# MANGANEZ OKSİT BAZLI MANYETİK MİKROKÜRELERİN SU ORTAMINDA BOYA GİDERİM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

# INVESTIGATION OF DYE REMOVAL PROPERTIES OF MANGANESE OXIDE BASED MAGNETIC MICROSPHERES IN AQUEOUS MEDIUM

**Gökçe ÇOLAK**

**Prof. Dr. Süleyman Ali TUNCEL**

**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2023

# ÖZET

# MANGANEZ OKSİT BAZLI MANYETİK MİKROKÜRELERİN SU ORTAMINDA BOYA GİDERİM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

**Gökçe ÇOLAK**

**Yüksek Lisans, Kimya Mühendisliği Bölümü**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Süleyman Ali TUNCEL**

**Nisan 2023, 76 sayfa**

Tez çalışmasında sulu ortamdan Rodamin B (RhB) gideriminde kullanılmak üzere eş boyutlu ve gözenekli manyetik $Mn_5O_8$ ($MagMn_5O_8$) mikroküreler, polimerik kalıp materyali kullanılarak çok basamaklı solvotermal yöntemle sentezlenmiştir. $MagMn_5O_8$ mikrokürelerin, X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ve Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) ile atomik bileşenleri, BET analizi ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile morfolojik özellikleri, Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM) ile manyetik davranışı, X-Işını Difraksiyonu (XRD) ile kristal yapısı incelenmiştir. $MagMn_5O_8$ mikroküreler peroksimonosülfatın (PMS) aktivasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. PMS'in ürettiği reaktif oksijen türleri (ROT) ile RhB kimyasal bozunmaya uğrayarak zararsız bileşiklere dönüştürülmüş ve giderimi sağlanmıştır. Kesikli sistemde uygun ortam koşullarında katalizörün giderim reaksiyonunu hızlandırdığı ve kısa sürede RhB giderimini kantitatif verimle sağlayabildiği görülmüştür. RhB derişimi azalması ROT kaynaklı reaksiyonlar ile açıklanmıştır. Elektron Spin Rezonans (ESR) analizi sonucunda süper ince yarılma sabitleri 14,9 G olan 1:1:1 yoğunluğa sahip DMPO-$^1O_2$ ve 15,3 G olan 1:2:2:1 yoğunluğa sahip DMPO-$OO^-$ radikallerine ait sinyaller elde edilmiştir. ESR analizi ve yapılan radikal yakalama deneyleri sonucunda $MagMn_5O_8$-PMS sisteminde üretilen $^1O_2$ ve $O_2^-$ radikallerin RhB'nin kimyasal bozunmaya uğramasına sebep olduğu anlaşılmıştır. Eşboyutlu ve gözenekli $MagMn_5O_8$ mikroküreler tekrar kullanılabilirlik özelliği ile sulu ortamdan bozunmaya dirençli RhB gideriminde başarıyla kullanılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** manyetik mikroküre, peroksimonosülfat, manganez oksit, kimyasal bozunma

# ABSTRACT

# INVESTIGATION OF DYE REMOVAL PROPERTIES OF MANGANESE OXIDE BASED MAGNETIC MICROSPHERES IN AQUEOUS MEDIUM

**Gökçe ÇOLAK**

**Master of Science, Department of Chemical Engineering**

**Supervisor: Prof. Dr. Süleyman Ali TUNCEL**

**April 2023, 76 pages**

In this study, monodisperse and porous $MagMn_5O_8$ microspheres were synthesized via a multi-step solvothermal method using polymer mold material for removal of Rhodamine B (RhB) from aqueous solutions. The surface and bulk compositions of MagMn5O8 microspheres was analyzed using X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES), and their morphological properties were determined using BET analysis and Scanning Electron Microscopy (SEM). The magnetic characterization was done using Vibrating Sample Magnetometer (VSM), and their crystal structure was examined using X-Ray Diffraction (XRD). $MagMn_5O_8$ micropheres were used as a heterogeneous catalyst in the activation of peroxymonosulfate (PMS). The reactive oxygen species (ROS) produced by PMS reacted with RhB are responsible for the degradation of RhB in the aqueous medium. The decrease in RhB concentration was explained by ROS related reactions. The removal reaction was significantly accelerated by the heterogeneous catalyst and almost quantitative RhB removals were achieved in a short time. Electron Spin Resonance (ESR) analysis provided the signals indicating DMPO-1O2 radical with an intensity of 1:1:1

and $A_N$ of 14.9 G, and DMPO-OOH radical with an intensity of 1:2:2:1 and $A_N$ of 15.3 G. The ESR analysis and radical scavenging experiments showed that $^1O_2$ and $O_2^-$ radicals in $MagMn_5O_8$-PMS system are responsible for -chemical degradation of RhB. The monodisperse-porous $MagMn_5O_8$ microspheres was used as an efficient and reusable heterogeneous catalyst for the degradation of a dye which was resistant to decomposition in the aqueous medium.

**Keywords:** magnetic microsphere, peroxymonosulfate, manganese oxide, chemical degradation

# TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince engin bilgi birikimi ve tecrübesini her noktada aktaran, araştırma laboratuvarında tüm olanaklarıyla çalışmamı ve gelişmemi sağlayan, tez çalışmalarıma yön veren, her zorlukta yol gösteren saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. S. Ali Tuncel'e;

Çalışmalarım süresince, ihtiyaç duyduğum her anda bilgi birikimleri ve deneyimleriyle laboratuvar çalışmalarımda yardımcı olan, gerek laboratuvar içinde, gerekse dışında zor zamanlarımda desteklerini esirgemeyen, başarılarıyla örnek olan sayın Doç. Dr. Çiğdem Kip'e ve Dr. Öğr. Üyesi Özlem Hamaloğlu'na;

Tez çalışmamda gerekli analizi gerçekleştirebilmem için bana laboratuvarını açan ve analiz sırasında vaktini ayırıp yardımcı olan Prof. Dr. Mustafa Polat'a;

Yüksek lisans hayatım boyunca laboratuvar çalışmalarımda ve derslerimdeki yardımları dışında zor zamanlarımda her zaman yanımda olan, kıymetli dostluklarını benden esirgemeyen çok değerli arkadaşlarım Arş.Gör. Burcu Gökçal'a, Arş.Gör. Duygu Yıldırım'a, Öğr. Gör. Cihan Demir'e, Çağıl Süngü Akdoğan'a, Rukiye Babacan Tosun'a, Sinem Özcan'a Beyza Tümer'e, Majid Alqurahi'ye ve İlayda Çoşar'a;

Her zaman arkamda olduklarını bildiğim, kendimi her koşulda güvende hissetmemi sağlayan, tüm akademik bilgileriyle bana fikir veren ve benim için tüm fedakarlıkları yapan canım annem Birgül Çolak'a ve canım babam Atilla Çolak'a;

Hayattaki en yakın dostlarım, canım abim Ender Çolak'a ve canım yengem Eda Çolak'a, tezimi yazdığım süreçte aramıza katılan ve hayat enerjimi yükselten güler yüzlü canımın içi yeğenim Ece Çolak'a;

Elimi bir an olsun bırakmayan, düştüğümde her zaman toparlanmamı sağlayan, beni her koşulda motive eden, hayatıma girdiği andan itibaren güzelleştiren, yüzümü güldüren ve kendimi değerli hissetmemi sağlayan, önümüzdeki güzel günler için, sevgili nişanlım Oğuzhan Karakahya'ya;

Tüm kalbimle teşekkürlerimi sunarım.

