



Çevre dostu atıksu arıtımı yöntemleri ile mikrokirletici giderimi kinetiğinin incelenmesi: LaFeO₃ perovskit tipi katalizör varlığında metilen mavisinin Fenton benzeri oksidasyonu

Burcu Palas^{ID*}, Gülin Ersöz^{ID}, Süheyda Atalay^{ID}

Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 35100, İzmir, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- LaFeO₃ katalizör varlığında metilen mavisinin %74,5 organik giderimi ve %94,6 renk giderimi
- Yalancı birinci mertebeden reaksiyon kinetiği, 130,8 kJ/mol aktivasyon enerjisi
- *L. sativum* kök büyümesindeki inhibisyon cinsinden %1,2 toksisite

Makale Bilgileri

Geliş: 20.07.2016

Kabul: 11.06.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.369536

Anahtar Kelimeler:

Mikrokirleticiler,
metilen mavisi,
fenton benzeri oksidasyonu,
lafe₃ perovskit katalizör,
kinetik çalışma,
toksisite testi

ÖZET

Tıp, eczacılık, kimya ve tekstil gibi çeşitli sektörlerde geniş kullanım alanı bulunan metilen mavisi endüstriyel atıksularda sıklıkla rastlanan kirleticiler arasındadır. Bu çalışmada LaFeO₃ perovskit tipi katalizörün farklı reaksiyon koşulları altında hedef mikrokirletici olarak seçilen metilen mavisinin Fenton benzeri oksidasyonunda sergilediği katalitik performans araştırılmıştır. Parametrik çalışmada başlangıç metilen mavisi derişimi 1 ppm'de sabit tutulmuştur. 0,05 g/L katalizör yüklemesi, 0,1 mM başlangıç H₂O₂ derişimi, pH=3,5 ve 45°C tepkime sıcaklığı olarak belirlenen optimum koşullar altında %74,5 organik madde giderimi ve %94,6 renk giderimi sağlanmıştır. Optimum koşullarda gerçekleştirilen demir liçi analizlerine göre arıtılan sudaki demir derişimi 0,63 ppm olmuştur. Saf suda ve arıtılan metilen mavisi çözeltisinde büyüyen *Lepidium sativum* kök uzunluklarının karşılaştırılmasıyla hesaplanan toksisite, kök büyümesindeki inhibisyon cinsinden %1,2 olarak hesaplanmıştır. Kinetik çalışmada renk giderimi için bir mekanizma önerilmiş ve tepkime hız denkliği türetilmiştir. Yalancı birinci birinci mertebeden tepkime kinetiğini takip eden renk gideriminde aktivasyon enerjisi ve ön-üstel faktör sırasıyla 130,8 kJ/mol ve 1,2×10²⁰ dk⁻¹ olarak bulunmuştur.

Investigation of the kinetics of the micropollutant removal by using environmentally-friendly wastewater treatment methods: Fenton like oxidation of Methylene Blue in the presence of LaFeO₃ perovskite type of catalysts

H I G H L I G H T S

- 74.5% degradation and 94.6% decolorization of Methylene Blue in the presence of LaFeO₃ catalyst
- Pseudo first order reaction kinetics, 130.8 kJ/mole of activation energy
- 1.2% of toxicity in terms of *L. sativum* growth inhibition

Article Info

Received: 20.07.2016

Accepted: 11.06.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.369536

Keywords:

Micropollutant,
methylene blue,
fenton-like oxidation,
lafe₃ perovskite catalyst,
kinetic study,
toxicity test characterization

ABSTRACT

Methylene Blue which has a wide usage area in various sectors including the medicine, pharmaceuticals, chemistry and textile is one of the common pollutants found in industrial wastewaters. In this study, the catalytic performance of LaFeO₃ perovskite type of catalyst under different reaction conditions in Fenton-like oxidation of the target micropollutant, Methylene Blue was compared. In the parametric study the initial H₂O₂ concentration was fixed at 1 ppm (1000 µg/L). The aromatic degradation and the decolorization efficiencies were evaluated as 74.5% and 94.6%, respectively, under the optimum reaction conditions which were determined as 0.05 g/L of catalyst loading, 3.5 of pH, 0.1 mM of the initial H₂O₂ concentration and 45°C. The iron leaching under the optimum conditions was 0.63 ppm. The toxicity tests were performed by the comparison of the *Lepidium sativum* root lengths growing in the treated dye solution and the distilled water. The toxicity was evaluated as 1.2% in terms of root growth inhibition. In the kinetic study a reaction mechanism was proposed and the reaction rate equation was derived. The decolorization reaction followed pseudo first order reaction kinetics. The activation energy and the pre-exponential factor were calculated as 130.8 kJ/mole and 1.2 ×10²⁰ min⁻¹, respectively.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: burcu.palas@ege.edu.tr / Tel: +90 232 311 1481

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Endüstriyel, tarımsal, tıbbi ve evsel aktiviteler sonucu atıksulara karışan mikrokirleticiler son yılların en önemli çevre sorunları arasında yer almaktadır. İlaç, kişisel bakım ürünü, pestisit ve endokrin sistemini bozan bileşiklerden oluşan mikrokirleticiler çevre ve insan sağlığını tehdit etmektedir [1]. Zehirli ve kararlı yapıya sahip bileşenlerden oluşan atıksulara alıcı ortamlara deşarj edilmeden önce ekonomik ve etkili arıtım yöntemlerinin uygulanması önem taşımaktadır [2]. İleri oksidasyon prosesleri aktif çamur prosesi gibi geleneksel atıksu arıtım yöntemleri ile artılamayan biyobozunurluğu düşük mikrokirleticilerin giderimi için iyi birer alternatif teşkil etmektedir [3]. Atıksu arıtımında uygulanan yeşil teknolojiler arasında önemli bir yer tutan ileri oksidasyon proseslerinde açığa çıkan hidroksil radikalleri (*OH) seçici olmaksızın geniş bir yelpazedeki organik kirleticileri H_2O , CO_2 ve diğer inorganik iyonlara parçalamaktadır [4]. Demir içeren katalizörler varlığında H_2O_2 'nin katalitik parçalanması ile *OH radikali üreten Fenton oksidasyonu [5] en düşük maliyetli ve en kolay uygulanabilir ileri oksidasyon proseslerindedir. Günümüzde arıtılan sudaki metal içini en aza indirmek, çalışılan pH aralığını genişletmek ve katalizör geri kazanım basamağını kolaylaştırmak için heterojen Fenton benzeri prosesleri tercih edilmektedir. ABO_3 (A: Nadir Toprak Elementleri, B: Geçiş Metali) kristal yapısındaki perovskitler yüksek katalitik aktiviteleri, termal ve kimyasal stabiliteleri [6] ve arıtılan sudan kolay geri kazanılabilir olma özellikleri ile heterojen Fenton benzeri proseslerinde kullanıma en elverişli katalizörler arasındadır.

Bu çalışmada $LaFeO_3$ perovskit tipi katalizör varlığında metilen mavisinin Fenton benzeri oksidasyonu ile sudan uzaklaştırılması incelenmiştir. Katyonik bazik bir boyar madde olan metilen mavisini tekstil endüstrisi başta olmak üzere tıp, eczacılık ve kimya gibi çeşitli alanlarda kullanım alanı bulunduğu için hedef mikrokirletici madde olarak seçilmiştir. Alerjik, kanserojen ve mutajenik etki yaptığı bilinen bazik boyar maddelerin atıksulardan uzaklaştırılması önem arz etmektedir [7]. Ayrıca sudaki boyar maddeler oldukça düşük derişimlerde dahi suyun pH değerini değiştirmekte ve kimyasal oksijen ihtiyacını arttırmaktadır [8]. Boyar maddelerin biyolojik olarak bozunması zor ve geleneksel fizikokimyasal arıtım yöntemlerine karşı dirençli karakteristik özellikleri [9] nedeniyle bu çalışmada metilen mavisinin gideriminde uygulanmak üzere etkili ve çevredostu Fenton oksidasyonu yöntemi tercih edilmiştir. Araştırma kapsamında yürütülen kinetik çalışma, demir içi ve toksisite analizleri ile söz konusu çevre dostu arıtım yönteminin endüstriyel uygulamalarını teşvik etmek için veri oluşturulması hedeflenmektedir. Literatürde metilen mavisinin giderimi üzerine yayımlanmış çok sayıda çalışma yer alsa da metilen mavisinin ileri oksidasyonda mikrokirletici olarak ele alındığı ve renk gideriminin yanı sıra organik madde giderimi yüzdelерinin de incelendiği herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. $LaFeO_3$ katalizör varlığında Fenton benzeri oksidasyonu ile metilen mavisinin organik giderimi

değerlerinin saptanması ve yorumlanması, Sözde Yatışkın Durum Hipotezi'ne (Pseudo Steady State Hypothesis) dayanan bir tepkime mekanizması önerilmesi ve *Lepidium sativum* ile toksisite testleri yapılarak son ürünlerin zehirliliğinin tespit edilmesi bu çalışmanın özgün değerini oluşturmaktadır.

