyum, Ultrases

Investigation of Sonocatalytic Oxidation of Basic Blue 11 with Nano–Size Aluminum Particle

Abstract

In the textile industry, colored wastewater containing high concentrations of organic matter and dyes is released. Chemical or advanced oxidation processes are commonly used in the treatment of such wastewater. Recently, there have been studies on the removal of pollutants in water using zero–valent particles (Al^0 , Cu^0 , Fe^0 , Mg^0 , Ni^0 , Zn^0). Within the scope of the study, the effects of the alone and combined (US/nZVAL) process applications of ultrasound (US–40 kHz) and nano–sized zero–valent aluminum (nZVAL) particles in batch reactor setup on pH, nZVAL dose, and reaction time parameters were investigated in terms of Basic Blue 11 (BB11) dye removal. According to the results obtained, it was determined that the adsorption capacity of the nZVAL particle was better at pH 10. When the effect of the ultrasound process alone was low, a similar result, which was obtained in 60 minutes at a dose of 0.40 g nZVAL when the nZVAL particle was used alone, was obtained at a dose of 0.20 g using the combined US/nZVAL process. Since the nZVAL particle diameter size decreased and the surface area increased under the effect of ultrasound, BB11 removal was obtained at a lower dose and in a short time. The recovery and reusability of the nZVAL particle in BB11 removal was investigated, and it was found out that while nZVAL was used 2 times when used alone, it could be reused 5 times when the combined US/nZVAL process was applied. It was also determined that dye adsorption with nZVAL and the ultrasound process was in accordance with the Langmuir isotherm and second order adsorption kinetics.

Keywords: Basic Blue 11, Advanced Oxidation Process, Isotherm, Kinetic, Zero–valent aluminium, Ultrasound

Giriş

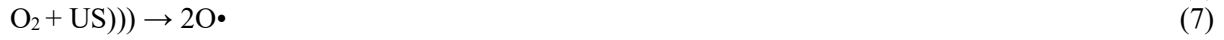
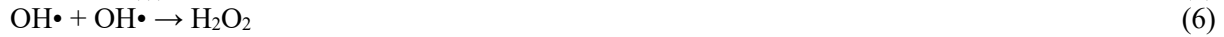
Tekstil endüstrisinde üretim sırasında yüksek hacimde su ve farklı karakterde boya türleri (anyonik, kationik ve reaktif) kullanılmaktadır (Ho ve Chiang, 2001; Sülkü, 2012; Yagub ve ark., 2014; Deng ve ark., 2020). Boyar maddeler, sentetik kökenli olmaları ve karmaşık aromatik yapılar içermesinden dolayı su içerisinde kararlı yapıda olmasına sebep olmaktadır. Yüksek konsantrasyonda boyar madde, organik madde ve askıda katı madde (AKM) içeren tekstil atıksularının doğrudan alıcı ortama deşarj edilmesiyle suda ışık geçirgenliğini azaltmakta ve biyolojik aktiviteyi olumsuz yönde etkilemektedir (Bisschops ve Spanjers, 2003; Forgacs ve ark., 2004; Atacag Erkurt, 2010; Yaseen ve Scholz, 2018). Tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksular alıcı ortama deşarj edilmeden önce fiziksel, kimyasal, biyolojik veya ileri oksidasyon prosesleri kullanılarak arıtılmaktadır (Atacag Erkurt, 2010). İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP), toksik ve biyolojik arıtılabilirliği zor organik maddeleri zararsız son ürünlere dönüştürebilmektedir. Fenton, foto–fenton, elektrokimyasal, kimyasal indirgeme, fotokatalitik oksidasyon, ultrases (US) gibi ileri oksidasyon proseslerinin boya gideriminde etkili olduğu yapılan çalışmalarda vurgulanmaktadır (Rezaee ve ark., 2008; Radha ve ark., 2009; Singh ve Arora, 2011; Eren, 2012; Abid ve ark., 2012; Ertugay ve Acar, 2019; Cai ve ark., 2016; Hassaan ve El Nemr, 2017; Sharma ve Kaur, 2018; İleri, 2022). Son zamanlarda atıksudan azo boya, fenol, ağır metal, nitrat, perklorat gibi toksik bileşiklerin gideriminde sıfır değerlikli partiküller (Al^0 , Cu^0 , Fe^0 , Mg^0 , Mn^0 , Ni^0 , Ti^0 , Zn^0) kullanılarak yapılan çalışmalar artmaktadır (Fu ve ark., 2014; İleri ve ark., 2015; Ayyıldız ve ark., 2016; Dutta ve ark., 2016; Raman ve Kanmani, 2016; Nidheesh ve ark., 2018; Marcelo ve ark., 2018; Taherkhani ve Khani, 2019; İleri ve ark., 2019; İleri, 2019; Wang ve ark., 2020; İleri ve Doğu, 2022). Biyolojik ayrışması zor olan kirleticilerin gideriminde en çok kullanılan partiküllerden biri sıfır değerlikli demir (Fe^0) ($E^0(Fe^{2+}/Fe^0) = -0.44$ V) elementidir (Fan ve ark., 2009; Dutta ve ark., 2016; Abd El–Lateef ve ark., 2018; Qui ve ark., 2018). Sudan ağır metal (Li ve ark., 2016), p–nitrofenol (Du ve ark., 2017), klorlu organik bileşikler (Mdlovu ve ark., 2019; Wang ve ark., 2020), perklorat (Lien ve ark., 2010), nitrat (Hwang ve ark., 2011), pestisit (Fu ve ark., 2014) ve azo boya (Cai ve ark., 2015; Hamdy ve ark., 2018) gideriminde Fe^0 elementinin etkili bir indirgeyici olduğu yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur.

Sıfır değerlikli alüminyum (Al^0) partikülü yüksek elektrokimyasal potansiyele ($E^0 = -1.662$ V) sahip etkili bir indirgeyicidir (Bokare ve Choi, 2009; Yang ve ark., 2016). Al^0 partikülü suda bulunan azo boya (Wang ve ark., 2014; Yang ve ark., 2017; Khatri ve ark., 2018; İleri ve Doğu, 2022), nitrat (İleri, 2016; Esfahani ve Datta 2018), nitrobenzen (Yang ve ark., 2017), fenol (Cheng ve ark., 2015; Wu ve ark., 2021), perklorat (Lien ve ark., 2010), krom(VI) (Lin ve ark., 2009; Treviño ve ark., 2014; Fu ve ark., 2015a; Jiang ve ark., 2017), klor (McCafferty, 2003) ve bisfenol A (Liu ve ark., 2011) gibi kirleticilerin adsorpsiyon, oksidasyon ve indirgeme mekanizmaları ile giderimini sağlamaktadır. Denklem 2–4’ de gösterilen reaksiyona göre hidrojen peroksit (H_2O_2) ve serbest radikaller ($OH\cdot$, $HO_2\cdot$, $Cl\cdot$, $SO_4\cdot$) oluşmakta ve Al^0 metali kullanılarak sudan uzaklaştırılması zor olan boyaların giderilmesinde etkili olduğu rapor edilmektedir (Chen ve ark., 2011; Wang ve ark., 2014; Xei ve ark., 2021; İleri ve Doğu, 2022).



Reaksiyon sırasında, pH değerine ve giderime bağlı olarak Al^0 yüzeyi alüminyum hidroksit ($Al(OH)_3$) veya alüminyum oksit (Al_2O_3) ile kaplanmakta ve indirgeme kapasitesi azalmaktadır (Mahmoud ve ark., 2020; ; İleri ve Doğu, 2022). Oksit film oluşumunu önlemek için, Al^0 partikülünün yüzey aktivitesini arttırmak amacıyla asit ile yıkama (İleri ve Doğu, 2022), baz ile yıkama (Wang ve ark., 2014; Xie ve ark., 2021) veya bimetalik formlar (Fe/Al , Pd/Al , Cu/Al , Mn/Al) (Lien ve Zhang, 2002; Yang ve ark., 2013; Fu ve ark., 2014; Fu ve ark., 2015b; Hsu ve ark., 2016; AboliGhasemabadi ve ark., 2020) şeklinde işlemler kullanılarak partikülün adsorpsiyon ve indirgeme kapasitesi arttırılmaktadır. Bu yöntemlere alternatif olarak partikül yüzey aktivitesinin iyileştirilmesi ve oksit tabakanın önlenmesinde son yıllarda US teknolojisi kullanılmaktadır. Ultrasonik oksidasyon sistemi, su arıtımında “kavtasyon” prensibine dayalı olarak çalışan ve ses dalgası ile geliştirilen bir kimyasal