Gökçe Çolak

# İÇİNDEKİLER

ÖZET i

TEŞEKKÜR ..... v

İÇİNDEKİLER ..... vi

ŞEKİLLER DİZİNİ ..... ix

ÇİZELGELER DİZİNİ ..... xi

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... xii

1. GİRİŞ ..... 1

2. GENEL BİLGİLER ..... 3

2.1. Atık sularda Sentetik Boya Kontaminasyonu ..... 3

2.1. Tekstil Boyaları ve Sınıflandırılması ..... 3

2.2. Rodamin B (RhB) ..... 5

2.3. Atık Sulardan Boya Giderimi ..... 6

2.4. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) ..... 8

2.4.1. Fenton Reaksiyonları ..... 9

2.4.2. Elektrokimyasal İOP ..... 10

2.4.3. Ozonlama ..... 11

2.4.4. Sülfat radikali temelli ileri oksidasyon prosesleri (SR-İOP) ..... 11

2.4.4.1. Peroksimonosülfatın katalitik aktivasyonu ..... 12

2.5. Mangan Oksit Bazlı Mikroküreler ..... 13

2.6. Manyetik Nanoparçacıklar ..... 14

2.7. Demir Nanopartiküller ile Mangan Oksit Mikroküreler Arasındaki Sinerjistik Etkileşim ..... 15

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR ..... 17

3.1. $MagMnO_x$ Sentezi ..... 17

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar ..... 17

3.1.2. Poli(GMA) Latex Sentezi ..... 18
3.1.3. Mikroküre formunda monodispers gözenekli poli(MAA-co-EDMA) Sentezi ..... 18
3.1.4. Poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelere manyetik özellik kazandırılması ..... 19
3.1.5. MagMnOx sentezi ..... 20
3.2. Mag-$MnO_x$ karakterizasyon çalışmaları ..... 22
3.2.1. Brunauer, Emmet, Teller Yüzey Alanı ve Gözenek Boyut Dağılımı ölçümü (BET) 22
3.2.2. Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM) ..... 22
3.2.3. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ..... 22
3.2.5. Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) ..... 23
3.2.6. Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi (ESR) ..... 23
3.2.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ..... 24
3.3. MagMnOx'in RhB gideriminde heterojen katalizör olarak kullanılmasının incelenmesi ..... 24
3.3.5. Farklı PMS konsantrasyonlarında RhB gideriminin incelenmesi ..... 24
3.3.6. Farklı RhB derişimlerinde katalizör etkinliğinin incelenmesi ..... 25
3.3.7. Katalizör derişiminin RhB giderimine etkisinin incelenmesi ..... 26
3.3.8. Farklı pH değerlerinin RhB giderimine olan etkisinin incelenmesi ..... 26
3.3.9. Reaktif Oksijen türlerinin tespit edilmesi ..... 26
3.3.10. Katalizörün tekrar kullanılabilirlik özelliğinin incelenmesi ..... 27
3.3.11. RhB Giderim Reaksiyonlarının Kinetiğinin İncelenmesi ..... 28
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA ..... 29
4.2. MagMnOx'in Karakterizasyon Çalışmaları ..... 29
4.2.5. BET ..... 29
4.2.6. VSM ..... 31
4.2.7. XPS ..... 33
4.2.8. XRD ..... 35
4.2.9. ICP-OES ..... 36

4.2.10. SEM ..... 36
4.3. Katalitik Performans Değerlendirmesi ..... 38
4.3.5. Ortamda bulunan PMS Derişiminin RhB giderimine etkisi ..... 38
4.3.6. Ortamda bulunan başlangıç RhB Derişiminin Etkisi ..... 42
4.3.7. Ortama eklenen Katalizör Derişiminin RhB giderimine Etkisi ..... 43
4.3.8. Ortam pH değerinin RhB giderimine Etkisi ..... 45
4.3.9. Reaktif Oksijen Türü Tespit Edilmesi ..... 47
4.3.10. ESR ..... 50
4.3.11. Tekrar Kullanılabilirlik ..... 53
5. SONUÇLAR ..... 55
6. KAYNAKÇA ..... 57

# ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 4. 1. Manyetik mangan mikroküreleri gözenek boyut dağılım eğrisi. ---------- 29
Şekil 4. 2. $MagMnO_x$'in $N_2$ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi. ---------- 30
Şekil 4. 3. Titreşimli örnek manyetometresi ile elde edilmiş $MagMnO_x$'e ait manyetizasyon eğrisi. ---------- 31
Şekil 4. 4. $MagMn_5O_8$ mikroküreleri manyetik toplanma eğrisi. ---------- 32
Şekil 4. 5. $MagMn_5O_8$ mikroküreleri yüzey XPS taraması. ---------- 33
Şekil 4. 6. $MagMn_5O_8$ mikroküreleri yüzey XPS spektrumları; (A) C1s taraması, (B) O1s taraması. ---------- 34
Şekil 4. 7. $MagMn_5O_8$ mikroküreleri yüzey XPS spektrumları; (A) Fe2p taraması, (B) Mn2p taraması. ---------- 34
Şekil 4. 8. $MagMn_5O_8$'e ait X-Ray difraksiyon spektrumu. ---------- 35
Şekil 4. 9. $MagMn_5O_8$ mikroküreleri SEM görüntüleri. Büyütme oranları: (A) X1000, (B) X2000, (C) X17500, (D) X38500. ---------- 37
Şekil 4. 10. Birden fazla oksidasyon durumuna sebep olan $MagMn_5O_8$ mikroküreleri RhB giderimindeki rolünün şeması. ---------- 38
Şekil 4. 11. Kontrol deney ortamında RhB giderimi. ---------- 39
Şekil 4. 12. Ortamdaki PMS derişiminin RhB giderimine etkisi. (A) RhB: 20 ppm, $Mn_5O_8$: 0,4 mg/mL, (b) RhB: 20 ppm, $MagMn_5O_8$: 0,4 mg/mL, (C) RhB: 10 ppm, $MagMn_5O_8$: 0,4 mg/mL, (D) RhB: 20 ppm, $MagMn_5O_8$: 0,8 mg/mL. ---------- 40
Şekil 4. 13. Değişken başlangıç RhB derişimlerinde katalizör etkinliğinin karşılaştırılması. (A) $Mn_5O_8$: 0,4 mg/mL, PMS: 0,4 mM, (b) $MagMn_5O_8$: 0,4 mg/mL, PMS: 0,4 mM, (c) $MagMn_5O_8$: 0,8 mg/mL, PMS: 0,8 mM. ---------- 42
Şekil 4. 14. Katalizör derişiminin RhB giderimi üzerindeki etkisi. (A) $Mn_5O_8$; RhB: 20ppm, PMS: 0,4 mM, (b)$MagMn_5O_8$; RhB: 20 ppm, PMS: 0,4 mM, (c) $MagMn_5O_8$; RhB: 20 ppm, PMS: 0,8 mM. ---------- 44
Şekil 4. 15. Farklı pH koşullarının RhB giderimi üzerine etkileri. RhB: 10 ppm, PMS: 0,4 mM, $MagMn_5O_8$: 0,4 mg/mL. ---------- 46
Şekil 4. 16. Reaktif oksijen türünün belirlenmesi için yapılmış radikal durgunlaştırma deneyleri. RhB: 10 ppm, PMS: 0,4 mM, $MagMn_5O_8$: 0,4 mg/mL. ---------- 48
Şekil 4. 17. Katı $MagMn_5O_8$'e ait ESR spektrumu. ---------- 51
Şekil 4. 18.DMPO-$MagMn_5O_8$-PMS sistemine ait farklı manyetik alanlarda ESR spektrumları. ---------- 51