2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

2.1. Katalizör Hazırlanışı (Catalyst Preparation)

$LaFeO_3$ perovskit tipi katalizör sol-jel sitrat yöntemi ile hazırlanmıştır. Eşit mollerdeki $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Lantan nitrat heksahidrat) ve $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (demir(III) nitrat nonahidrat) suda çözüldükten sonra şelant olarak $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ve $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ mollerinin 3/2 katı molde $HOC(COOH)(CH_2COOH)_2 \cdot H_2O$ (sitrik asit monohidrat) eklenmiştir. Karışım jel oluşumu gözleninceye dek $80^\circ C$ 'de ısıtılmıştır. Jel $150^\circ C$ 'de 6 saat kurutulduktan sonra toz haline getirilen katalizör nitratların uzaklaştırılması ile $LaFeO_3$ perovskit yapısının oluşumu için $750^\circ C$ 'de 5 saat kalsine edilmiştir.

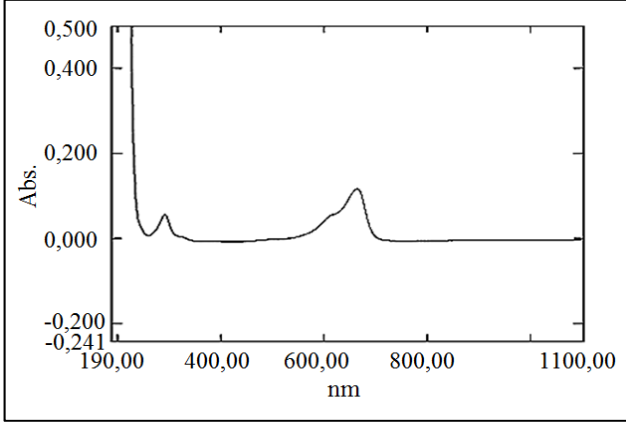
2.2. Deneysel Sistemi ve Yöntem (Experimental Setup and Procedure)

Deneysel sistemi temel olarak üç boyunlu bir cam balon reaktör ve bir sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcıdan oluşmaktadır. Deneylerde 500 mL'lik 1 ppm metilen mavisini çözeltilisinin pH ayarlaması yapıldıktan sonra reaktöre yüklenmektedir. Reaktördeki sıcaklık istenen değere geldiğinde belirlenen miktarlarda H_2O_2 ve $LaFeO_3$ katalizör tepkime ortamına eklenmiştir. Fenton benzeri oksidasyonu ile $LaFeO_3$ katalizör varlığında Metilen Mavisinin giderimi için yapılan ön çalışmalarda 90. dakikadan sonra organik giderimi ve renk giderimi değerlerinde kayda değer bir artış meydana gelmediği için bu çalışmada reaksiyon süresi 90 dakika olarak seçilmiştir. 90 dakikalık deneyler süresince belirli aralıklara örnek alınarak organik giderimi ve renk giderimi analizleri yapılmıştır.

2.3. Analiz (Analysis)

2.3.1. Organik giderimi ve renk giderimi analizleri (Degradation and decolorization analyses)

Metilen mavisinin organik giderimi ve renk giderimi analizleri UV-Görünür Bölge Spektrofotometresi (Thermo Genesys 10S) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 1'deki spektrumda metilen mavisinin 294 nm ve 663 nm'de iki belirgin pik verdiği görülmektedir. Metilen mavisinin Fenton benzeri oksidasyonu süresince gerçekleşen organik giderimi (aromatik halka parçalanması) 294 nm'de ölçülen absorbans değerlerindeki düşüş ile tespit edilmektedir. Metilen mavisinin gibi tiazin grubu boyaların renk giderimi ise boya moleküllerindeki kromoforların elektron alması ya da proton kaybetmesi yoluyla gerçekleşmektedir. Metilen mavisinin renk giderimi Şekil 2'de gösterilmektedir [10]. 663 nm'de ölçülen absorbans değerlerindeki düşüş metilen mavisindeki renk giderimini ifade etmektedir.



Şekil 1. Metilen mavisi Spektrumu (Spectrum of methylene blue)

Organik giderimi ve renk giderimi yüzdeleri Eş. 1 ve Eş. 2’de verilen formüllere göre hesaplanmıştır:

$$\% \text{Organik Giderimi} = \frac{[(A_o|_{294 \text{ nm}} - A_t|_{294 \text{ nm}}) / (A_o|_{294 \text{ nm}})] \times 100}{(1)} \quad (1)$$

$$\% \text{Renk Giderimi} = \frac{[(A_o|_{663 \text{ nm}} - A_t|_{663 \text{ nm}}) / (A_o|_{663 \text{ nm}})] \times 100}{(2)} \quad (2)$$

A_o : Başlangıç anında ölçülen absorbans; A_t : Herhangi bir anda ölçülen absorbans

2.3.2. Demir liçi analizi (Iron leaching analysis)

Optimum koşullar altında gerçekleştirilen metilen mavisi oksidasyonunda arıtılan suya katalizörden demir geçişini tespit etmek üzere Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (Varian SpectraAA-10 Plus) kullanılmıştır.

2.3.3. Toksikite testi (Toxicity test)

Optimum koşullarda gerçekleştirilen Fenton benzeri oksidasyonunda metilen mavisinin toksik son ürünlere dönüşüp dönüşmediğinin tespiti için arıtılan suya ve kontrol grubu olarak saf suya *Lepidium sativum* tohumları ekilmiş ve 4 gün sonunda her iki ortamda büyüyen köklerin ortalama uzunlukları kullanılarak literatürden derlenen Eş. 3’teki formüle göre kök büyümesindeki inhibisyon hesaplanmıştır [11, 12]:

$$\text{Kök büyümesindeki inhibisyon} = \frac{[(KU_o - KU) / KU_o] \times 100}{(3)} \quad (3)$$

KU_o : Saf suda büyüyen köklerin ortalama uzunluğu, cm

KU : Optimum koşullarda arıtılan metilen mavisi çözeltilisinde büyüyen köklerin ortalama uzunluğu, cm

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

En uygun tepkime koşullarının saptandığı parametrik çalışmada başlangıç metilen mavisi (MM) derişimi ($[MM]_o$) 1 ppm’de (1000 $\mu\text{g/L}$) sabit tutulurken sırasıyla katalizör

yüklemesi, pH, başlangıç hidrojen peroksit derişimi ($[H_2O_2]_o$) ve tepkime sıcaklığının organik giderimi ve renk giderimi üzerine etkileri incelenmiştir.