oksidasyon yöntemidir. Ultrases etkisiyle yüksek basınç, sıcaklık ile su ve oksijenin ayrışması sonucu yüksek reaktif özelliğinde oksijen türleri oluşmakta ve üretilen serbest radikallerin ($\text{OH}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$, $\text{Cl}\cdot$, $\text{SO}_4\cdot^-$) ayrışma ve oksidasyon ile kavitasyon olayı gerçekleşmektedir (Suslick, 1998; Mason ve Peters, 2001; Beckett ve Hua, 2001). Kavitasyon adı verilen bu noktada kütle ve ısı transferi çok hızlı gerçekleşmektedir (Mason ve Peters, 2001; Brotchie ve ark., 2012). Ultrasesin etkisiyle su ve oksijen molekülleri serbest hidroksil ($\text{OH}\cdot$) ve hidrojen ($\text{H}\cdot$) radikallerine ayrışmakta (Denklem 5) ve sudan giderimi zor olan organik bileşiklerin ve boyar maddelerin okside olmasında etkili olmaktadır (Breitbach ve ark., 2003; Eren ve O'Shea, 2020; İleri ve Doğu, 2022). Ayrıca açığa çıkan serbest $\text{OH}\cdot$ radikaller reaksiyona girerek H_2O_2 ($E^0= 1.77 \text{ V}$) güçlü oksidantını oluşturmaktadır (Denklem 6) (Breitbach ve ark., 2003; Pokhrel ve ark., 2016). Ultrases prosesinin, Fe^0 (US/ Fe^0) (Chen ve ark., 2011; Eren, 2012b.), Mg^0 (US/ Mg^0) (İleri ve ark., 2015) ve Al^0 (US/ Al^0) (Wang ve ark., 2014; İleri ve Doğu, 2022) partiküllerin yüzeyini aktive ettiği ve giderimi arttırdığı araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir.



Bu çalışma kapsamında, pH, nZVAL dozu ve reaksiyon süresi parametreleri dikkate alınarak tek başına nZVAL, US ve birleşik US/nZVAL proseslerinin BB11 giderimine etkisi araştırılmıştır. Ultrases etkisi ile nZVAL katalizörünün yüzey alanı ve gözenek çapında iyileştirme sağlanması ve BB11 gideriminde tekrar kullanılabilirliğine süreklilik kazandırılması hedeflenmiştir. nZVAL partikülünün kimyasal, fiziksel ve mineralojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM), X-ışını kırınımı (XRD), Brunauer-Emmer-Teller (BET), Mastersizer ve X-ışını floresan (XRF) analizleri ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, adsorpsiyon izoterm ve kinetik modeller kullanılarak değerlendirilmiştir. Belirlenen optimum şartlar dikkate alınarak, nZVAL partikülü reaksiyon sonunda geri kazanılarak BB11 boya gideriminde tekrar kullanılabilirliği araştırılmış ve böylece oluşan atık çamur hacmi minimize edilmiştir.

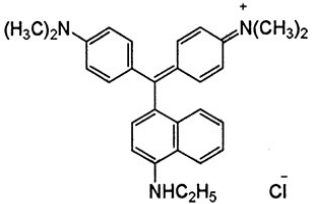
Materyal ve Yöntem

Materyal

Basic Blue 11 Boyar Maddesi

Boya çözeltisi hazırlamak için katyonik özellikte Basic Blue 11 (Victoria Blue R) ($\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{ClN}_3$) boyası kullanılmış ve BB11 boyasına ait özellikler Çizelge 1'de verilmiştir. Boyar maddenin stok çözeltisi 1000 mg/L konsantrasyonunda hazırlanmıştır. İstenilen konsantrasyon aralığına göre seyreltme işlemi yapılmıştır. Deneylerde BB11 boyar maddesinin başlangıç konsantrasyonu 20 mg/L olarak kullanılmıştır.

Çizelge 1. Basic Blue 11 boyasının özellikleri

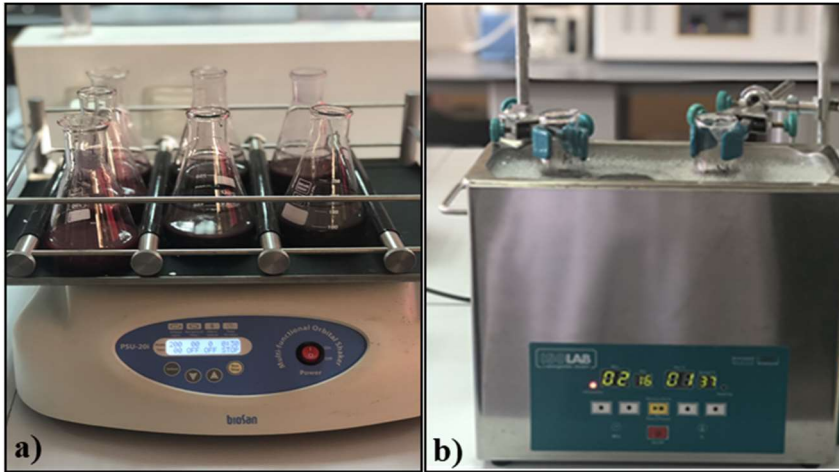
Özellikleri	Basic Blue 11
Kimyasal yapısı	
Kimyasal formülü	$\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{ClN}_3$
C. I. ismi	C.I. Basic Blue 11
Eşanlamlı	Victoria Blue R
Moleküler ağırlığı	458,04 g/mol
λ_{max}	615 nm

Nano–Boyutta Sıfır Değerlikli Alüminyumun Asitle Modifikasyonu

Doğal nZVAL partikülünden (%99 saflıkta, Nanografi) 1 g tartılmış ve 0.10 mol/L hidroklorik asit (HCl, Merck, \geq %36) (50 mL) ile 5 dakika süresince orbital çalkalayıcı (BioSan PSU–20i, Riga, Litvanya) kullanılarak karışım sağlanmıştır (Şekil 1a). Süre sonunda nZVAL partikülü 0.45 μ m çapında membran filtreden süzölmüş ve vakumlu etüvde 50 °C’ de 1 saat kurutma işlemi yapılmıştır. Deneyde asitle modifiye edilen nZVAL partikülü kullanılmıştır. nZVAL partikülünün izoelektrik noktasını (pH_{pzc}) belirlemek için 50 mL hacimde farklı pH (2, 4, 6, 8, 10 ve 12) değerlerine sahip 0.1 M potasyum nitrat (KNO_3 , Merck, \geq %99) çözeltileri hazırlanmış ve içerisine 1 g nZVAL ilave edilerek 24 saat karıştırılmıştır (İleri ve Şanlıyüksel Yücel, 2020). Reaksiyon sonunda çözeltilerin pH değeri pH metre cihazı ile ölçülmüştür (WTW, Almanya). $pH_{başlangıç}$ ’a karşılık ΔpH grafiği çizilmiş ve $y=0$ olan noktadan pH_{pzc} değeri hesaplanmıştır.

Yöntem

Basic Blue 11 giderim deneyleri kapsamında deneysel çalışmalar kesikli reaktör düzeneğinde yürütölmüştür. Örneklerin pH değeri ayarlamasında 0.1 M HCl veya 0.1 M NaOH çözeltileri kullanılmıştır. BB11 boya giderim deneylerinde 40 kHz frekanslı US, nZVAL ve birleşik US/nZVAL prosesleri kullanılmış ve pH, nZVAL dozu ve reaksiyon süresi parametrelerinin BB11 giderim verimine etkisi belirlenmiştir. İlk olarak, nZVAL tek başına kullanılmış ve orbital çalkalayıcı yardımıyla BB11 arıtımına pH, reaksiyon süresi ve nZVAL dozunun etkisi tespit edilmiştir. İkinci aşamada ise, 40 kHz frekanslı ultrases cihazı kullanılmış (Şekil 1b) ve reaksiyon süresi ve nZVAL dozunun etkisi araştırılmıştır. Üçüncü aşamada ise, US prosesi ile nZVAL partikülü birleşik olarak BB11 gideriminde test edilmiş ve pH, reaksiyon süresi ve nZVAL dozunun etkisi belirlenmiştir. Belirlenen optimum şartlar dikkate alınarak, nZVAL partikülünün geri kazanımı ve tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır. Deney sırasında çözeltilerin pH değeri pH metre cihazı ile ölçülmüştür. BB11 absorbans değeri spektrofotometre kullanılarak 615 nm dalga boyunda ölçülmüştür (Hach Lange DR 5000, ABD). Boya giderimi sonrasında elde edilen optimum sonuçlar için reaksiyon mekanizmaları adsorpsiyon izoterm (Langmuir ve Freundlich) ve kinetik (Birinci dereceden, İkinci dereceden, Partikül içi difüzyon ve Elovich) modelleri ile analiz edilmiştir. Deneyler 3 tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. a) Orbital çalkalayıcı, b) 40 kHz frekanslı ultrasonik banyo cihazı

Nano–Boyutta Sıfır Değerlikli Alüminyumun Yüzey Karakterizasyonu

Basic Blue 11 arıtımı amacıyla kullanılan nZVAL partikülünün fiziksel özellikleri partikül boyut ve spesifik yüzey alanı (BET) analizi ile, morfolojik ve kristal yapısı ile elementel içeriği taramalı elektron mikroskopu (SEM–EDS) analizi ile, kimyasal içeriği X–Ray fluorescence (XRF) analizi ve mineralojik bileşimi X–Işınları difraktometresinde (XRD) analizi ile tespit edilmiştir.

Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı ile çözeltide kalan madde miktarı arasındaki ilişkiyi gösteren matematiksel modellerdir (Eren ve ark., 2020). Adsorbanın etkinliğini belirlemede ve sulu çözeltideki bir bileşiğin adsorban üzerinde birikimini ifade eden izoterm modelleri geliştirilmiştir. Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinin tamamen aynı olduğu, adsorpsiyonun adsorban üzerinde tek tabaka halinde tutulduğu ve adsorplanan moleküller sabit olup hareket etmediği ayrıca adsorbanın yüzeyinde enerji dağılımının homojen olduğu kabul edilmektedir (Langmuir, 1916). Langmuir izotermine ait eşitlik denklem (9) ve (10)' da verilmiştir.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{W} \quad (9)$$

$$C_e/q_e = q_{max} * b + C_e/q_{max} \quad (10)$$

q_e : Adsorbanın birim kütlede adsorplanan madde miktarı (mg/g); C_0 : Adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L); C_e : Adsorplanan maddenin çözeltide kalan konsantrasyonu (mg/L); V : Çözelti hacmi (L); W : Adsorban ağırlığı (g); q_{max} : Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g); b : Langmuir sabiti (L/mg).

Freundlich adsorpsiyon izotermi belli miktarda adsorban yüzeyinde adsorplanan madde miktarının üstel bir fonksiyonudur (Freundlich, 1906). Freundlich izotermine ait denklem (11) ve (12)'de verilmiştir.

$$q_e = K_F * C_e * 1/n \quad (11)$$

$$\log q_e = \log K_F + 1/n * \log C_e \quad (12)$$

K_F : Adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğü; n : Adsorpsiyon şiddeti

Adsorpsiyon Kinetik Modellerinin Belirlenmesi

BB 11 boyasının nZVAL üzerinde adsorpsiyonu Lagergren's birinci dereceden (Lagergren, 1898), ikinci dereceden (Ho ve McKay, 1998), partikül içi difüzyon (Weber ve Morris, 1963) ve Elovich (Chien ve Clayton, 1980) kinetik modellerine göre belirlenmiştir. Lagergren's birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği denklem 13' de verildiği şekilde t' 'ye karşılık $\ln(q_e - q_t)$ grafiği çizilmiş ve hız sabiti (k_1) ve q_e miktarı hesaplanmıştır. İkinci dereceden adsorpsiyon kinetiği denklem 14' de verildiği şekilde t' 'ye karşılık t/q_t grafiği çizilmiş ve k_2 ve q_e değeri belirlenmiştir. Parçacık içi difüzyonun modeli için $t^{1/2}$ 'ye karşılık q_t grafiği çizilmiş ve denklem 15' de verilen k_{id} ve C değeri hesaplanmıştır. Elovich kinetik model için q_t 'ye karşılık $\ln t$ grafiği çizilmiş ve denklem 16' da verilen α ve β sabitleri hesaplanmıştır.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (13)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 k_2} + \frac{t}{q_e} \quad (14)$$

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (15)$$

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln \alpha \beta + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t \quad (16)$$

q_t : Herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g); k_1 : Lagergren's hız sabiti (1/dk); k_2 : ikinci dereceden hız sabiti (g/mg dk); k_{id} : parçacık içi difüzyonunun hız sabiti (mg/g dk^{1/2}), α : başlangıç adsorpsiyon oranı (mg/g dk), β : desorpsiyon sabiti (g/mg).

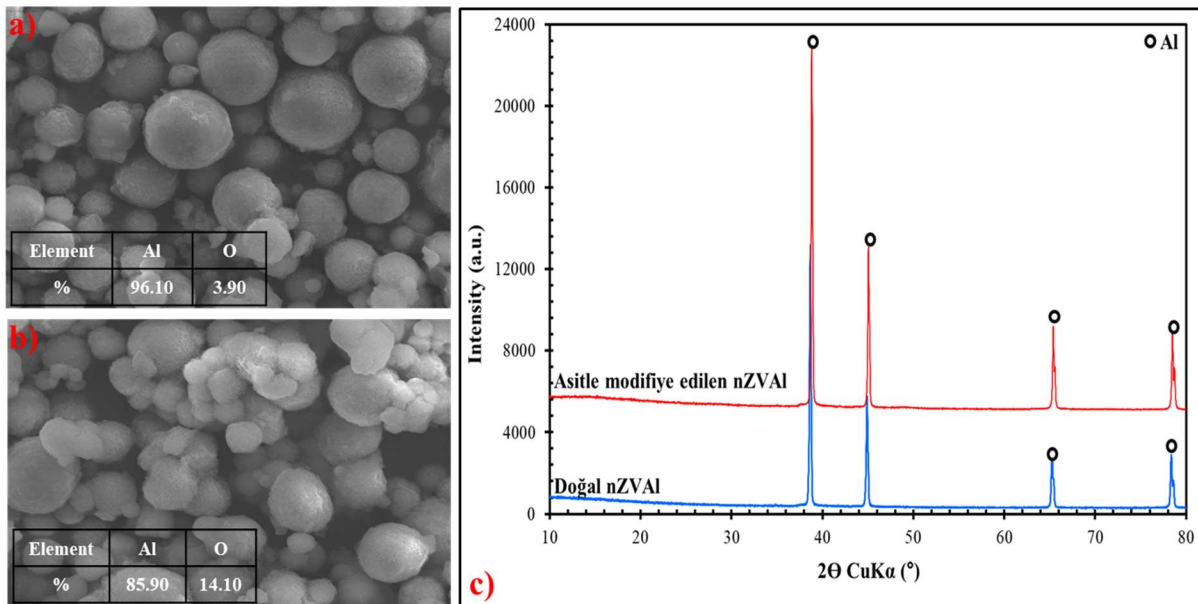
nZVAL Geri Kazanımı ve Tekrar Kullanılabilirliği

Oluşan nZVAL çamur hacminin minimize edilmesi amacıyla, deney sonunda nZVAL partikülü geri kazanılarak BB11 gideriminde tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır. Optimum deneysel şartlar dikkate alınarak (BB11= 20 mg/L, 0.20 g/100 mL, t= 30 dk, pH= 10), nZVAL tek ve birleşik US/nZVAL prosesleri kullanılmış ve 30 dk reaksiyon sonunda nZVAL partikülü vakum altında filtre edilmiş, saf su ve etanol ile yıkanmıştır. Filtrelemeden sonra geri kazanılan nZVAL partikülü 50 C'de etüvde 30 dk kurutulmuştur. Geri kazanılan nZVAL partikülü yeni hazırlanan BB11 boya örneğine ilave edilmiş ve deney tekrar başlatılmıştır. Geri kazanım deneyi giderim verimi %20'nin altına düşene kadar devam ettirilmiştir.

Bulgular ve Tartışma

nZVAL Yüzey Karakterizasyonu

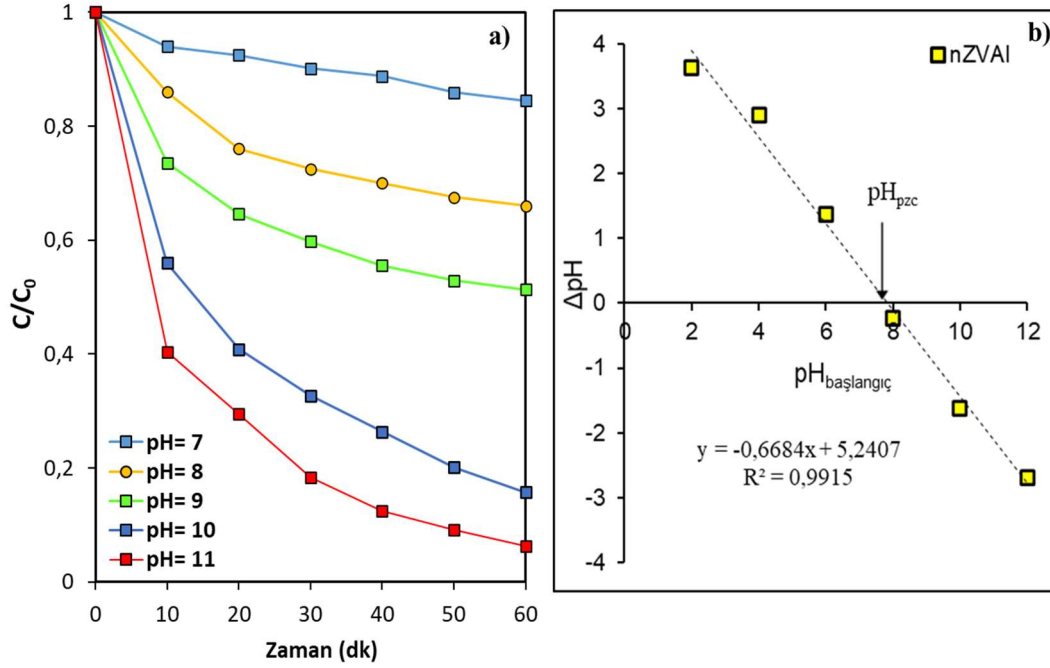
Şekil 2a'da doğal nZVAL ve Şekil 2b'de ise asitle modifiye edilen nZVAL'in FE-SEM görüntüleri gösterilmiştir. FE-SEM görüntülerine göre, doğal nZVAL'in morfolojisi düzgün küresel şekilde dağılım göstermiştir. Asit ile modifikasyondan sonra nZVAL partikül çapının küçüldüğü ve yüzeyinin parçalanmış olduğu görülmektedir. EDS sonucuna göre, temel bileşik olarak alüminyum ve oksijen yüzdesi doğal nZVAL ve asitle modifiye edilen nZVAL için sırasıyla %96.10 ve %3.90 ile %85.90 ve %14.10 olarak belirlenmiştir. XRD analizi ile nZVAL yapısının alüminyumdan oluştuğu ortaya konmuştur (Şekil 2c). Mastersizer analizine göre, doğal nZVAL partikül boyutu ortalama 1967 nm ölçülmüştür. Asitle modifikasyon sonucu nZVAL parçacık boyutunun %32'ye kadar azaldığı belirlenmiştir. BET analizine göre, doğal ve asitle modifiye edilen nZVAL'in yüzey alanı sırasıyla 3.24 m²/g ve 16.38 m²/g olarak ölçülmüştür. XRF analizi ile doğal ve asitle modifiye edilen nZVAL'in alümina (Al₂O₃, %99.86), silika (SiO₂, %0.051), demir oksit (Fe₂O₃, %0.064) ve potasyum oksit (K₂O, %0.025) elementlerinden oluştuğunu tespit edilmiştir.