Şekil 4. 19. DMPO-$MagMn_5O_8$-PMS sisteminde dar manyetik alanlarda radikallere ait ESR spektrumları.----------52
Şekil 4. 20. $MagMn_5O_8$ mikroküreleri RhB gideriminde tekrar kullanılabilirlik testi. RhB: 10 ppm, $MagMn_5O_8$: 0,4 mg/mL, PMS: 0,4 mM. ----------54

# ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2. 1. Rodamin b boyasının moleküler ve kimyasal özellikleri. ..... 6
Çizelge 2. 2. Atık su arıtımında boya giderimi için kullanılan atık su arıtım yöntemleri, avantajları ve dezavantajları [6, 53, 54]. ..... 7
Çizelge 2. 3. Okson'un fiziksel ve kimyasal özellikleri. ..... 13
Çizelge 3. 1. Rhb gideriminde katalizör olarak $MagMn_5O_8$'in kullanıldığı, farklı PMS derişimlerinin etkisinin incelendiği deney koşulları. ..... 25
Çizelge 3. 2. RhB gideriminde boya çözeltisi derişiminin etkisinin incelendiği deney koşulları. ..... 25
Çizelge 3. 3. RhB gideriminde $MagMn_5O_8$ katalizör derişiminin etkisinin incelendiği deney koşulları. ..... 26
Çizelge 4. 1. Mag $Mn_5O_8$ mikroküreleri karakteristik morfolojik özellikleri. ..... 30
Çizelge 4. 2. $MagMn_5O_8$ mikroküreleri xps sonuçlarına göre yüzde atomik bileşenleri. ..... 33
Çizelge 4. 3. Deney katalizör olarak kullanılmamış ve kullanılmış $MagMn_5O_8$'in ICP-OES analizine göre Fe ve Mn içerikleri. ..... 36
Çizelge 4. 4. Kontrol deney ortamında farklı PMS derişimlerinin birinci mertebeden reaksiyon hız sabitleri. ..... 39
Çizelge 4. 5. Farklı PMS derişimlerinin birinci mertebeden reaksiyon hız sabitleri. ..... 41
Çizelge 4. 6. Farklı RhB başlangıç derişimlerinin birinci mertebeden hesaplanmış reaksiyon hız sabitleri. ..... 43
Çizelge 4. 7. Boya çözeltisinde ortama eklenen $MagMn_5O_8$ katalizör derişiminin birinci dereceden reaksiyon hız katsayıları. ..... 45
Çizelge 4. 8. RhB boya çözeltisinin farklı başlangıç ortam pH değerlerindeki giderim reaksiyonlarına ait birinci dereceden reaksiyon hız sabitleri. ..... 47
Çizelge 4. 9. Ortama radikal durgunlaştırıcı ajan eklenmiş RhB boya çözeltilerine ait birinci mertebeden reaksiyon hız katsayıları. ..... 49
Çizelge 4. 10. $MagMn_5O_8$-PMS % RhB giderim ve sürelerinin farklı katalizör-PMS sistemleri ile karşılaştırılması. ..... 49
Çizelge 4. 11. ESR spektroskopisi çalışma parametreleri. ..... 50

# SİMGELER VE KISALTMALAR

## Simgeler

μm Mikrometre ($10^{-6}$ m)

nm Nanometre ($10^{-9}$ m)

ml Mililitre ($10^{-3}$ L)

g Gram

dk Dakika

°C Derece santigrat

cpm Dakikada döngü sayısı (cycles per minute)

Cv Boyut dağılımı için varyasyon katsayısı

rpm Dakikada tur sayısı (revolutions per minute )

ppm mg $L^{-1}$ (parts per million)

A Absorbans

A0 Başlangıç absorbansı

Oe Oersted

emu Elektromanyetik Birim

$OH^-$ Hidroksil

$SO_4^-$ Sülfat

$O_2^-$ Süperoksit

$O_3$ Ozon

$^1O_2$ Singlet Oksijen

## Kısaltmalar

| | |
|---|---|
| Mag | Manyetik |
| BOİ | Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı |
| KOİ | Kimyasal Oksijen İhtiyacı |
| RhB | Rodamin B |
| ROT | Reaktif oksijen türü |
| İOP | İleri Oksidasyon Prosesi |
| SR-İOP | Sülfat Radikali Temelli İleri Oksidasyon Prosesi |
| UV | Ultraviyole Işık |
| VL | Görünür Işık (Visible Light) |
| PMS | Peroksimonosülfat |
| PDS | Peroksidisülfat |
| PS | Persülfat |
| GMA | Glisidil Metakrilat |
| PVP K30 | Polivinilpirolidin K30 |
| AIBN | Azobisisobutyronitril |
| EtOH | Etanol |
| SDS | Sodyum Dodesil (Lauril) Sülfat |
| EB | Etil Benzen |
| EGDMA | Etilen Glikol Dimetakrilat |
| BPO | Benzoil Peroksit |
| MAA | Metakrilik Asit |
| PVA | Polivinilalkol |
| THF | Tetrahidrofuran |
| HCl | Hidroklorik asit |
| DDW | Deiyonize Distile Su ( Deionized Distilled Water) |
| BET | Brunauer-Emmett-Teller |

| | |
|---|---|
| VSM | Titreşimli Örnek Manyetometresi (Vibrating Sample Magnetometer) |
| XPS | X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi |
| XRD | X-Işını Difraktometresi |
| ICP-OES | İndüktif Eşleşmiş Plazma- Optil Emisyon Spektrometresi (Inductively Coupled Plasma- Optical Emission Spectrometry) |
| ESR | Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi |
| SEM | Taramalı Elektron Mikroskobu ( Scanning Electron Microscopy) |
| TEM | Transmisyon Elektron Mikroskobu ( Transmission Electron Microscopy) |

# 1. GİRİŞ

Dünya yüzeyinin %71'i su ile kaplıdır ve su, yaşamın sürdürülmesi için hayati önem taşımaktadır. Bu suyun %97,5'i tuzlu su, %2,5'u ise tatlı su olarak bulunmaktadır. Tuzlu su okyanuslarda, denizlerde ve göllerde bulunurken, tatlı su buzullarda, nehirlerde, göllerde ve yeraltı su kaynaklarında bulunmaktadır. Dünya genelinde sınırlı olan ancak kullanım oranı fazla olan tatlı su kaynaklarının korunmasına önem gösterilmesi gerekmektedir[1]. Sanayileşme hızının artışından kaynaklı olarak farklı endüstrilerden çeşitli kimyasal atık, su kaynaklarına doğrudan deşarj edilmekte, çevre ve sağlık sorunlarına sebep olmaktadır.