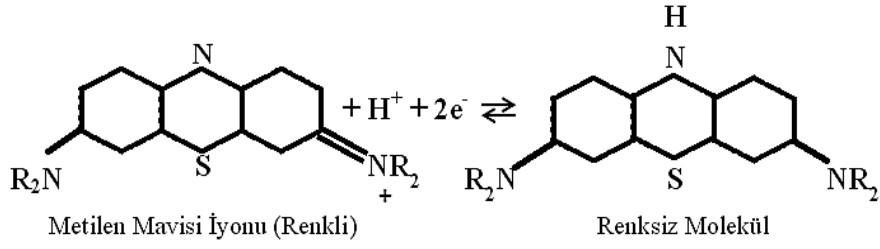
3.1. Katalizör Yüklemesi Etkisi (Effect of the Catalyst Loading)

$LaFeO_3$ katalizör yüklemesinin metilen mavisinin Fenton benzeri oksidasyonu ile organik giderimi ve renk giderimi üzerine etkilerinin incelenmesi için 0,025, 0,05 ve 0,1 g/L katalizör yüklemeleri denenmiş, ayrıca tepkime ortamına katalizör eklenmediği durum da incelenmiştir. $[H_2O_2]_o$, pH ve tepkime sıcaklığı sırasıyla 4 mM, 3 ve 40°C ’de sabit tutulmuştur. Metilen mavisinin zamana bağlı değişen organik giderimi ve renk giderimi yüzdeleri Şekil 3 ve 4’te verilmiştir.

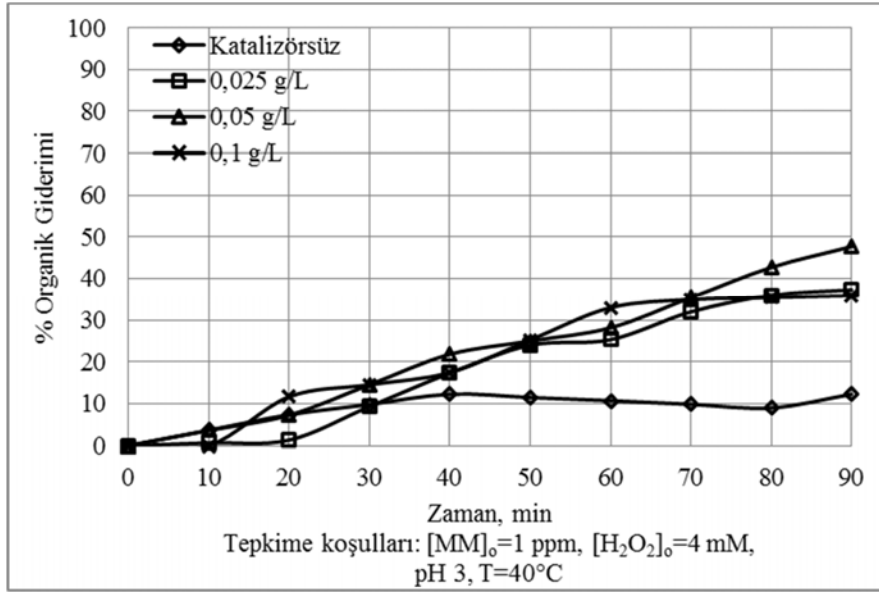
Elde edilen bulgulara göre katalizör kullanılmadığı durumda %12,3 organik giderimi ve %12,2 renk giderimi sağlanmıştır. Tepkime ortamına katalizör eklenmesiyle birlikte Fenton benzeri tepkimelerinde yüksek oksidasyon potansiyeline sahip hidroksil radikallerinin açığa çıkmasıyla boya giderimi yüzdelerinde önemli ölçüde artış gözlemlenmiştir. Katalizör yüklemesi 0,025 g/L’den 0,05 g/L’ye çıkarıldığında katalizördeki erişilebilir aktif bölgelerin artışıyla birlikte $\bullet\text{OH}$ üretimi hızlanmış ve boya giderimi yüzdeleri artmıştır. Organik giderimi ve renk giderimi yüzdeleri karşılaştırıldığında aromatik halka parçalanmasının kromoforların elektron alması ya da proton kaybetmesi yoluyla renk giderimi sağlanmasına nazaran daha zor olduğundan renk giderimi değerlerinin aynı koşullar altında elde edilen organik giderimi değerlerinin yaklaşık iki katı olduğu gözlemlenmiştir. Benzer şekilde, Wu vd. 2008 yılında Reaktif Kırmızı 2 boyar maddesinin ileri oksidasyonu ile elde edilen organik gideriminin yaklaşık iki katı renk giderimi sağlandığını belirtmişlerdir [13]. Katalizör yüklemesinin 0,05 g/L’den 0,1 g/L’ye çıkarılması ile renk giderimi hızında artış meydana gelse de 90 dakika sonunda elde edilen organik giderimi ve renk giderimi değerlerinde önemli bir artış olmadığı için 0,05 g/L optimum katalizör yüklemesi olarak belirlenmiştir. Zhou vd. 2015 yılında yayımladıkları çalışmada metilen mavisinin kağıt fabrikası atıksularından elde edilen çamur ile hazırladıkları manyetik olarak ayrılabilir heterojen katalizörler varlığında Fenton benzeri oksidasyonunda 50 ppm’lik metilen mavisi çözeltilisini arıtmak için gerekli katalizör yüklemesini 1 g/L olarak tespit etmişlerdir [14]. Tuşar vd. 2012’te yayımladıkları çalışmada mangan içeren silikat nanopartikül Fenton benzeri katalizörleri ile 50 ppm metilen mavisi çözeltilisini arıtmak için 0,4 g/L katalizör kullanmışlardır [15].

Katalizör yüklemesindeki artışın genel olarak Fenton benzeri proseslerinde olumlu etki yapmasına rağmen, literatürdeki çalışmalarda aşırı katalizör yüklemesinin açığa çıkan hidroksil radikallerinin ortamdaki fazla demir iyonları tarafından süpürülmesiyle (R1) boya giderimi değerlerinde düşüşe sebep olduğu belirtilmektedir [16]:

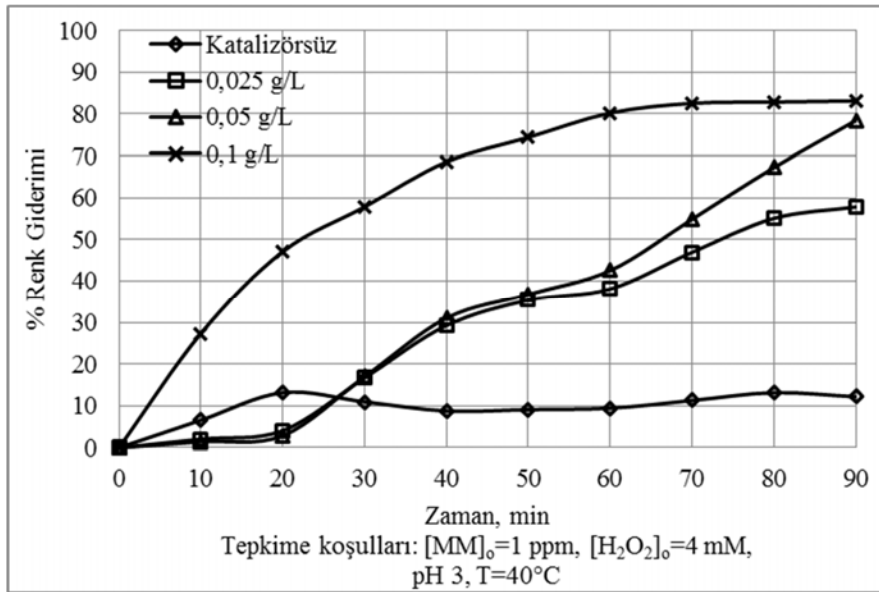




Şekil 2. Metilen mavisinin renk giderimi reaksiyonu (Decolorization reaction of methylene blue)



Şekil 3. Katalizör yüklemesinin organik giderimi üzerine etkisi (Effect of the catalyst loading on degradation)