Şekil 2. Doğal nZVAL (a), asitle modifiye edilen nZVAL (b) partikülünün SEM görüntüsü ve EDS sonucu, nZVAL partikülünün XRD piki (c)

pH Değerinin BB11 Boya Giderimine Etkisi

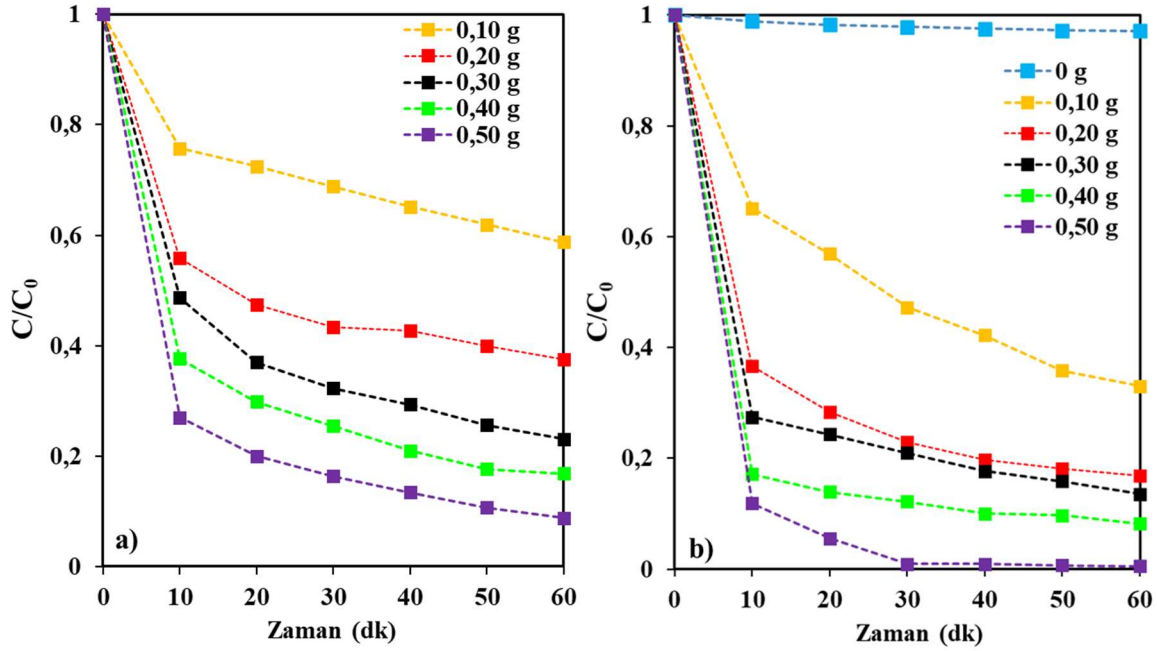
pH değeri hem partikül üzerinde yüzey bağlanma bölgelerini hem de boya moleküllerinin çekim kuvvetini etkilediğinden adsorpsiyon ve oksidasyon sürecini etkilemektedir. pH değerinin BB11 giderimi üzerindeki etkisi nZVAL prosesi kullanılarak farklı başlangıç pH (7–11) değerlerinde araştırılmıştır (Şekil 3a). pH'nın artmasıyla birlikte adsorpsiyon miktarında artış olduğu, nZVAL metali ile pH 10'da en fazla adsorpsiyonun gerçekleştiği belirlenmiştir. nZVAL'in izoelektrik noktası 7.83 olarak hesaplanmıştır (Şekil 3b). pH 8 ve pH 10 aralığında nZVAL yüzeyi negatif olarak yüklendiği ve BB11 kationik boyasının kolayca adsorbe edildiği ortaya konmuştur. nZVAL partikülünün dış yüzeyi pH_{pzc} 'nin altında pozitif yüke sahip iken, $pH > pH_{pzc}$ olduğunda negatif yüzey yüküne sahip olduğundan BB11 arıtımında etkili bir katalizör olduğu belirlenmiştir. Tek başına nZVAL giderim verimi pH 7 ile 11 arasında sırasıyla %15'ten %94'e artmıştır. Düşük pH değerinde nZVAL yüzeyi ile BB11 boya arasında yüzey yükünün etkisi ile elektrostatik itme kuvvetinden dolayı elektron transferi ve difüzyon hızı azaldığından verim düşük elde edilmiştir. nZVAL kullanılarak BB11 giderim verimi en yüksek pH 10 değerinde elde edilmiştir.



Şekil 3. pH değerinin BB11 giderimine etkisi (a), nZVAL izoelektrik noktası (b), BB11= 20 mg/L, nZVAL= 0.20 g/100 mL

nZVAL Dozunun BB11 Boya Giderimine Etkisi

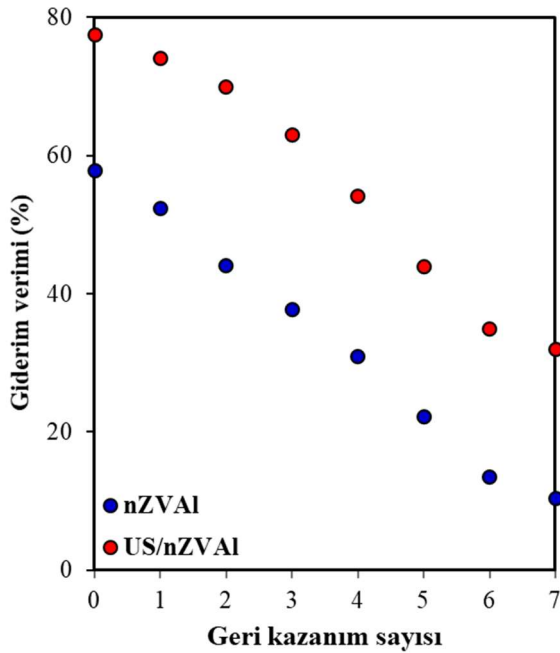
Boya gideriminde kullanılan partikül maddenin yüzey alanı ve porozitesi adsorpsiyon veriminde etkili olmaktadır. Tek başına nZVAL ve birleşik US/nZVAL proseslerinin BB11 giderimi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla deneyler 4 farklı nZVAL dozu (0.20 g, 0.30 g, 0.40 g ve 0.50 g/100 mL) kullanılarak 60 dk boyunca yürütülmüştür (Şekil 4a, b). nZVAL dozunun artırılması ile etkin aktif alan sayısı artmış ve boya giderim verimliliği üzerinde etkili olmuştur. nZVAL dozu 0.40 g'dan 0.50 g'a çıkarıldığında renk giderim oranı az oranda değişmiştir. Ultrases prosesi tek başına uygulandığında BB11 giderimi %15'in altında elde edilmiştir (Şekil 4b). Birleşik US/nZVAL prosesi kullanıldığında daha düşük dozda BB11 giderimi elde edilmiştir. nZVAL dozu 0.10 g'dan 2 katına çıkarıldığında yüksek bir artış elde edilmiştir. nZVAL dozu 0.20 g'dan 0.30 g'a artırıldığında giderim verimi değişmezken, doz 0.50 g uygulandığında BB11 giderimi 30 dk sonunda tamamlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, BB11 giderimi için tek nZVAL uygulandığında 60 dk süre sonunda 0.40 g dozda elde edilen benzer sonuç, birleşik US/nZVAL prosesi uygulandığında 0.20 g dozda tespit edilmiştir. Sonuçlardan görüldüğü üzere, doz arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ve US etkisiyle yüzey alanı artan nZVAL ile kısa sürede ve düşük dozda daha etkili BB11 gideriminin sağlandığı tespit edilmiştir. Benzer sonuçlar yapılan çalışmalarda ortaya konmuştur (Chen ve ark., 2011; Wang ve ark., 2014; İleri ve Doğu, 2022). Birleşik US/ Fe^0 partikülü ile yapılan bir çalışmada, US gücü etkisiyle partikül yüzey alanının arttığı ve böylece adsorpsiyon kapasitesinin arttığı vurgulanmıştır (Chen ve ark., 2011). İleri ve Doğu (2022) tarafından, reaktif mavisi 19 gideriminde nZVAL tek ve birleşik US/nZVAL prosesi kullanılmış ve birleşik US/nZVAL prosesi uygulandığında 0.10 g dozda 30 dk'da elde edilen benzer sonuç, nZVAL tek kullanıldığında 0.20 g dozda 60 dk'da elde edilmiştir.