Bu endüstrilerden tekstil endüstrisi kimyasalların yanı sıra yüksek oranda farklı türlerde boya atığı oluşturmaktadır. 10.000'den fazla renk indeksinde yaklaşık 700.000 ton boya türü üretilmektedir[2]. Eski çağlardan itibaren süregelen popüler ve çekici renkler elde edilmesi amacıyla doğal ve sentetik organik boyalar üretilmekte ve kullanılmaktadır. Son yıllarda tüketicilerin artan talepleri ve gelişen teknoloji doğrultusunda hızla büyüyen tekstil sektörü, ihtiyaçları karşılayabilmek amacıyla boya üretimini yüksek oranda artırmıştır. Bu artış sonucunda ortaya çıkan, atık sulara karışan boyar maddeler arıtımlarının zor olmasından ve uygun şekilde bertaraf edilememesinden dolayı çevresel sorunlara neden olmaktadır[3, 4]. Tekstil endüstrisi %54 ile doğaya en yüksek oranda boya atığı bırakan endüstridir. Boya, kağıt, deri ve boya üretim endüstrileri sırasıyla %21, %10, %8 ve %7 oranlarında doğaya boya atığı salmaktadır[5]. Sadece tekstil endüstrisinde kullanılan boya miktarının % 85'i boyama ve durulama aşamalarında yüksek hacimlerde kullanılan su ile birlikte doğal su kaynaklarına karışmaktadır[6].

Boyaların doğal su kaynaklarına karışması, su ekosistemine girmesi gereken güneş ışığını bloke ederek, su yaşamında bitkilerin gerçekleştirdiği fotosentetik reaksiyonları engellemektedir. Bu reaksiyonların engellenmesi sonucunda sudaki çözünmüş oksijen seviyesi düşmekte ve yakın gelecekteki canlı yaşamını tehlikeye sokmaktadır[7, 8]. Doğada serbest halde bulunan boya insanlar ve diğer canlılar tarafından ağız yolu ile veya doğrudan cilde temas etmesi ile vücuda alınabilmektedir. Bazı boya türleri vücutta metabolizma tarafından parçalanarak zehirli bileşikler üretebilmektedir. Örneğin azo boyalar insan bağırsak florası tarafından parçalanarak toksik amino asitler, insan derisinde bulunan bakteriler tarafından ise kanserojen aminlere

dönüşebilirler[9, 10]. Sentetik boyaların ise moleküler yapısında bulunan metal ve klorin bileşenleri sudaki yaşam türleri için öldürücü etkiye sebep olmaktadır[11].

Son yıllarda kısa zaman periyotları içerisinde atık sulardan ikinci kirlilik yaratmadan boya eliminasyonu için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalar biyolojik, kimyasal ve fiziksel arıtım metotları olmak üzere sınıflandırılmaktadır[12]. Bu metotlardan biyolojik arıtım, elektrokimyasal arıtım, adsorpsiyon, membran filtrasyonu ve ileri oksidasyon prosesleri en önemli yöntemler olarak öne çıkmaktadır[13]. Boyaların karmaşık ve kararlı yapısı, bulunduğu ortamlardan arıtımını zorlaştırmaktadır[11]. Bu sebeple bahsedilen arıtım yöntemlerinin bir arada kullanılmasının da etkili bir metot olduğu ortaya koyulmuştur.

İleri oksidasyon prosesleri, uygulama kolaylığı, boya dışındaki diğer toksik tekstil yan ürünlerini, böcek ilaçları vb. kimyasalların giderimini de sağlaması nedeniyle kimyasal arıtım için sıkça kullanılan yöntemlerdir. Oksidasyon prosesleri tek başlarına kullanılabilecekleri gibi diğer arıtım yöntemleriyle birlikte hibrit şekilde de kullanılabilmektedir. İleri oksidasyon proseslerinde hidrojen peroksit ($H_2O_2$), potasyum permanganat ($KMnO_4$), potasyum peroksimonosülfat ($KHSO_5$) ve persülfat gibi oksidantların ürettiği radikaller görev almaktadır. Bu radikaller güçlü oksitleyici radikallerdir ve 2,33 V'a kadar redox potansiyeline sahip olabilmektedir[14]. $OH^-$, $SO_4^-$,$S_2O_8^{-2}$, $HSO_5^-$ gibi radikaller boya molekülleriyle etkileşime girerek yapılarının bozulmasını ve zararsız bileşiklere dönüşmelerini sağlamaktadır.

# 2. GENEL BİLGİLER

## 2.1. ATIK SULARDA SENTETİK BOYA KONTAMİNASYONU

Temiz su kaynakları yeryüzünde yaşayan tüm organizmalar için en önemli ve hayati bileşendir [15]. Ancak son yıllarda hızla artan nüfus, kontrolsüz şehirleşme ve hacmi giderek artan sanayileşme su kaynaklarının kirlenmesine neden olmaktadır [16]. Sentetik kimyasallar, boyalar, ağır metaller vb. içeren atık sular, su kaynaklarına karışarak geri dönülmesi güç zararlar vererek ekosistemin bozulmasına sebep olurlar [17]. Tekstil endüstrisi başta olmak üzere kağıt, plastik, biyomedikal vb. endüstriler sentetik boyar maddelerin atık sulara karışmalarının en önemli aktörlerindendir [7, 18]. Sentetik boyalar, endüstride son ürün renklendirmelerinde, kimya laboratuvarlarında analitik amaçlarla ve biyomedikal çalışmalarda boyar madde olarak sıkça kullanılmaktadır [19-21]. Doğal su kaynaklarına ulaşan boyalar belirgin renk oluşumuna sebep olmaktadır. Bu renk değişimi güneş ışığı geçişini azaltarak sucul bitkilerin fotosentez yapmalarını olumsuz etkilemektedir [22, 23]. Bu durum biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) ve kimyasal oksijen ihtiyacının (KOİ) artmasına sebep olur [22]. Yeterli oksijen üretilememesinden dolayı suda yaşayan organizmaların büyümeleri engellenmektedir [7, 24]. Boyalar ve aromatik aminler gibi reaksiyon ürünleri toksik ve kanserojen yan etkilere sahiptir [25]. Sentetik boyalar yeraltı sularına veya topraklara karışarak insan için de yüksek oranda kanserojen etki göstermektedir [26].

Birçok boya türü, özellikle azo grubu içerenler, ısıya, ışığa ve oksitleyici ajanlara karşı oldukça dirençlidirler. Bu sebeple atık su arıtımında boyaların giderimi büyük bir sorun teşkil etmektedir [25].

## 2.1. TEKSTİL BOYALARI VE SINIFLANDIRILMASI

Boyalar binlerce yıldır insanlar için daha çekici olan renkli eşyalar üretme amacıyla kullanılmaktadır[27]. 19. yüzyıl sonlarına kadar kullanılan boyalar bitkilerden, bazı böceklerden veya organizmalardan direkt yollarla elde edilmekteydi[28]. William Henry Perkin tarafından ilk olarak 1856 yılında sentetik boya olan mauveine elde edildi ve sentetik boya endüstrisi başladı. Günümüzde ise senede 10.000 farklı renkte yaklaşık 700.000 tondan fazla sentetik boya üretilmektedir [29].