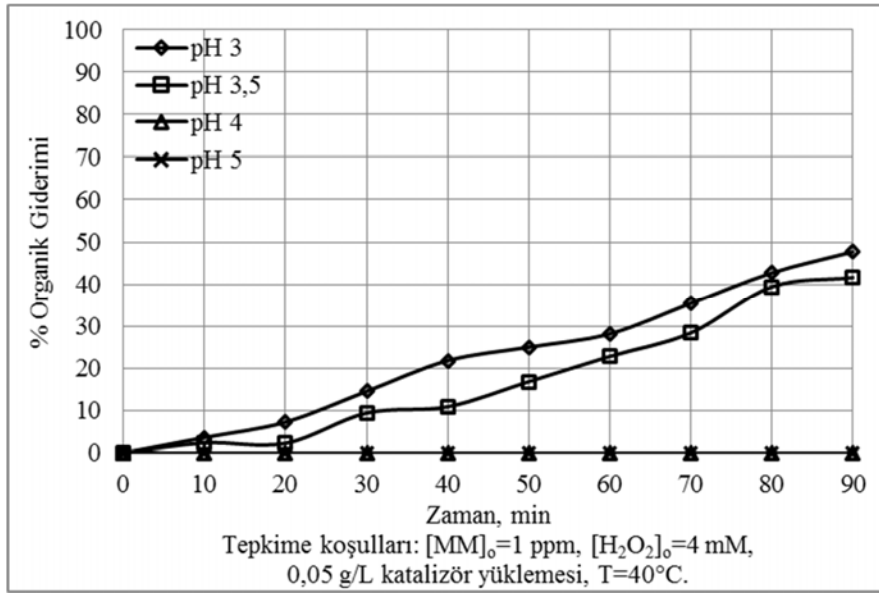
Şekil 4. Katalizör yüklemesinin renk giderimi üzerine etkisi (Effect of the catalyst loading on decolorization.)

Bu nedenle çalışma kapsamında katalizör yüklemesinin 0,5 g/L'den 1 g/L değerine çıkarıldığında organik giderim değerlerindeki azalmanın süpürme etkisine bağlı olduğu söylenebilir.

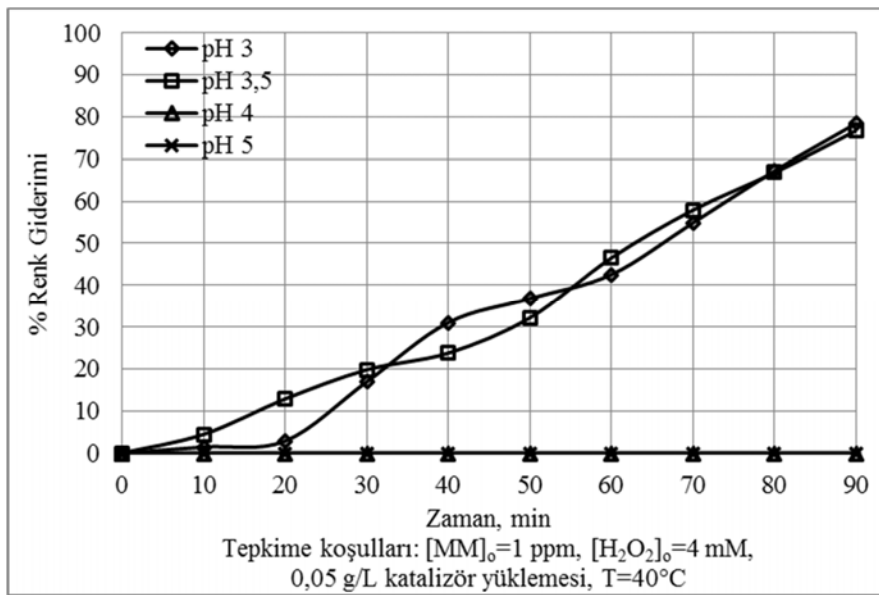
3.2. pH Etkisi (Effect of the pH)

Arıtılan çözeltinin pH'sı Fenton oksidasyonunu etkileyen önemli faktörler arasındadır. Literatürdeki Fenton ve Fenton benzeri oksidasyonu çalışmalarında pH değerinin genellikle 3'te optimize edildiği rapor edilmektedir [17]. Bu çalışmada $[H_2O_2]_0$, katalizör yüklemesi ve tepkime sıcaklığı sırasıyla 4 mM, 0,05 g/L ve 40°C'de sabit tutulurken LaFeO₃ perovskit tipi katalizörün pH 3, (3,5), 4 ve 5 değerlerinde sergilediği katalitik performanslar incelenmiştir. Farklı pH değerlerinde

elde edilen organik giderimi ve renk giderimi profilleri Şekil 5 ve 6'da gösterilmektedir. Deney sonuçlarına göre en yüksek organik giderimi ve renk giderimi değerleri pH 3'te elde edilirken pH 3,5'teki organik giderimi ve renk giderimi yüzdeleri pH 3'teki boya giderimi değerlerine yakın seyretmiştir. pH 4 ve pH 5 değerlerinde organik giderimi ve renk giderimi gerçekleşmediği tespit edilmiştir. Literatürde 4 ve üzeri pH değerlerinde H₂O₂'nin H₂O ve O₂'ye bozunması veya demir(III) hidroksit gibi komplekslerin oluşumu 'OH üretiminde azalma meydana gelmesi gibi nedenlerle Fenton proseslerinde önemli ölçüde performans düşüşü olabileceği belirtilmektedir [18]. Ayrıca yüksek pH değerlerinde tepkime ortamındaki hidroksil radikallerini süpürücü etkiye sahip karbonat ve bikarbonat anyonlarındaki artış da boya gideriminde düşüşe neden olabilmektedir [19].

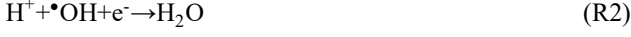


Şekil 5. Başlangıç pH'sının organik giderimi üzerine etkisi (Effect of the initial pH on degradation.)



Şekil 6. Başlangıç pH'sının renk giderimi üzerine etkisi (Effect of the initial pH on decolorization)

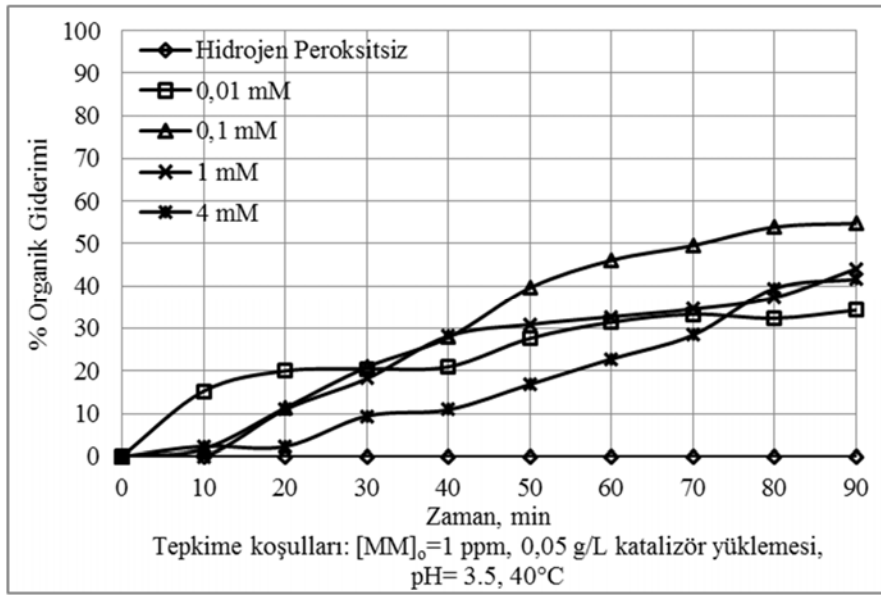
Düşük pH değerlerinin Fenton reaksiyonlarını olumlu yönde etkilemesine rağmen pH 1 ve 2 gibi aşırı asidik tepkime ortamında H^+ iyonlarının hidroksil radikallerini süpürmesiyle (R2) boya gideriminde düşüş meydana gelmektedir.