Şekil 4. nZVAL dozunun BB11 giderimine etkisi, a) nZVAL, b) US/nZVAL, BB11= 20 mg/L, pH= 10

nZVAL Partikülünün Geri Kazanımı ve Tekrar Kullanılabilirliği

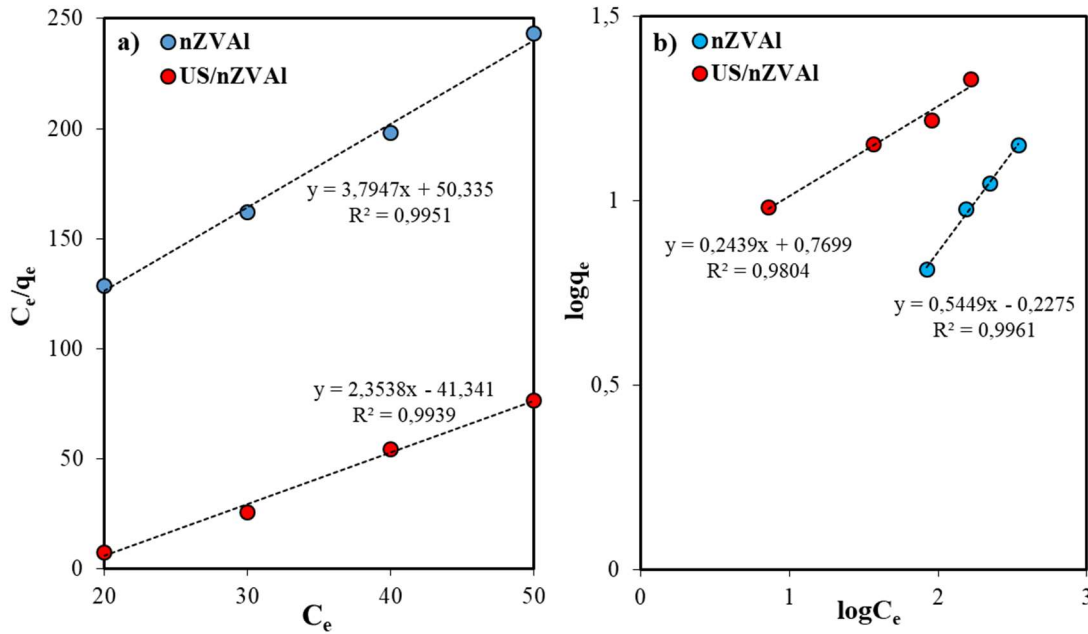
Atık partikül hacim oluşumunu azaltmak amacıyla optimum şartlar altında BB11 gideriminde nZVAL partikülünün tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır. Deney sonunda nZVAL:BB11 partikülü 7 kez geri kazanılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 5'de sunulmuştur. Bu sonuçlara göre, ilk geri kazanımda nZVAL partikülünün reaktifliğinin devam ettiği tespit edilmiştir. Geri kazanım sayısı arttıkça, nZVAL partikülünün aktif yüzey alan sayısının ve kapasitesinin azaldığı görülmektedir. BB11 giderimi incelendiğinde, geri kazanım sayısı arttıkça nZVAL tek kullanıldığında giderim verimi %57'den %10'a azalırken; birleşik US/nZVAL prosesi uygulandığında giderim veriminin %78'den %32'ye azaldığı tespit edilmiştir. %50'nin altına düştüğü giderim verimi dikkate alındığında, birleşik US/nZVAL prosesi kullanıldığında 5 kez, nZVAL tek başına uygulandığında 2 kez partikülün geri kazanılarak BB11 giderimi için tekrar kullanılabilirliği belirlenmiştir. Ultrases etkisi ile aktif yüzey alanı arttığından giderimin devam ettiği ve geri kazanılarak 5 kez tekrar kullanılabilirliği ortaya konmuştur.



Şekil 5. nZVAL partikülünün tekrar kullanılabilirliğinin BB11 giderim verimine etkisi, nZVAL dozu= 0.20 g/100 mL, t= 30 dk, BB11= 20 mg/L, pH= 10

Adsorpsiyon İzoterm Çalışmaları

Farklı başlangıç konsantrasyonlarda (20–50 mg/L) BB11 çözeltisi kullanılarak optimum deneysel şartlarda (nZVAL dozu= 0.20 g/100 mL, t= 30 dk, pH= 10) deney yürütülmüş ve elde edilen sonuçlara Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmıştır (Şekil 6a, b). Langmuir sabitleri q_{max} ile b grafiğın eğim ve kesim noktasından hesaplanmıştır. Freundlich sabiti n grafiğın eğim noktasından, K_f ise grafiğın kesim noktasından hesaplanmıştır. Çizelge 2'de hesaplanan izoterm parametrelerinin ve korelasyon katsayılarının karşılaştırılması verilmiştir. Maksimum adsorplama kapasitesi (q_{max}) nZVAL ve US/nZVAL için 0.26 mg/g ve 0.42 mg/g olarak hesaplanmıştır. Ultrasesin etkisiyle adsorplama kapasitesinin 2 katına çıktığı belirlenmiştir. Hesaplanan korelasyon katsayısına (R^2) göre BB11 giderimi için elde edilen datanın Langmuir adsorpsiyon izotermine uyumlu olduğu tespit edilmiştir.



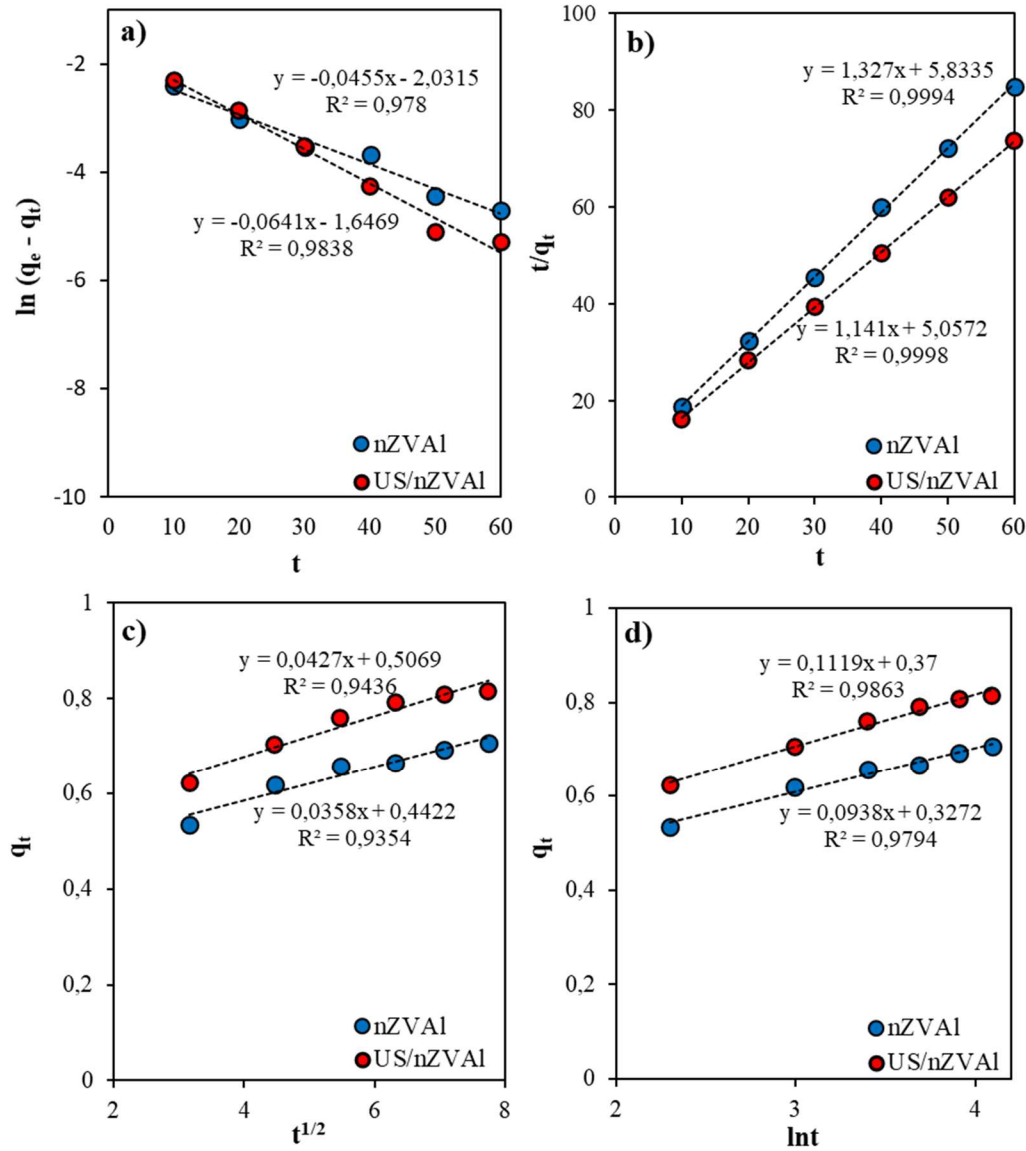
Şekil 6. Adsorpsiyon izoterm grafiği a) Langmuir izotermi, b) Freundlich izotermi