Boya, kromofor, atomik grup, ve oksokrom, fonksiyonel grup, olmak üzere iki temel bileşenden oluşmaktadır. Kromofor grup boya bileşiğinin renk üretmesinden sorumludur. Bu fonksiyonel gruplar $O=(C_6H_4)=O$, -C=O-, -N=N- ve $-NO_2$ gibi kumaşların boyanmasından sorumlu olan ve renk ilgisini artıran, suda çözünürlüğü azaltan $-SO_3H$, $-NH_3$, -OH, -COOH, gibi bileşenlerdir [30, 31].

Boyalar suda çözünürlüklerine göre 2 gruba ayrılmaktadırlar [32]:

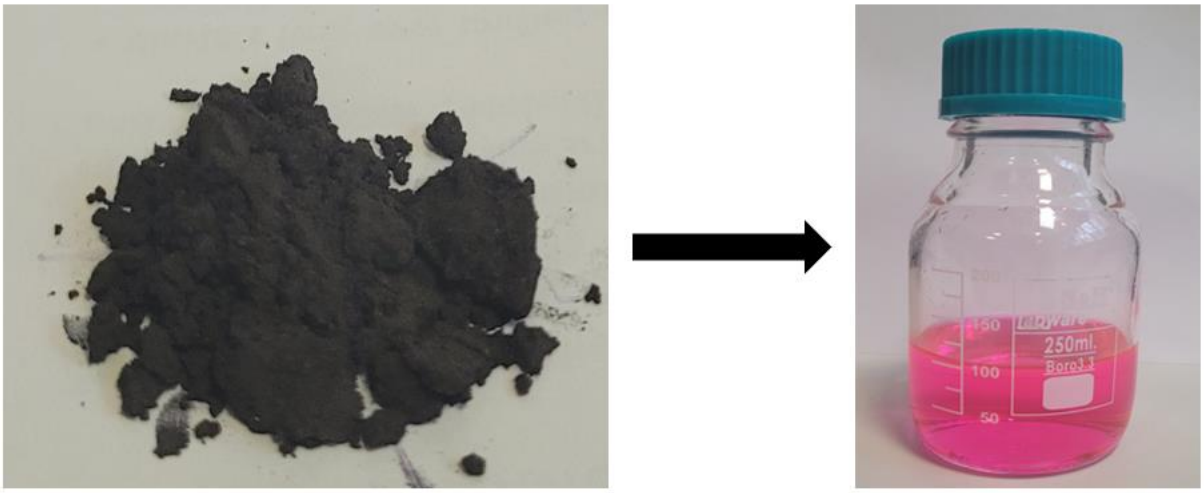
- Suda Çözünen Boyalar
    - *Asidik Boyalar*: Sulu çözeltisi oluşturulduğunda asidik pH oluşturan, yün, pamuk, naylon gibi hidrofilik liflerin boyanmasında kullanılan boyalardır. Boyaların yaklaşık %30-40'ı asidik boyalardır[33-36].
    - *Bazik Boyalar*: Organik bazlardan türetilen bu boyalar, suda oluşturdukları katyonlar aracılığı ile yoğun ve parlak renk oluştururlar[28].
    - *Reaktif Boyalar*: Bu boyalar pamuk ve yün gibi tekstil ürünlerinin lif substratına kovalent olarak bağlanarak renklenmesini sağlayan anyonik boyalardır [37].
    - *Direkt Boyalar*: Suni ipek, keten vb. liflere gevşek bir şekilde bağlanmasından dolayı kuruma süresi uzun olan bu boyalar 80-95˚C gibi yüksek sıcaklıklarda kullanılmaktadırlar[38].

- Suda Çözünmeyen Boyalar
    - *Sülfür Boyalar*: Bu boyalar kükürt, Leuco kükürt, çözündürülmüş veya yoğunlaştırılmış kükürt içeren boyalardır[28].
    - *Dispers Boyalar*: İyonik olmayan bu boyalar, polyester veya selüloz asetat gibi liflerin hidrofobik özelliğine bağlı olarak büyük oranda suda çözünmemektedir. Oldukça uçucu olması sebebiyle boya buharları hidrofobik elyaf tarafından yüksek oranda emilmektedir [28].

- *Sabit Boya*: Sıcak su içerisinde veya sodyum karbonat çözeltisinde çözünen bu boyalar mükemmel parlaklıkları ile tanımlanırlar [39].
- *Pigmentler*: Liflerle bağlayıcı görevi ile reaksiyona giren, hiçbir fonksiyonel grup içermeyen, suda çözünmeyen renkli bileşiklerdir[40].

## 2.2. RODAMİN B (RHB)

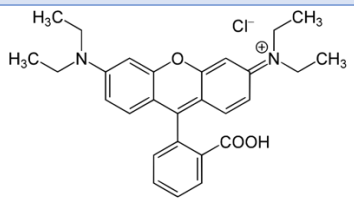
Rodamin B, trifenalmetan ailesinden, ksanten türü, yaygın olarak kullanılan asidik bir boyadır [18, 41]. Rodamin B moleküler yapısında ksanten halkasının iki yanında dört adet N-etil grubu içermektedir [42]. Sulu çözeltide parlak kırmızı renk veren, sentetik ve bazik bir boyadır [43]. Boyar madde olarak ipek, deri, yün, pamuk ve kağıdın renklendirilmesinde kullanılır [22]. Endüstri sonrası çıkan atık RhB kalıntılarının yutulması halinde mide-bağırsak sistemi etkilenir, ciltte, gözlerde ve solunum sisteminde tahrişe neden olur[22, 44].




Şekil 2. 1. Toz ve sulu çözelti halinde Rodamin B boyası.

Canlılara karşı kanserojen etki, üreme ve gelişimsel toksisite, nörotoksisite, kronik toksisite ve mutajenik davranış göstermektedir[45-47]. En fazla tekstil endüstrisinde kullanılan Rodamin B deri ve gıda endüstrisinde de yaygın olarak kullanılan suda kolayca çözünebilen bir boyadır [45, 48]. Rodamin B diğer sentetik boyalar gibi biyolojik, kimyasal, fotokimyasal ve biyokimyasal bozunmaya karşı direnç; ısı ve ışığa karşı yüksek kararlılık göstermektedir [18, 22, 49]. Bu özellikleri sebebi ile birçok atık su arıtım yöntemine dayanıklı olan Rodamin B'nin arıtımı doğayı korumak adına önemlidir [18].

Çizelge 2. 1. Rodamin b boyasının moleküler ve kimyasal özellikleri.

| **Rodamin B'nin Özellikleri** | |
|---|---|
| **IUPAC İsmi** | [9-(2-karboksifenil)-6-(dietilamino)ksanten-3-iliden]-dietilazanyum;klorür |
| **Molekül Yapısı** |  |
| **Molekül Ağırlığı** | 479,02 g/mol |
| **Molekül Formulü** | $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ |
| **Erime Noktası** | 210 °C |
| **Yoğunluğu** | 0,79 g/mol |
| **Suda Çözünürlüğü** | 8 ile 15 g/L (20 °C) |
| **Görünümü** | Kırmızı – Menekşe rengi |

Rodamin B boyasını arıtıma karşı özellikle dayanıklı hale getiren koşul, yapısında bulundurduğu 407 kJ bağlanma enerjisine sahip, C=N bağı içeren kromofor gruptur. İyonik yapısından dolayı suda kolayca çözünüp, yok edilmesinin güç olması RhB giderimi için çeşitli çalışmalar yapılmasını zorunlu hale getirmiştir [50].