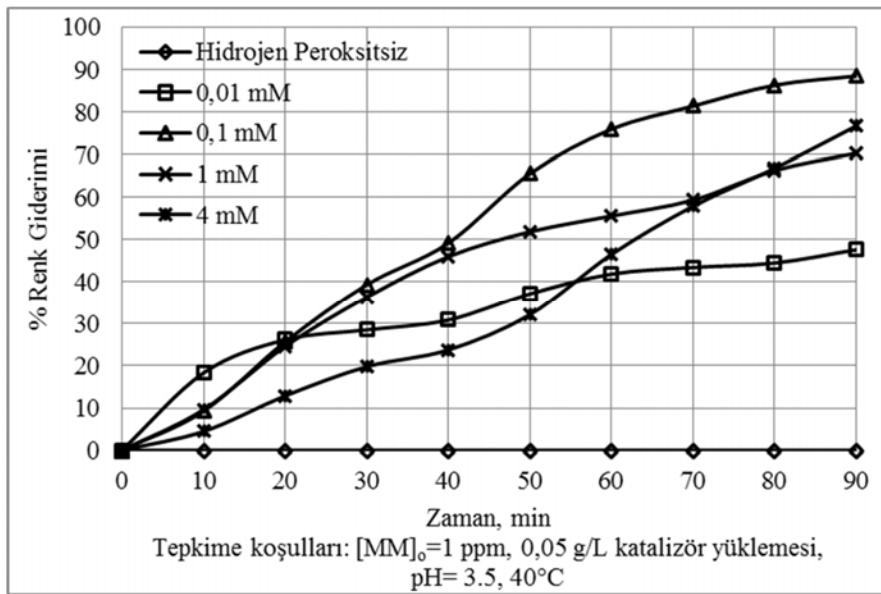
Bu nedenle asidik deşarj sularının çevreye olumsuz etkileri de göz önünde bulundurularak pH 3'ün altında deneme yapılmamıştır. pH 3,5'te organik giderimi ve renk gideriminde pH 3'e nazaran %10'dan daha az performans kaybı olduğu için pH 3,5 optimum işletme koşulu olarak seçilmiştir.

3.3. Başlangıç Hidrojen Peroksit Derişimi Etkisi (Effect of the Initial Hydrogen Peroxide Concentration)

Başlangıç H_2O_2 derişiminin metilen mavisi mikrokirleticisinin giderimi üzerine etkisini incelemek amacıyla, katalizör yüklemesi, pH ve tepkime sıcaklığı sırasıyla 0,05 g/L, 3,5 ve 40°C'de sabit tutulurken (0,01), (0,1), 1, ve 4 mM $[H_2O_2]_0$ denenmiştir. Bunun yanı sıra tepkime ortamına oksidant (H_2O_2) eklenmediği durum da incelenmiştir. Farklı $[H_2O_2]_0$ değerlerinde organik giderimi ve renk giderimi yüzdelerinin aldığı değerler Şekil 7 ve 8'de verilmiştir. H_2O_2 kullanılmadığı durumda $LaFeO_3$ katalizör organik giderimi ve renk gideriminde etkin olamamıştır. Benzer şekilde, Yang vd. 2015 yılında nano boyutta sıfır

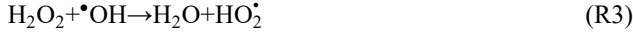


Şekil 7. Başlangıç H_2O_2 derişiminin organik giderimi üzerine etkisi (Effect of the initial H_2O_2 concentration on degradation.)



Şekil 8. Başlangıç H_2O_2 derişiminin organik giderimi üzerine etkisi (Effect of the initial H_2O_2 concentration on decolorization.)

değerlikli demir (nZVI) ile zenginleştirilmiş Fe_3O_4 /indirgenmiş grafen oksit ($Fe^0-Fe_3O_4-RGO$) katalizörler ile metilen mavisinin Fenton benzeri oksidasyonu üzerine gerçekleştirdikleri çalışmada H_2O_2 kullanmadıkları durumda nZVI veya $Fe^0-Fe_3O_4-RGO$ katalizörler varlığında metilen mavisi derişiminde yaklaşık olarak %10'a kadar değerler elde etmişlerdir [20]. Metilen mavisi moleküllerinin parçalanmasını sağlayan hidroksil radikalleri H_2O_2 'nin bozunması ile oluştuğu için tepkime ortamında H_2O_2 bulunmadığı durumda ve 0,01 mM $[H_2O_2]_0$ koşulunda yeterli miktarda $\cdot OH$ üretimi olmadığı için %34,3 organik giderimi ve %47,6 renk giderimi elde edilmiştir. 0,1 mM $[H_2O_2]_0$ kullanımında en yüksek organik giderimi (%54,8) ve renk giderimi (%88,5) yüzdeleri elde edilmiştir. 0,1 mM $[H_2O_2]_0$ üzerindeki derişimlerde (1 ve 4 mM $[H_2O_2]_0$) aşırı H_2O_2 kullanımının hidroksil radikallerini süpürücü etkisi gözlemlenmiştir. H_2O_2 moleküllerinin $\cdot OH$ ile tepkimeye girerek su ve daha düşük aktiviteye sahip hidroperoksil radikallerini ($HO_2\cdot$) oluşturmasıyla (R3) boya giderimi yüzdelerinde düşüş meydana gelmiştir [21].



En yüksek organik giderimi ve renk giderimi değerlerinin elde edildiği 0,1 mM $[H_2O_2]_0$ optimum işletme koşulu olarak saptanmıştır.

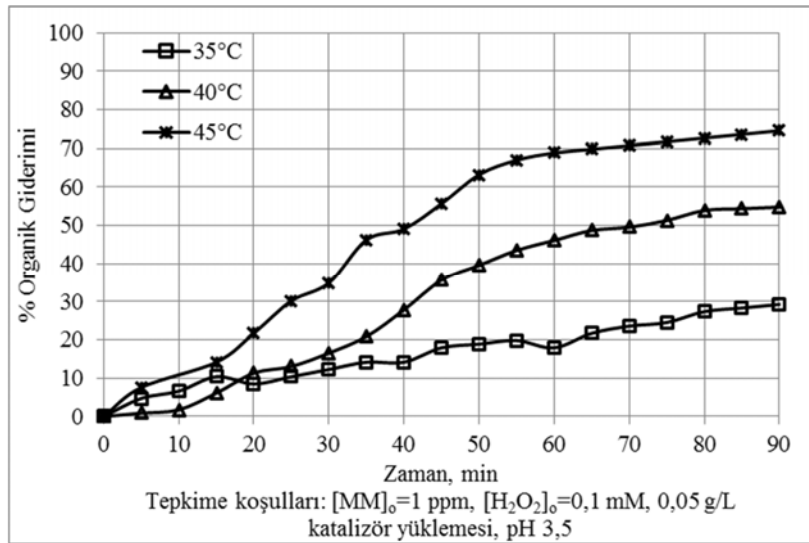
3.4. Tepkime Sıcaklığı Etkisi (Effect of the Reaction Temperature)

Sıcaklık, Fenton benzeri tepkime hızını değiştiren en önemli etmenler arasındadır. Sıcaklıktaki artış H_2O_2 ve herhangi bir formdaki Fe^{+2}/Fe^{+3} iyonlarının tepkimeye giren hızını arttırarak $\cdot OH$ üretim hızını arttırmakta ve daha kısa sürede daha yüksek boya giderimi değerlerine ulaşılmasını sağlamaktadır [22]. Çalışma kapsamında diğer reaksiyon koşulları optimum değerlerde sabit tutularak 35, 40 ve 45°C reaksiyon sıcaklıkları denenmiştir. Sıcaklığın organik giderimi ve renk giderimi üzerine etkisi Şekil 9 ve 10'da grafiksel olarak gösterilmektedir. 40 ve 45°C'de ilk bir saatte