Çizelge 2. BB11 boyasının nZVAL partikülü üzerine adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm parametrelerinin ve korelasyon katsayılarının karşılaştırılması

Adsorpsiyon izotermi	Parametre	nZVAL	US/nZVAL
Langmuir	q_{max} (mg/g)	0.26	0.42
	b (L/mg)	0.076	0.057
	R^2	0.99	0.99
Freundlich	K_f (L/mg)	5.75	0.60
	n	4.16	1.85
	R^2	0.85	0.98

Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon verimi ve hızına etki eden parametrelerin belirlenmesi aşamasında adsorpsiyon kinetiği önemli olmaktadır. nZVAL partikülü üzerinde BB11 boya adsorpsiyonu Lagergren's birinci dereceden, ikinci dereceden, partikül içi difüzyon ve Elovich kinetik modellerine göre belirlenmiştir (Şekil 7a–d). Adsorpsiyon kinetik çalışmasından nZVAL üzerinde BB11 boyasının adsorpsiyonuna ait hesaplanan hız katsayıları ile korelasyon katsayıları karşılaştırmalı olarak Çizelge 3'de verilmiştir. Adsorpsiyon kinetiklerine ait grafikler dikkate alındığında, nZVAL tek ve birleşik US/nZVAL için en yüksek R^2 değerine göre (0.99) ikinci dereceden hız kinetiği modeline uyduğu belirlenmiştir.



Şekil 7. Adsorpsiyon kinetik modelleri a) Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği, b) İkinci dereceden adsorpsiyon kinetiği, c) Parçacık içi difüzyon modeli, d) Elovich kinetik model

Çizelge 3. BB11 boyasının nZVAI üzerine adsorpsiyonunda kinetik parametrelerinin ve hız katsayılarının karşılaştırılması

Model	Parametre	nZVAI	US/nZVAI
Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği	q_e (mg/g)	0.13	0.19
	k_1 (1/dk)	0.04	0.06
	R^2	0.97	0.98
İkinci dereceden adsorpsiyon kinetiği	q_e (mg/g)	0.75	0.87
	k_2 (g/mg dk)	0.30	0.26
	R^2	0.99	0.99
Parçacık içi difüzyon	k_{id} (mg/g dk ^{1/2})	0.03	0.04
	C (mg/g)	0.44	0.50
	R^2	0.93	0.94
Elovich	α (mg/g dk)	2.13	2.34
	β (g/mg)	10.75	9.09
	R^2	0.97	0.98

Sonuç ve Öneriler

Tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan BB11 boyasının giderilmesi amacıyla nZVAL partikülü ile US tek ve birleşik US/nZVAL prosesleri kullanılmış ve giderim verimine pH, nZVAL dozu ve reaksiyon süresinin etkisi ortaya konmuştur. Katyonik karakterde olan BB11 boyasının nZVAL partikülü ile giderim verimi pH 10 değerinde yüksek elde edilmiştir. Ultrases mekanik kuvvet etkisiyle (40 kHz) nZVAL partikülünün yüzey alanı artmış ve çap boyutu azalmıştır. Bu etki ile BB11 giderim verimi düşük doz ve kısa sürede elde edilmiştir. nZVAL partikülü tek başına kullanıldığında 0.40 g nZVAL dozunda 60 dk’ da elde edilen benzer sonuç, birleşik US/nZVAL prosesi kullanıldığında 0.20 g dozda elde edilmiştir. Ultrases etkisi ile nZVAL daha geniş yüzey alana sahip olduğundan geri kazanım sırasında aktifliğinin devam ettiği ve daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu ortaya konmuştur. Buna göre, BB11 gideriminde nZVAL partikülünün tek nZVAL kullanıldığında 2 kez, birleşik US/nZVAL prosesi ile 5 kez geri kazanılarak BB11 gideriminde tekrar kullanılacağı ortaya konmuştur. Adsorpsiyon izoterm çalışmasında elde edilen dataların R^2 değerine göre Langmuir izotermine ve ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiğine uygun olduğu tespit edilmiştir. nZVAL partikülünün adsorplama kapasitesinin yüksek olduğu ve suda bulunan diğer kirleticilerin ve azo boya türlerinin giderimi için alternatif bir katalizör olarak kullanılacağı düşünülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince kısmen desteklenmiştir. Proje Numarası: FBA–2020–3349.

Kaynakça

- Abd El-Lateef, H.M., Khalaf, M., Saleh, M., 2018. Adsorption and removal of cationic and anionic surfactants using zero-valent iron nanoparticles. *J. Mol. Liq.* 268: 497–505. [10.1016/j.molliq.2018.07.093](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.07.093)
- Abid, M.F., Zablouk, M.A., Abid-Alameer, A.M., 2012. Experimental study of dye removal from industrial wastewater by membrane technologies of reverse osmosis and nanofiltration. *IJEHSE.* 9 (1): 1–9. [10.1186/1735-2746-9-17](https://doi.org/10.1186/1735-2746-9-17)
- AboliGhasemabadi, M., Mbarek, W.B., Cerrillo-Gil, A., Roca-Bisbe, H., Casabella, O., Blaquez, P., Pineda, E., Escoda, L., Sunol, J.J., 2020. Azo-dye degradation by Mn-Al powders. *J. Environ. Manage.* 25: 110012. [10.1016/j.jenvman.2019.110012](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.110012)
- Ayyıldız, Ö., Acar, E., İleri, B., 2016. Sonocatalytic reduction of hexavalent chromium by metallic magnesium particles. *Water Air Soil Pollut.* 227: 1–9. [10.1007/s11270-016-3065-y](https://doi.org/10.1007/s11270-016-3065-y)
- Atacag Erkurt, H., 2010. *The Handbook of Environmental Chemistry. Biodegradation of Azo Dyes.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 9. 222 s.
- Beckett, M.A., Hua, I., 2001. Impact of ultrasonic frequency on aqueous sonoluminescence and sonochemistry. *J. Phys. Chem.* 105 (15): 3796–3802. [10.1021/jp003226x](https://doi.org/10.1021/jp003226x)
- Bisschops, I., Spanjers, H., 2003. Literature review on textile wastewater characterization. *Environ. Technol.* 24 (11): 1399–1411. [10.1080/09593330309385684](https://doi.org/10.1080/09593330309385684)
- Bokare, A.D., Choi, W., 2009. Zero-valent aluminum for oxidative degradation of aqueous organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 43 (18): 7130–7135. [10.1021/es9013823](https://doi.org/10.1021/es9013823)
- Breitbach, M., Bathen, D., Schmidt-Traub, H., 2003. Effect of ultrasound on adsorption and desorption processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (22): 5635–5646. [10.1021/ie030333f](https://doi.org/10.1021/ie030333f)
- Brotchie, A., Borisova, D., Belova, V., Möhwald, H., Shchukin, D., 2012. Ultrasonic modification of aluminum surfaces: comparison between thermal and ultrasonics effects. *J. Phys. Chem.* 116 (14): 7952–7956. [10.1021/jp3016408](https://doi.org/10.1021/jp3016408)
- Cai, M.Q., Wei, X.Q., Song, Z.J., Jin, M.C., 2015. Decolorization of azo dye orange g by aluminum powder enhanced by ultrasonic irradiation. *Ultrason. Sonochem.* 22: 167–173. [10.1016/j.ultsonch.2014.06.023](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.06.023)
- Cai, M., Su, J., Lian, G., Wei, X., Dong, C., Zhang, H., Jin, M., Wei, Z., 2016. Sono-advanced fenton decolorization of azo dye orange g: analysis of synergistic effect and mechanisms. *Ultrason. Sonochem.* 31: 193–200. [10.1016/j.ultsonch.2015.12.017](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.12.017)
- Chen, B., Wang, X., Wang, C., Jiang, W., Li, S., 2011. Degradation of azo dye direct sky blue 5B by sonication combined zero-valent iron. *Ultrason. Sonochem.* 18 (5): 1091–1096. [10.1016/j.ultsonch.2011.03.026](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2011.03.026)
- Cheng, Z., Fu, F., Pang, Y., Tang, B., Lu, J., 2015. Removal of phenol by acid-washed zero-valent aluminum in the presence of H₂O₂. *Chem. Eng. Sci.* 260: 284–290. [10.1080/19443994.2015.1006259](https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1006259)
- Chien, S.H., Clayton, W.R., 1980. Application of elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44: 265–268. [10.2136/sssaj1980.03615995004400020013x](https://doi.org/10.2136/sssaj1980.03615995004400020013x)
- Deng, D., Lamssali, M., Aryal, N., Ofori-Boadu, A., Jha, M. K., Samuel, R.E., 2020. Textiles wastewater treatment technology: a review. *Water Environ. Res.* 92 (10): 1805–1810. [10.1002/wer.1437](https://doi.org/10.1002/wer.1437)
- Du, J., Che, D., Li, X., Guo, W., Ren, N., 2017. Factors affecting p-nitrophenol removal by microscale zero-valent iron coupling with weak magnetic field. *RSC Adv.* 7: 18231–18237. [10.1039/C7RA02002C](https://doi.org/10.1039/C7RA02002C)
- Dutta, S., Saha, R., Kalita, H., Bezbaruah, A.N., 2016. Rapid reductive degradation of azo and anthraquinone dyes by nanoscale zero-valent iron. *Environ. Technol. Innov.* 5: 176–187. [10.1016/j.eti.2016.03.001](https://doi.org/10.1016/j.eti.2016.03.001)
- Eren, Z., 2012a. Ultrasound as a basic and auxiliary process for dye remediation: a review. *J. Environ. Manage.* 104: 127–141. [10.1016/j.jenvman.2012.03.028](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.03.028)
- Eren, Z., 2012b. Degradation of an azo dye with homogeneous and heterogeneous catalysts by sonophotolysis. *Clean – Soil, Air, Water.* 40 (11): 1284–1289. [10.1002/clen.201100384](https://doi.org/10.1002/clen.201100384)
- Eren, Z., O’Shea, K., 2020. Definition of the optimum conditions of dual frequency (20 kHz+640 kHz) ultrasonic system by decolorization of crystal violet dye. *J. Fac. Eng. Archit. Gaz.* 35 (3): 1257–1268. [10.17341/gazimmfd.563811](https://doi.org/10.17341/gazimmfd.563811)