## 2.3. ATIK SULARDAN BOYA GİDERİMİ

Rodamin B gibi birçok boya türü biyolojik olarak doğada parçalanmaya, ışık ve sıcaklığa karşı direnç göstermektedir. Boyalar atık sulardan genellikle Çizelge 2.2'de verilen yöntemler ile uzaklaştırılmaktadır. Ancak bu geleneksel yöntemlerin yüksek maliyet yaratması, ikincil kirlilik açığa çıkarması, her boya türü için kullanılamaması ve verimliliklerinin düşük olması gibi dezavantajları bulunmaktadır [51, 52]. Atık sulardan boya türü kirleticilerin uzaklaştırılması için uygulanması gereken ideal yöntem, esas kirleticiden daha tehlikeli hale gelebilecek ikincil bir kirlilik oluşturmayan veya bu ikincil kirliliği de ortamdan uzaklaştırabilen yöntem olmalıdır [6].

Çizelge 2. 2. Atık su arıtımında boya giderimi için kullanılan atık su arıtım yöntemleri, avantajları ve dezavantajları [6, 53, 54].

| Yöntem | Tanım | Avantaj | Dezavantaj |
|---|---|---|---|
| **Adsorpsiyon** | Adsorpsiyon kapasitesi yüksek malzemelerin adsorbant olarak kullanılarak ortamdan boya moleküllerinin uzaklaştırılması. | Çeşitli boya türleri ortamdan tamamen uzaklaştırılabilir. | Uygun adsorbant kullanımı maliyeti yükseltmektedir. |
| **Koagülasyon** | İndükleyici ajanlar tarafından nötralize edilmiş boya partikülllerinin bir araya gelmesi. | Maliyeti düşük bir yöntemdir. | Konsantre boya atığı içeren çamur atığı ortaya çıkar. Ortam pH'ına bağımlı bir sistemdir. |
| **Membran Filtrasyonu** | Boya içeren atık suyun uygun membrandan geçirilmesi sonucu boya atığının membranda kalması. | Yüksek verimliliğe sahiptir. Kolaylıkla büyük ölçekli endüstrilerde kullanılabilir. | Maliyeti yüksektir. Yüksek miktarda konsantre çamur atığı açığa çıkar. |
| **Ters osmoz** | İnce bir zar ile ayrılmış, suyun bir tarafta kirletici ortamından sadece su olan ortama geçiş yaptığı, basınçla çalışan sistemdir. | Atık sulardaki boyaların rengini ve tuzunu gidermek için uygundur. | Sistemin çalışması için yüksek basınç gerekmektedir. Enerji maliyetini artırır. |
| **İyon değiştirme** | Sabit katı bir yüzey ile boya atık suyunun iyonlarının yer değiştirdiği kimyasal bir işlemdir. | Yüksek kalitede su üretimi sağlar. | Sınırlı boya türü ile çalışabilen bir sistemdir. |
| **Aerobik – Anaerobik arıtım** | Özel olarak hazırlanmış bir çamurun karmaşık yapıdaki boya moleküllerini parçalaması. | Birçok boya türü için yeterli renksizleştirmeyi sağlayabilir. | Tamamen arıtım yapamaz. Metan veya $H_2S$ gibi yan ürün oluşumuna sebep olur. Uzun süre alır. |

## 2.4. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ (İOP)

İleri oksidasyon prosesleri (İOP), radikaller aracılığı ile atık sularda bulunan zehirli kirleticilerin yeterince oksitlenerek yok edilmesini ifade eden sulu faz oksidasyon yöntemleri olarak tanımlanmaktadır [55, 56]. 1987 yılında Glaze ve diğerleri tarafından ilk defa İOP kavramı öne sürülmüştür. İlk İOP, sudaki KOİ'yi azaltmak için geliştirmiştir. Yaklaşık olarak birkaç $m^3$/sa akış hızlarında kullanılıp, fenton reaktifi olan hidroksil radikali ($OH^{\cdot}$) barındırmaktaydı[57, 58].

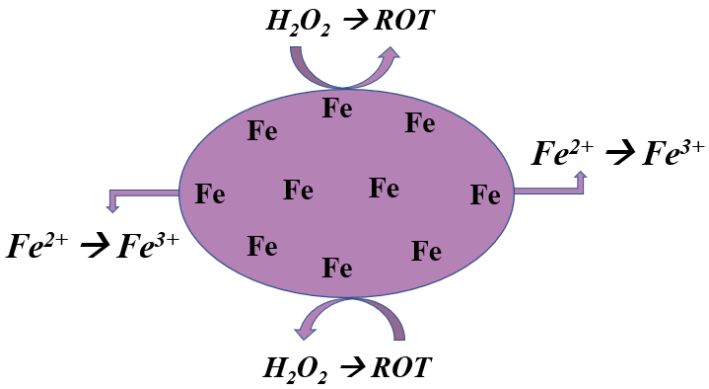
İleri oksidasyon prosesleri bileşiklerin oksidasyonu için gerekli olan güçlü oksidanların yerinde üretilip kullanılmasına dayanmaktadır[59]. Yerinde üretilen bu güçlü oksidanlara reaktif oksijen türleri (ROT) adı verilmektedir. Hidroksil ($OH^-$ ), sülfat ($SO_4^-$), süperoksit ($O_2^-$), ozon ($O_3$), singlet oksijen ( $^1O_2$) atık sulardaki kirleticilerin giderimi için verimli reaktif oksijen türleridir[60-62]. İleri oksidasyon prosesleri (İOP) biyolojik olarak parçalanamayan kirleticilerin atık sulardan arındırılması için alternatif ve etkili bir yöntem olarak öne çıkmaktadır[63]. Geleneksel atık su arıtım yöntemlerinin aksine İOP uygulanabilirliği, yüksek verimliliği ve düşük enerji gereksinimi sebebiyle son yıllarda öne çıkmıştır[64, 65]. Çizelge 2.2.'de verilmiş atık su arıtım yöntemleri gerekli boya gideriminin gerçekleşmesi için uzun reaksiyon sürelerine sahip olmalıdır. Bu yöntemlerin birçoğu yüksek işletme maliyetine sahiptir. Sulu ortamdan uzaklaştırdığı boya atığının ikincil bir kirlilik sorunu yaratan çamur şeklinde ortaya çıkmasına sebep olmaktadırlar[66]. İleri oksidasyon proseslerinin birçok avantajı vardır. Geleneksel yöntemlere kıyasla en dikkat çeken avantajı tekrar arıtım gerektiren çamur ortaya çıkarmamasıdır. Kirleticilerin $CO_2$ , $H_2O$ ve inorganik bileşiklere parçalanarak tamamen zararsız ürünlere dönüşmesini sağlamaktadır[67]. İleri oksidasyon prosesleri temelde $OH^-$ radikallerine dayalı prosesler olsalar da, sülfat, nitrat, klor, atomik/moleküler oksijen, süperoksit, hidrojen peroksit radikalleri de etkili oksidasyon sonuçları vermektedir [59, 65]. Çok düşük derişimde, uzaklaştırılması zor olan kirleticiler için de yüksek arıtım sağlamaktadır [63].