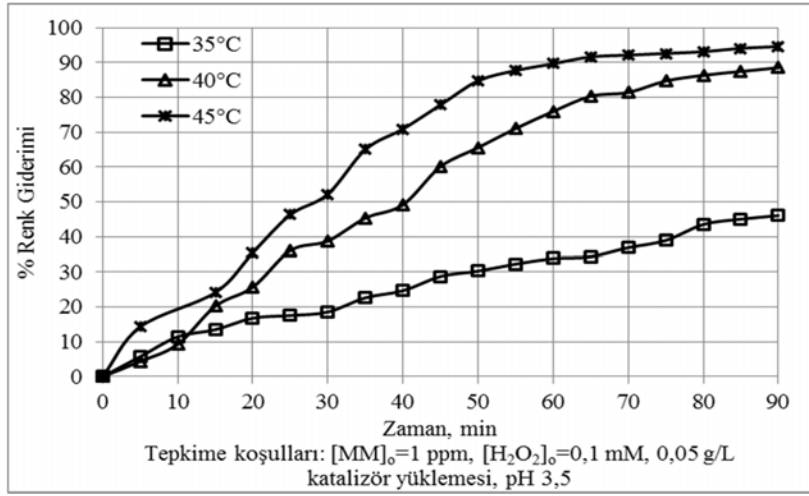
renk giderimi daha hızlı gerçekleşirken son yarım saatte boya giderimi yüzdelerinin maksimum değerlerine yaklaşmasıyla boya giderimi hızında düşüş meydana gelmiştir. 35°C'de ise 90 dakika süresince 40 ve 45°C'ye nazaran organik giderimi ve renk gideriminin daha yavaş gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Deney sonuçlarına göre 90 dakika sonunda 35, 40 ve 45°C sıcaklıklarda sırasıyla %29,2, %54,8 ve %74,5 organik giderimi elde edilirken %46,1, %88,5 ve %94,6 renk giderimi sağlanmıştır. En yüksek boya giderimi değerlerine ulaşılan 45°C optimum sıcaklık olarak belirlenmiştir.

Deneylerde 90 dakika sonrasında boya giderimi değerlerindeki artışın önemli ölçüde yavaşlayıp yaklaşık olarak sabit kabul edilebilecek değerlerde seyrettiğine örnek olarak incelenen her bir reaksiyon parametresi (katalizör yüklemesi, başlangıç pH'sı, hidrojen peroksit başlangıç derişimi ve sıcaklık) için en uygun olduğu belirlenen koşullarda 120 dakikalık reaksiyon gerçekleştirilmiş ve elde edilen organik madde ve renk giderimi değerleri Şekil 11 ve 12'de gösterilmiştir. Şekil 11 ve 12'ye göre başlangıç pH'sının 3 olduğu koşulda reaksiyon süresi 60 dakikadan 90 dakikaya çıkarıldığında organik madde ve renk gideriminde sırasıyla %19,5 ve %35,9'luk bir fark gözlenirken reaksiyon süresi 90'dan 120 dakikaya çıkarıldığında organik madde giderimi ve renk giderimi değerlerinde sadece %1,4 ve %5,4'lük artışlar meydana gelmiştir.

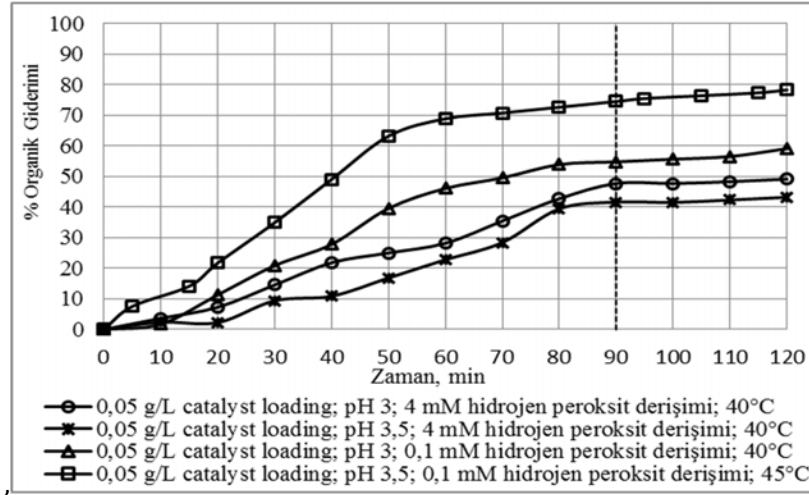
Benzer şekilde pH 3,5 değerinde 90. ve 120. dakika sonunda elde edilen organik madde giderimi farkı %1,6 iken renk giderimi farkı %6,4'tür. Hidrojen peroksit derişiminin 0,1 mM olduğu durumda 40°C'de 90. dakika sonrasında organik madde ve renk gideriminde sadece %4 ve %2'lik değişim elde edilirken 45°C'de boya giderim değerlerinde %3'e kadar artış kaydedilmiştir. $LaFeO_3$ varlığında Metilen mavisi gideriminde 90. dakika sonrasında önemli bir artış gözlemlenmediği için deneysel çalışma kapsamında en uygun reaksiyon reaksiyon süresi 90 dakika olarak belirlenmiştir.



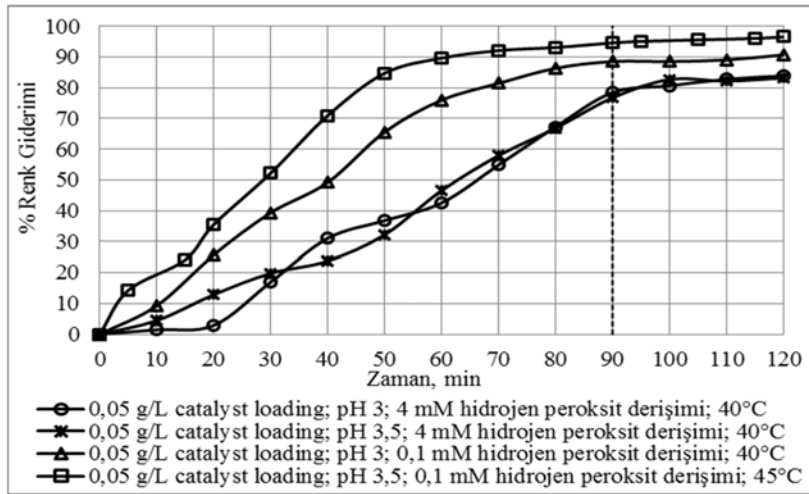
Şekil 9. Tepkime sıcaklığının organik giderimi üzerine etkisi (Effect of the reaction temperature on degradation.)



Şekil 10. Tepkime sıcaklığının renk giderimi üzerine etkisi (Effect of the reaction temperature on decolorization.)



Şekil 11. Reaksiyon süresinin metilen mavisi için organik madde giderimi üzerine etkisi (The effect of the reaction time on degradation for methylene blue)



Şekil 12. Reaksiyon süresinin metilen mavisi için renk giderimi üzerine etkisi (The effect of the reaction time on decolorization for methylene blue)

3.5 Demir Liçi Analizi (Iron Leaching Analysis)

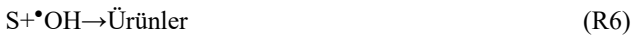
Optimum koşullar altında gerçekleştirilen demir liçi analizlerine göre artılan metilen mavisi çözeltisindeki demir derişimi 0,63 ppm olarak saptanmıştır. Bu derişim Avrupa Birliği'nin deşarj sularındaki demir derişimi için 2 ppm olarak belirlediği standardı sağlamaktadır [23]. Demir liçinin düşük olması aynı zamanda katalizörün stabilitesinin yüksek ve deaktivasyonunun ihmal edilebilir düzeyde olduğunun göstergesidir.

3.6 Toksikite Testi (Toxicity Test)

Lepidium sativum kök büyümesindeki inhibisyonun tespit edilmesine dayanan toksikite testlerinde optimum koşullarda artılan metilen mavisi çözeltisinde büyüyen köklerin ortalama uzunluğu 3,37 cm iken saf suda büyüyen köklerin ortalama uzunluğu 3,41 cm olarak ölçülmüştür. Eş. 3'e göre %1,2 olarak hesaplanan kök büyümesindeki inhibisyonun ihmal edilebilecek derecede küçük bir değer olması LaFeO₃ varlığında metilen mavisinin Fenton benzeri oksidasyonu süresince toksik son ürünlerin oluşmadığını göstermektedir.

3.7 Kinetik Çalışma (Kinetic Study)

Literatürde yer alan Fenton benzeri oksidasyonu mekanizmalarından yararlanarak metilen mavisinin (MM) LaFeO₃ katalizör varlığında renk giderimi süreci basitleştirilmiş olarak R4-R7'de verilen reaksiyonlar ile ifade edilebilir [18].