- Eren, Z., Bozkurt, A.E., Dönmez, Z., 2020. Fuel–oil kaynaklı bir uçucu kül olan Hopa termik santrali uçucu külünün adsorpsiyon kapasitesinin incelenmesi. *J. Environ. Natur. Stud.* 2 (2): 69–85.
- Ertugay, N., Acar, F.N., 2013. Sonokatalitik oksidasyon ile direct blue 71 azo boyasının renk giderimi. *İğdır Üniv. Fen Bilim. Enst. Der.* 3 (1): 55–60. [10.1080/19443994.2013.774296](https://doi.org/10.1080/19443994.2013.774296)
- Esfahani, A.R., Datta, T., 2018. Nitrate removal from water using zero–valent aluminium. *J. Water Environ. Technol.* 34 (2020): 25–36. [10.1111/wej.12438](https://doi.org/10.1111/wej.12438)
- Fan, J., Guo, Y., Wang, J., Fan, M., 2009. Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles. *J. Hazard. Mater.* 166 (2–3): 904–910. [10.1016/j.jhazmat.2008.11.091](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.091)
- Forgacs, E., Cserhati, T., Oros, G., 2004. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int.* 30 (7): 953–971. [10.1016/j.envint.2004.02.001](https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.02.001)
- Freundlich, H., 1906. Adsorption in solution. *Phys. Chem. Soc.* 40: 1361–1368.
- Fu, F., Dionysiou, D.D., Liu, H., 2014. The use of zero–valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: a review. *J. Hazard. Mater.* 267: 194–205. [10.1016/j.jhazmat.2013.12.062](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.062)
- Fu, F., Han, W., Cheng, Z., Tang, B., 2015a. Removal of hexavalent chromium from wastewater by acid–washed zero–valent aluminum. *Desalin. Water Treat.* 57, 5592–5600. [10.1080/19443994.2015.1006259](https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1006259)
- Fu, F., Cheng, Z., Dionysiou, D.D., Tang, B., 2015b. Fe/Al bimetallic particles for the fast and highly efficient removal of Cr(VI) over a wide pH range: performance and mechanism. *J. Hazard. Mater.* 298: 261–269. [10.1016/j.jhazmat.2015.05.047](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.05.047)
- Hamdy, A., Mostafa, K., Nasr, N., 2018. Zero–valent iron nanoparticles for methylene blue removal from aqueous solutions and textile wastewater treatment, with cost estimation. *Water Sci. Technol.* 78 (2): 367–378. [10.2166/wst.2018.306](https://doi.org/10.2166/wst.2018.306)
- Hassaan, M.A., El Nemr, A., 2017. Advanced oxidation processes for textile wastewater treatment. *J. Photochem. Photobiol. C.* 2 (3): 85–93. [10.11648/j.ijpp.20170203.13](https://doi.org/10.11648/j.ijpp.20170203.13)
- Ho, Y., McKay, G., 1998. Pseudo–second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34: 451–465. [10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- Hsu, L.C., Chen, K.Y., Chan, Y.T., Deng, Y., Hwang, C.E., Liu, Y.T., Wang, S.L., Kuan, W.H., Tzou, Y.M., 2016. MS title: catalytic oxidation and removal of arsenite in the presence of Fe ions and zero–valent Al metals. *J. Hazard. Mater.* 317: 237–245. [10.1016/j.jhazmat.2016.05.071](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.071)
- Hwang, Y.H., Kim, D.G., Shin, H.S., 2011. Mechanism study of nitrate reduction by nano zero valent iron. *J. Hazard. Mater.* 185: 1513–1521. [10.1016/j.jhazmat.2010.10.078](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.078)
- İleri, B., Ayyıldız, O., Apaydın, O., 2015. Ultrasound–assisted activation of zero–valent magnesium for nitrate denitrification: identification of reaction by–products and pathways. *J. Hazard. Mater.* 292: 1–8. [10.1016/j.jhazmat.2015.03.004](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.03.004)
- İleri, B., 2016. Ultrases ve sıfır yüklü metal partikülleri (Al^0 ve Mg^0) ile nitratın denitrifikasyonu. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Doktora Tezi. 118 s.
- İleri, B., 2019. Removal of methyl red dye by adsorption process using modified fly ash with ultrasound process. *Dokuz Eylül Univ. Fac. Engin. J. Sci. Eng.* 21 (61): 25–40. [10.21205/deufmd.2019216103](https://doi.org/10.21205/deufmd.2019216103)
- İleri, B., Terzioğlu, O., Çiçi, Y., 2019. Sıfır değerlikli mangan ve ultrases ile nitratın kimyasal denitrifikasyonu. *ÇOMÜ Fen Bilim. Enst. Der.* 5 (1): 32–48. [10.28979/comufbed.529912](https://doi.org/10.28979/comufbed.529912)
- İleri, B., Şanlıyüksel Yücel, D., 2020. Metal removal from acid mine lake using ultrasound–assisted modified fly ash at different frequencies. *Environ. Monit. Assess.* 192: 1–18. [10.1007/s10661-020-8150-4](https://doi.org/10.1007/s10661-020-8150-4)
- İleri, B., 2022. Sono–assisted adsorption of acid violet 7 and basic violet 10 dyes from aqueous solutions: evaluation of isotherm and kinetic parameters. *Environ. Eng. Res.* 27 (1): 200287. [10.4491/eer.2020.287](https://doi.org/10.4491/eer.2020.287)
- İleri, B., Doğu, İ., 2022. Sono–degradation of reactive blue 19 in aqueous solution and synthetic textile industry wastewater by nanoscale zero–valent aluminum. *J. Environ. Manage.* 303: 114200. [10.1016/j.jenvman.2021.114200](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114200)
- Jiang, B., Xin, S., Gao, L., Luo, S., Xue, J., Wu, M., 2017. Dramatically enhanced aerobic Cr(VI) reduction with scrap zero–valent aluminum induced by oxalate. *Chem. Eng. J.* 308: 588–596. [10.1016/j.cej.2016.09.098](https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.098)