### 2.4.1. FENTON REAKSİYONLARI

1894 yılında Henry John Fenton[68], tartarik asidin ($C_6H_6O_6$) $Fe^{2+}/H_2O_2$ sistemi tarafından oksitlenebileceğini keşfetmiştir. pH 2 ile 3 arasında gerçekleşen bu reaksiyona Fenton Reaksiyonları adı verilmiştir. Fenton reaksiyon sistemi İOPler arasında en düşük maliyetle uygulanabilir metottur[69].

- $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \cdot OH + OH^-$ (1)
- $Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + \cdot O_2H + H^+$ (2)

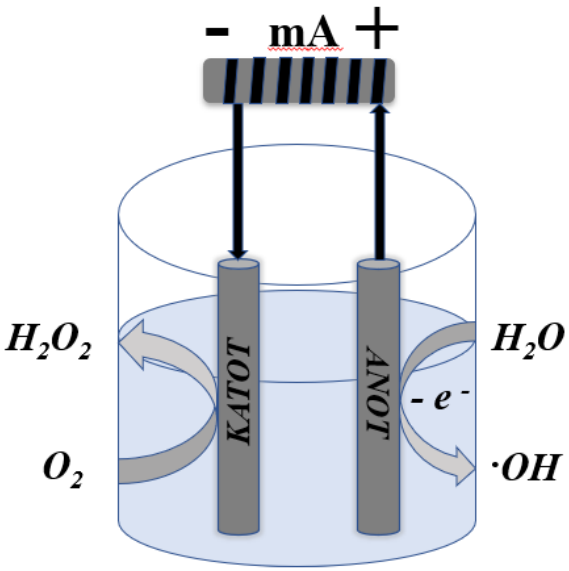
$Fe^{2+}$ iyonlarının aktivitesiyle $H_2O_2$ tarafından üretilen hidroksil radikalleri ($\cdot OH$), güçlü elektron transferi sağlamakla beraber seçicilik göstermeden birçok organik moleküle saldırı gerçekleştirebilmektedir[70]. Atık su arıtımında istenilen arıtım veriminin elde edilemediği durumlarda Fenton sistemi kullanılarak deşarj suyu uygun standartlara yükseltilmektedir[71]. Ancak Fenton reaksiyonlarının pratik uygulamasını zorlaştıran bazı sınırlayıcı faktörler mevcuttur. Bunlardan ilki yüksek miktarda ferrik hidroksit çamur ortaya çıkmasıdır. Nötr veya alkali ortamlar demir türlerinin varlığını olumsuz etkileyerek yoğun miktarda çamur atığı ortaya çıkmasına sebep olmaktadır[72]. Yapılan çalışmalar sonucunda Fenton reaksiyonlarının yaklaşık olarak pH 2-3 aralığında optimum çalışma performansı gösterdiği ortaya konmuştur[73-75]. İkinci sınırlayıcı koşul ise oksidasyon için gerekli ROT üretiminin yapılabilmesi için yüksek miktarda $H_2O_2$ tüketimi gerektirmesidir. Çünkü ortamda serbest halde bulunan $\cdot OH$ radikalinin yüksek öz tüketimi, reaksiyonlarda aktif görev alacak etkili $\cdot OH$ miktarını azaltmaktadır[76].




Şekil 2. 2. Fenton reaksiyon mekanizması diyagramı.

## 2.4.2. ELEKTROKİMYASAL İOP

Elektrokimyasal ileri oksidasyon prosesleri (EİOP), elektronlar aracılığıyla üretilen ROT'nin organik kirleticileri oksitleyerek bozunumunu sağlayan arıtım yöntemleridir[77]. Elektronlar, çevresel uyumluluklarının yüksek olmasından dolayı temiz reaktifler olarak kirlilik sorunlarının ortadan kaldırılması için kullanılmaktadır[77, 78]. Bu proseslerin yüksek enerji verimliliği, basit ekipman gerekliliği, oda koşullarında çalışabilirliği diğer avantajları arasındadır[78]. Ancak bu sistemlerin bazı uygulama zorluklarından dolayı dezavantajları da vardır. Bu dezavantajlar, sisteme gerekli elektrik beslemesiyle ilgili maliyetler, elektrolit kullanılması için atık su iletkenliğinin düşük olması sebebiyle aktivite kaybı ve üzerinde kirlilik birikmesinden dolayı elektrot ömrünün kısalmasıdır.




Şekil 2. 3. Elektrokimyasal ileri oksidasyon prosesi şematik diyagramı.

EİOPler temel olarak çözelti içerisinde anot yüzeyinden heterojen ·OH radikalinin üretildiği anodik oksidasyonu (AO) içermektedir. AO sırasında kirletici bileşenler anot yüzeyinden elektron aktarımıyla doğrudan oksitlenerek parçalanabilir veya çözelti içerisinde anot yüzeyinden emilen radikaller tarafından oksitlenebilirler. Bu radikaller klor türleri, $O_3$, persülfatlar veya $H_2O_2$ olabilirler[78-80]. AO homojen ·OH üretiminin sağlandığı elektro-Fenton (EF), fotoelektro-Fenton (FEF) ve sonoelektrokimya (SE) gibi metotlarla birlikte kullanılabilmektedir.

### 2.4.3. OZONLAMA

Ozon ($O_3$) 2,07 V redoks potansiyeline sahip oldukça güçlü bir oksidan türüdür[81]. $O_3$, uzun yıllardır dezenfeksiyon, koku ve renk kontrolü için sıkça kullanılmaktadır[82]. Ancak doğrudan $O_3$ oksidasyonu seçici bir reaksiyondur ve tercihen organik bileşiklerin nötral hallerinden ziyade, elektron bakımından zengin iyonize veya çözünmüş halleriyle reaksiyona girmektedir[81]. Sulu çözeltilerde ozon, hidroksit iyonları ile reaksiyona girerek ·OH oluşturmaktadır. Bu sebeple İOP veya İOP benzeri bir proses olarak sınıflandırılmaktadır [83].

$3O_3 + H_2O \rightarrow 2OH^{\cdot} + 4O_2$ (5)

Ozon, 2 farklı mekanizma yoluyla organik kirleticilerin yapılarında bozunma sağlayabilmektedir: (I) doğrudan ozon moleküllerinin elektrofilik atağı; (II) ozon tarafından üretilen ·OH radikallerinin atağı[84]. $H_2O_2$, UV, katalizör, fotokatalizör ve ultrason gibi etkenler aracılığıyla ozonun aktivitesi arttırılabilmektedir. Ozon uygulamaları, arıtım sonucunda ortaya çıkan çamur oluşumunun çözünmesini sağlayarak, ikincil kirlilik sorununu nispeten azaltmaktadır[85].