R6'da yer alan S, hidroksil radikallerini süpüren bileşikleri ifade etmektedir. Hidroksil radikali tüketimi Fenton benzeri prosesinde katalizör ya da H₂O₂'in fazla kullanımından, hidroksil ve hidroperoksil (HO₂[•]) radikallerinin süpürücü etkisinden kaynaklanmaktadır. Metilen mavisinin renk giderimini veren hız ifadesi Eş. 4'te verilmektedir:

$$r_{\text{MM}} = \frac{d[\text{MM}]}{dt} = -k [\bullet\text{OH}]^m [\text{MM}]^n \quad (4)$$

Renk gideriminin elementer bir tepkime olduğu önerilerek m=1 ve n=1 kabul edilmiştir. Sözde Yatışkın Durum Hipotezi'ne (Pseudo Steady State Hypothesis, PSSH) göre tepkime ortamındaki hidroksil radikali derişimini sabit tutacak miktarda Fe³⁺ ve H₂O₂ kullanıldığında hidroksil radikali derişiminin ([•OH]) zamana bağlı değişimi sıfır olarak kabul edilmektedir [24, 25]. Kinetik çalışmanın gerçekleştirildiği koşullarda 1 ppm (0,0031 mM) metilen mavisi giderimi için 0,05 g/L (0,2372 mM) LaFeO₃ ve 0,1 mM H₂O₂ kullanılmıştır. [H₂O₂]_o/[MM] ve [Fe³⁺]_o/[MM]

oranları yaklaşık olarak sırasıyla 32 ve 76,5 olduğu için yürütülen kinetik çalışmada Sözde Yatışkın Durum Hipotezi'nin geçerli olduğu varsayılarak [•OH] teriminin sabit olduğu durumda Eş. 4 metilen mavisi derişimine göre yalancı birinci mertebeden tepkime hız ifadesine indirgenmiştir (Eş. 5):

$$r_{\text{MM}} = \frac{d[\text{MM}]}{dt} = -k_{\text{görünen}} [\text{MM}]; \quad \ln \left(\frac{[\text{MM}]_o}{[\text{MM}]} \right) = k_{\text{görünen}} t \quad (5)$$

Eş. 5'te yer alan görünen hız sabiti k_{görünen}, metilen mavisi ve H₂O₂'nin başlangıç derişimleri, hidroksil radikallerini süpüren ara ürünlerin derişimi [S], katalizör yüklemesi ve tepkime sıcaklığının bir fonksiyonudur (Eş. 6):

$$k_{\text{görünen}} = f([\text{MM}]_o, [\text{H}_2\text{O}_2]_o, [\text{Fe}^{2+}]_o, [\text{S}], T) \quad (6)$$

Kinetik çalışma kapsamında 35, 40 ve 45°C'de 5 dakikada bir alınan örneklerin 663 nm'deki renk giderimine karşılık gelen absorpsiyon değerlerinden yararlanarak zamana karşı ln ([MM]_o/[MM]) teriminin grafiğinin çizilmesiyle denenen tepkime sıcaklıklarındaki görünen hız sabitleri ve regresyon katsayıları bulunmuştur. Yalancı birinci mertebeden tepkime kinetiğine göre hesaplanan farklı sıcaklıklardaki görünen tepkime hız sabitleri ve regresyon katsayıları Şekil 13'de gösterilmiştir.

Birinci mertebeden tepkime kinetiğine göre hesaplanan 35, 40 ve 45°C'deki görünen hız sabitleri sırasıyla 0,0069, 0,0233 ve 0,0342 dk⁻¹ iken regresyon katsayıları 0,97-0,98 aralığında bulunmuştur. Sıcaklık yükseldikçe boya ve •OH molekülleri arasındaki çarpışmaların artışıyla eşik enerji değerini (aktivasyon enerjisini) aşan moleköl sayısı ve dolayısıyla renk giderimi tepkimesi hız sabitleri artmıştır. Yüksek regresyon katsayıları renk giderimi tepkimesinin yalancı birinci mertebeden tepkime kinetiğini takip ettiğini göstermektedir.

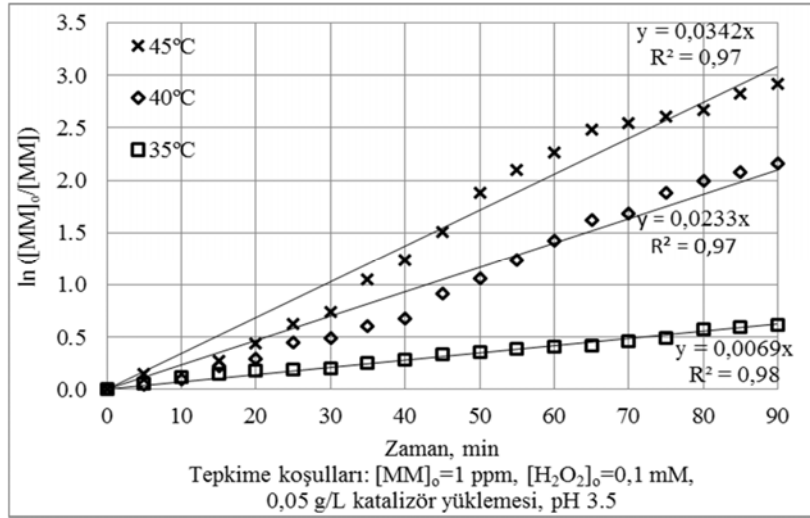
Lineer formdaki Arrhenius denkleminde (Eş. 7) göre görünen tepkime hız sabitlerinden yararlanarak çizilen Arrhenius grafiği Şekil 14'te verilmektedir:

$$\ln k_{\text{görünen}} = \ln A - E/RT \quad (7)$$

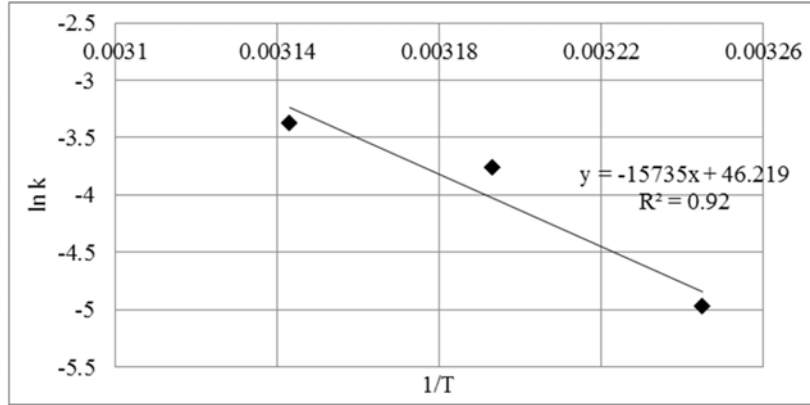
Eş. 7'deki A, ön-üstel faktörü; E, aktivasyon enerjisini (J mol⁻¹); R, ideal gaz sabitini (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹); T ise tepkime sıcaklığını (K) ifade etmektedir. Arrhenius grafiğine göre optimum koşullar altında metilen mavisinin LaFeO₃ varlığında Fenton benzeri oksidasyonu ile renk gideriminde aktivasyon enerjisi 130,8 kJ/mol, ön-üstel faktörü ise 1,2×10²⁰ olarak hesaplanmış ve tepkime hız ifadesi Eş. 8'de verilmiştir:

$$r_{\text{MM}} = -1,2 \times 10^{20} \left(e^{\frac{-130800}{8,314 \times T}} \right) [\text{MM}] \quad (8)$$

Wang ve arkadaşları 2013 yılında yayınladıkları çalışmada metilen mavisinin ferrosen katalizör varlığında Fenton benzeri oksidasyonunda renk gideriminin yalancı birinci



Şekil 13. Yalancı birinci mertebeden tepkime kinetik modeline göre hesaplanan görünen hız sabitleri ve regresyon katsayıları (The apparent reaction rate constants and regression coefficients calculated according to the pseudo first order model)



Şekil 14. Yalancı birinci mertebeden metilen mavisi oksidasyonunun Arrhenius grafiği (Arrhenius plot of the pseudo first order Methylene Blue oxidation)

mertebeden tepkime kinetiğine uyduğunu rapor etmiş ve aktivasyon enerjisini 82,71 kJ/mol olarak hesaplamışlardır [26]. Nogueira ve arkadaşları 2014'te metilen mavisinin MCM-41/Manyetit katalizör kullanarak Fenton benzeri oksidasyonu üzerine gerçekleştirdikleri çalışmada renk gideriminin yalancı birinci mertebeden tepkime kinetiğini takip ettiğini saptamışlardır [27].