- Khatri, J., Nidheesh, P.V., Singh, T.S.A., Suresh Kumar, M., 2018. Advanced oxidation processes based on zero-valent aluminium for treating textile wastewater. *Chem. Eng.* 348: 67–73. [10.1016/j.ccej.2018.04.074](https://doi.org/10.1016/j.ccej.2018.04.074)
- Lagergren, S. 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kung Sven Vetens Hand Band.* 24: 1–39.
- Langmuir, I., 1916. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40: 1361–1403. [10.1021/ja02242a004](https://doi.org/10.1021/ja02242a004)
- Li, L., Hu, J., Shi, X., Fan, M., Luo, J., Wei, X., 2016. Nanoscale zero-valent metals: a review of synthesis, characterization, and applications to environmental remediation. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23: 17880–17900. [10.1007/s11356-016-6626-0](https://doi.org/10.1007/s11356-016-6626-0)
- Li, S., Wang, W., Liang, F., Wei-Xian, Z., 2016. Heavy metal removal using nanoscale zero-valent iron (nZVI): theory and application. *J. Hazard. Mater.* 322 (Part A): 163–171. [10.1016/j.jhazmat.2016.01.032](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.01.032)
- Lien, H.L., Zhang, W., 2002. Enhanced dehalogenation of halogenated methanes by bimetallic Cu/Al. *Chemosphere.* 49: 371–378. [10.1016/S0045-6535\(02\)00248-5](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00248-5)
- Lien, H.L., Yu, C.C., Lee, Y.C., 2010. Perchlorate removal by acidified zero-valent aluminum and aluminum hydroxide. *Chemosphere.* 80 (8): 888–893. [10.1016/j.chemosphere.2010.05.013](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.05.013)
- Lin, C.J., Wang, S.L., Huang, P.M., Tzou, Y.M., Liu, J.C., Chen, C.C., Chen, J.H., Lin, C., 2009. Chromate reduction by zero-valent Al metal as catalyzed by polyoxometalate. *Water Res.* 43: 5015–5022. [10.1016/j.watres.2009.08.015](https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.08.015)
- Liu, W., Zhang, H., Cao, B., Lin, K., Gan, J., 2011. Oxidative removal of bisphenol A using zero valent aluminum–acid system. *Water Res.* 45 (4): 1872–1878. [10.1016/j.watres.2010.12.004](https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.12.004)
- Mahmoud, A.S., Farag, R.S., Elshfai, M.M., Mohamed, L.A., Ragheb, S.M., 2020. Nano zero-valent aluminum (nZVAL) preparation, characterization, and application for the removal of soluble organic matter with artificial intelligence, isotherm study, and kinetic analysis. *Water Air Soil Pollut.* 12: 1–13. [10.1177/1178622119878707](https://doi.org/10.1177/1178622119878707)
- Marcelo, C.R., Puiatti, G.A., Nascimento, M.A., Oliveira, A.F., Lopes, R.P., 2018. Degradation of the reactive blue 4 dye in aqueous solution using zero-valent copper nanoparticles. *J. Nanomater.* 2018: 1–10. [10.1155/2018/4642038](https://doi.org/10.1155/2018/4642038)
- Mason, T.J., Peters, D., 2001. *Advances in sonochemistry, ultrasound in environmental protection.* 6, JAI an Imprint of Elsevier Science, England.
- McCafferty, E., 2003. Sequence of steps in the pitting of aluminum by chloride ions. *Corros. Sci.* 45 (7): 1421–1438. [10.1016/S0010-938X\(02\)00231-7](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00231-7)
- Mdlovu, N.V., Lin, K.S., Chen, C.Y., Mavuso, F.A., Kunene, S.C., Carrera Espinoza, M.J., 2019. In-situ reductive degradation of chlorinated DNAPLs in contaminated groundwater using polyethyleneimine-modified zero-valent iron nanoparticles. *Chemosphere.* 224: 816–826. [10.1016/j.chemosphere.2019.02.160](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.160)
- Nidheesh, P.V., Khatri, J., Singh, T.S.A., Gandhimathi, R., Ramesh, S.T., 2018. Review of zero-valent aluminium-based water and wastewater treatment methods. *Chemosphere.* 200: 621–631. [10.1016/j.chemosphere.2018.02.155](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.155)
- Pokhrel, N., Vabbina, P.K., Pala, N., 2016. Sonochemistry: science and engineering. *Ultrason. Sonochem.* 29: 104–128. [10.1016/j.ultsonch.2015.07.023](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.07.023)
- Qui, G., Wu, Y., Qi, L., Chen, C., Bao, L., Qui, M., 2018. Study on the degradation of azo dye wastewater by zero-valent iron. *Nat. Environ. Pollut. Technol.* 17 (2): 479–483.
- Radha, K.V., Sridevi, V., Kalaivani, K., 2009. Electrochemical oxidation for the treatment of textile industry wastewater. *Biores. Technol.* 100: 987–990. [10.1016/j.biortech.2008.06.048](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.06.048)
- Raman, C.D., Kanmani, S., 2016. Textile dye degradation using nano zero valent iron: a review. *J. Environ. Manage.* 177 (15): 341–355. [10.1016/j.jenvman.2016.04.034](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.04.034)
- Rezaee, A., Ghaneian, M.T., Hashemian, S.J., Moussavi, G., Khavanin, A., Ghanizadeh, G., 2008. Decolorization of reactive blue 19 dye from textile wastewater by the UV/H₂O₂ Process. *Res. J. Appl. Sci.* 8: 1108–1112. [10.3923/jas.2008.1108.1112](https://doi.org/10.3923/jas.2008.1108.1112)
- Sharma, S. Kaur, A., 2018. Various methods for removal of dyes from industrial effluents—a review. *Indian J. Sci. Technol.* 11 (12): 1–21. [10.17485/ijst/2018/v11i12/120847](https://doi.org/10.17485/ijst/2018/v11i12/120847)

- Singh, K., Arora, S., 2011. Removal of synthetic textile dyes from wastewaters: a critical review on present treatment technologies. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 41: 807–878. [10.1080/10643380903218376](https://doi.org/10.1080/10643380903218376)
- Taherkhani, S., Khani, A., 2019. Preparation of nanosized zero-valent zinc (Zn⁰) immobilized on ZnO as redox nanocomposite for degradation of methyl orange from aqueous solution. *J. Environ. Health Sustain. Dev.* 4 (1): 557–66. [10.18502/jehsd.v4i1.486](https://doi.org/10.18502/jehsd.v4i1.486)
- Treviño, P., Ibanez, J.G., Vasquez-Medrano, R., 2014. Chromium(VI) reduction kinetics by zero-valent aluminum. *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (5): 2556–2564.
- Wang, A., Guo, W., Hao, F., Yue, X., Leng, Y., 2014. Degradation of acid orange 7 in aqueous solution by zero-valent aluminum under ultrasonic irradiation. *Ultrason. Sonochem.* 21 (2): 572–575. [10.1016/j.ultsonch.2013.10.015](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.10.015)
- Wang, W., Zhao, P., Hu, Y., Zan, R., 2020. Application of weak magnetic field coupling with zero-valent iron for remediation of groundwater and wastewater: a review. *J. Clean. Prod.* 262: 121341. [10.1016/j.jclepro.2020.121341](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121341)
- Weber, W.J., Morris, J.K., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div.* 89: 31–60. [10.1061/JSEDAI.0000467](https://doi.org/10.1061/JSEDAI.0000467)
- Wu, S., Yang, S., Li, Q., Wang, M., Xue, Y., 2021. Iron(II) sulfate crystals assisted mechanochemical modification of microscale zero-valent aluminum (mZVAL) for oxidative degradation of phenol in water. *Chemosphere.* 274: 129767. [10.1016/j.chemosphere.2021.129767](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129767)
- Xei, S., Yang, Y., Gai, W.Z., Deng, Z.Y., 2021. Oxide modified aluminum for removal of methyl orange and methyl blue in aqueous solution. *RSC Adv.* 11: 867. [10.1039/D0RA09048D](https://doi.org/10.1039/D0RA09048D)
- Yagub, M.T., Sen, T.K., Afroze, S., Ang, H.M., 2014. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 209: 172–184. [10.1016/j.cis.2014.04.002](https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002)
- Yang, B., Deng, S., Yu, G., Lu, Y., Zhang, H., Xiao, J., Chen, G., Cheng, X., Shi, L., 2013. Pd/Al bimetallic nanoparticles for complete hydrochlorination of 3-chlorophenol in aqueous solution. *Chem. Eng. J.* 219: 492–498. [10.1016/j.cej.2012.11.108](https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.108)
- Yang, S., Zheng, D., Chang, S., Shi, C., 2016. Zero valent aluminum based oxidation/reduction technology applied in water treatment. *Prog. Chem.* 28 (5): 754–762. [10.7536/PC151047](https://doi.org/10.7536/PC151047)
- Yang, S., Zheng, D., Ren, T., Zhang, Y., Xin, J., 2017. Zero-valent aluminum for reductive removal of aqueous pollutants over a wide pH range: performance and mechanism especially at near-neutral pH. *Water Res.* 123: 704–714. [10.1016/j.watres.2017.07.013](https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.013)
- Yaseen, D.A., Scholz, M., 2018. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16 (4): 1193–1226. [10.1007/s13762-018-2130-z](https://doi.org/10.1007/s13762-018-2130-z)