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

LaFeO₃ perovskit tipi katalizör heterojen Fenton benzeri oksidasyonu ile hedef mikrokirletici metilen mavisinin organik giderimi ve renk gideriminde yüksek katalitik performans sergilemiştir. İlimli koşullarda (0,05 g/L katalizör yüklemesi, 0,1 mM başlangıç H₂O₂ derişimi, pH 3,5 ve 45°C sıcaklıkta) optimize edilen proseste %74,5 organik giderimi ve %94,6 renk giderimi elde edilmiştir. Aktivasyon enerjisinin 130,8 kJ/mol olarak bulunduğu kinetik çalışmada söz konusu çevre dostu, ekonomik ve kolay uygulanabilir atıksu arıtım yönteminin büyük ölçekli endüstriyel uygulamaları için veri oluşturulmuştur. Demir liçi analizlerine göre optimum koşullarda Avrupa Birliği'nin

demir için belirlediği deşarj standartlarına uygun bir arıtım gerçekleştirilmiştir. Toksikite testleri metilen mavisinin Fenton benzeri oksidasyonunda toksik son ürünlerin oluşmadığını göstermektedir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma 14 MÜH 054 numaralı Ege Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi desteği ile gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Wols B.A., Hofman-Caris, C.H.M., Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water, *Water Res.*, 46 (9), 2815-2827, 2012.
2. Erdem F., Tosun A., Ergun M., Biosorption of Remazol Yellow (RR) by *Saccharomyces cerevisiae* in a batch system, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 31 (4), 971-978, 2016.
3. Richard J., Boergers A., Eysler C.V., Bester K., Tuerk J., Toxicity of the micropollutants Bisphenol A,

- Ciprofloxacin, Metoprolol and Sulfamethoxazole in water samples before and after the oxidative treatment, *Int. J. Hyg. Envir. Heal.*, 217 (4-5), 506–514, 2014.
4. Sun S.P., Li C.J., Sun J.H., Shi S.H., Fan M.H., Zhou Q., Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study, *J. Hazard. Mater.*, 161 (2-3), 1052-1057, 2009.
 5. Bayhan Y.K., Değermenci G.D., Investigation of kinetic and removal of organic matter from cosmetic wastewaters by fenton process, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32 (1), 181-188, 2017.
 6. Yang M., Xu A., Du H., Sun C., Li C., Removal of salicylic acid on perovskite-type oxide LaFeO₃ catalyst in catalytic wet air oxidation process, *J. Hazard. Mater.*, 139 (1), 86–92, 2007.
 7. Dod R., Banerjee G., Saini S., Adsorption of Methylene Blue Using Green Pea Peels (*Pisum sativum*): A Cost-effective Option for Dye-based Wastewater Treatment, *Biotechnol. Bioproc. E.*, 17, 862-874, 2012.
 8. Okur M., Akti F., The removal of C.I. acid violet 90 metal-complex dye using synthetic and natural zeolite from aqueous solutions, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 31 (3) 677-686, 2016.
 9. Demirci Y., Pekel L.C., Altınten A., Albaz M., Simultaneous control of pH, conductivity and temperature with fuzzy control method in the electrocoagulation reactors, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 31 (4), 987-996, 2016.
 10. Kiernan J.A., Classification and naming of dyes, stains and fluorochromes, *Biotech. Histochem.*, 76 (5-6), 261-277, 2001.
 11. Almeida E.J.R., Corso C.R., Comparative study of toxicity of azo dye Procion Red MX-5B following biosorption and biodegradation treatments with the fungi *Aspergillus niger* and *Aspergillus terreus*, *Chemosphere*, 112, 317-322, 2014.
 12. Jonstrup M., Punzi M., Mattiasson B., Comparison of anaerobic pre-treatment and aerobic post-treatment coupled to photo-Fenton oxidation for degradation of azo dyes, *J. Photoch. Photobio. A.*, 224 (1), 55-61, 2011.
 13. Wu C.H., Kuo C.Y., Chang C.L., Decolorization of C.I. Reactive Red 2 by catalytic ozonation processes, *J. Hazard. Mater.*, 153 (3), 1052–1058, 2008.
 14. Zhou G., Chen Z., Fang F., He Y., Sun H., Shi H., Fenton-like degradation of Methylene Blue using paper mill sludge-derived magnetically separable heterogeneous catalyst: Characterization and mechanism, *J. Environ. Sci.*, 35, 20–26, 2015.
 15. Tušar N.N., Maučec D., Rangus M., Arčon I., Mazaj M., Cotman M., Pintar A., Kaučič V., Manganese Functionalized Silicate Nanoparticles as a Fenton-Type Catalyst for Water Purification by Advanced Oxidation Processes (AOP), *Adv. Funct. Mater.*, 22, 820–826, 2012.
 16. Ertugay N., Acar F.N., Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study, *Arab. J. Chem.*, 10, S1158–S1163, 2017.
 17. Siddique M., Farooq R., Price G.J., Synergistic effects of combining ultrasound with the Fenton process in the degradation of Reactive Blue 19, *Ultrason. Sonochem.*, 21 (3), 1206–1212, 2014.
 18. Sun J.H., Sun S.P., Wang G.L., Qiao L.P., Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process, *Dyes Pigments*, 74, 647-652, 2007.
 19. Argun M.E., Karatas M., Application of Fenton process for decolorization of reactive black 5 from synthetic wastewater: Kinetics and thermodynamics, *Environ. Prog. Sustain. Energy*, 30 (4), 540-548, 2011.
 20. Yang B., Tian Z., Zhang L., Guo Y., Yan S., Enhanced heterogeneous Fenton degradation of Methylene Blue by nanoscale zero valent iron (nZVI) assembled on magnetic Fe₃O₄/reduced graphene oxide, *J. Water. Process. Eng.*, 5, 101-111, 2015.
 21. Panda N., Sahoo H., Mohapatra S., Decolourization of Methyl Orange using Fenton-like mesoporous Fe₂O₃–SiO₂ composite, *J. Hazard. Mater.*, 185, 359–365, 2011.
 22. Gan P.P., Li S.F.Y., Efficient removal of Rhodamine B using a rice hull-based silica supported iron catalyst by Fenton-like process, *Chem. Eng. J.*, 229, 351–363, 2013.
 23. Zhang J., Jiao X.L., Xia Y.G., Liu F.F., Pang Y.P., Zhao X.F., Chen D.R., Enhanced Catalytic Activity in Liquid-Exfoliated FeOCl Nanosheets as a Fenton-Like Catalyst, *Chem. Eur. J.*, 22, 9321-9329, 2016.
 24. Liou M.J., Lu M.C., Catalytic degradation of nitroaromatic explosives with Fenton's reagent, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 277 (1-2), 155–163, 2007.
 25. Zhang Y., Xiong Y., Tang Y., Wang Y., Degradation of organic pollutants by an integrated photo-Fenton-like catalysis/immersed membrane separation system, *J. Hazard. Mater.*, 244-245, 758–764, 2013.
 26. Wang Q., Tian S., Ning P., Degradation Mechanism of Methylene Blue in a Heterogeneous Fenton-like Reaction Catalyzed by Ferrocene, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53 (2), 643-649, 2014.
 27. Nogueira A.E., Castro I.A., Giroto A.S., Magriotis Z.M., Heterogeneous Fenton-Like Catalytic Removal of Methylene Blue Dye in Water Using Magnetic Nanocomposite (MCM-41/Magnetite), *Journal of Catalysts*, 2014, 1-6, 2014.