### 2.4.4. SÜLFAT RADİKALİ TEMELLİ İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ (SR-İOP)

Hidroksil radikali yüksek redoks potansiyeline sahip seçici olmayan güçlü bir oksidandır. Ancak seçici olmaması sebebiyle reaksiyon ortamında istenmeyen arka plan reaksiyonlarına girebilmektedir [86, 87]. Hidroksil radikali açığa çıkaran Fenton Prosesi ( $Fe^{+2}$ / $H_2O_2$ vb. ) dar bir pH aralığında (2,8-3,5) çalışmaya imkan sağlamaktadır. Hidrojen peroksit, verimi oldukça düşük bir bileşiktir ve çevresel etkilerden kolayca zarar görmektedir. Fenton prosesi atık su arıtımında kullanıldığında yüksek demir içeriğine sahip çamur atık oluşturmaktadır [88]. Hidroksil radikali temelli İOP'ne kıyasla SR-İOP'lerinin birçok avantajı bulunmaktadır:

1. $SO_4^-$ üstün redoks potansiyeline sahiptir (2,5-3,1 V).
2. $SO_4^-$ geniş pH aralığında çalışma imkanı sağlamaktadır.
3. $SO_4^-$ güçlü seçiciliğe sahiptir.
4. $OH^-$ dan yaklaşık 30 40 kat daha uzun yarı ömre sahiptir. Bu uzun süre ise $SO_4^-$ radikalinin hedef bileşikler ile $OH^-$ radikaline göre temas süresinin daha fazla olmasını sağlamaktadır.

5. Amino, hidroksil, alkoksi, doymamış bağlar içeren aromatik halkalı yapılara elektrofil özelliği sayesinde seçici olarak saldırabilmektedir.
6. Daha güçlü yükseltgenebilirliği sayesinde yüksek reaksiyon hızına sahiptir [86, 87, 89, 90].

Sülfat radikallerinin oluşturulması için genellikle peroksimonosülfatın, peroksidisülfatın veya persülfatın aktivasyonu ile sağlanmaktadır [91]. PMS veya PS, radikal üretmek için aşağıda verilen yollarla aktive edilmelidir:

- Isı, mikrodalga, ultrasonik ses, radyasyon yoluyla doğrudan fazlaca enerji uygulamasıyla,
- Geçiş metallerinin $Co^{+2}$, $Cu^{+2}$, $Fe^{+2}$, $Mn^{+2}$, vb. iyonları yoluyla,
- Bor, karbon ya da sülfür bazlı metal içermeyen malzemeler yoluyla [89, 92].

PMS aktive edildiğinde güçlü oksidasyon özelliklerine sahip $SO_4^-$, $OH^-$, $^1O_2$, $O_2^-$ vb. radikallerini aynı anda ortaya çıkarabilmektedir. Bu özellikleri sebebiyle radikallerin üretilmesi için PMS, PS'ye göre daha yaygın bir şekilde tercih edilmektedir [90, 93].

#### 2.4.4.1. PEROKSİMONOSÜLFATIN KATALİTİK AKTİVASYONU

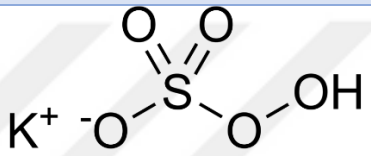
PMS tuz karışımı ($2KHSO_5.KHSO_4.K_2SO_4$) halinde bulunduğunda oldukça kararlıdır. Bu sebeple aktivasyonu tamamlanmadan kirleticileri oksitleyerek yapılarını bozması mümkün olmamaktadır[94]. SR-İOP arıtım yönteminin uygulanabilirliği ve verimi PMS'in aktivasyonunun ne kadar etkili yapıldığına bağlı olarak ürettiği reaktif oksijen türlerine bağlıdır [94]. Reaktif oksijen radikalleri temel olarak PMS'in elektron transferi gerçekleştirmesiyle ortaya çıkmaktadır. PMS, asimetrik moleküler yapısı sebebiyle $SO_4^-$ açığa çıkarmakta daha etkilidir[95]. PMS'in aktivasyonu için var olan birçok yöntem içerisinden katalitik aktivasyon ideal etkinlik sergilemesi, düşük enerji tüketimi, pratik uygulama kolaylığı sebebiyle öne çıkmaktadır[96, 97]. PMS'in katalitik aktivasyonunu gerçekleştirmek için gerekli katalizör homojen ya da heterojen olabilmektedir[98]. $Fe^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Co^{2+}$ gibi geçiş metali elementlerinin iyonları ile zenginleştirilmiş heterojen katalizörlerin PMS aktivasyonundaki etkileri bilinmektedir[99]. Yapısında geçiş metali iyonları barındıran heterojen katalizörler kimyasal dayanıklılığı, kontrollü ve toksik olmayan metal iyonu salınımı özellikleri dolayısıyla yaygın olarak tercih edilmektedir[100, 101]. PMS aktivasyonu aşağıdaki denkleme göre gerçekleşmektedir[102]:

$HSO_5^- + M^{n+} > SO_4^- + M^{(n+1)+} + OH^-$ (6)

Yukarıdaki denklemde M geçiş metali iyonunu temsil etmektedir

$SO_4^-$ radikalinin üretilmesi için gerekli $HSO_5^-$ potasyum peroksimonosülfatın katalitik oksidasyonu işlemi ile elde edilmektedir. Potasyum peroksimonosülfat diğer adıyla Okson, ($2KHSO_5.KHSO_4.K_2SO_4$) formülüne sahiptir. Okson, geçiş metalleri katyonları tarafından en etkili şekilde aktive edilebilmektedir [86, 103-105].

Çizelge 2. 3. Okson'un fiziksel ve kimyasal özellikleri.

| **Okson (Peroksimonosülfat)** | |
|---|---|
| **IUPAC İsmi** | Potassium peroxysulfate |
| **Moleküler Yapısı** |  |
| **Moleküler Ağırlığı** | 307,38 g/mol |
| **Yapısı** | Beyaz Toz |
| **Reaktif Türü** | Oksidan |
| **Suda Çözünürlüğü** | 357 g/L (22°C) |
| **Yoğunluk** | 1,100-1,400 g/cm$^3$ |
| **pH** | 2,1 ( 77 °C, 30 g/L) |

## 2.5. MANGAN OKSİT BAZLI MİKROKÜRELER

PMS aktivasyonunda geçiş metalleri içeren katalizörlerin kullanımı, yüksek giderim randımanı, düşük maliyeti ve kolaylıkla uygulanabilen reaksiyon koşullarından dolayı öne çıkmaktadır [106, 107]. Geçiş metalleri içerisinden $Co^{2+}$ içeren homojen veya heterojen katalizörler PMS aktivasyonunda yüksek aktivite göstermektedir. Ancak katalizör, moleküler yapısından suya yüksek oranda kanserojen risk taşıyan $Co^{2+}$ salınımı yapması sebebiyle endişe uyandırmakta ve alternatif heterojen katalizörler araştırılmasına sebep olmaktadır [108].

Çeşitli metal oksit malzemeler, metal/destek kompozitleri ve metal içermeyen karbon malzemeler içerisinden, doğada çokça bulunması ve toksisitesinin düşük olması sebebiyle MnOx bazlı malzemelerin çevresel iyileştirmelerde katalizör olarak kullanımı dikkat

çekmektedir [106, 107, 109]. Kobalt temelli katalizörlere kıyasla ise mangan oksit bazlı katalizörlerin stabiliteleri atık su arıtımında kullanılmak için çok daha uygundur [110]. PMS'in aktivasyonunu gerçekleştiren elektron transferleri manganın sahip olduğu çoklu oksidasyon durumları yardımıyla kolaylıkla gerçekleşmektedir [111].

Toksik atıkların giderimi, heterojen katalizör uygulamaları, pil ve elektrokimyasal uygulamalar için gözenekli mangan oksitler büyük ilgi çekmektedir. Mangan oksitler eş boyutlu küreler veya içi boş küresel yapılarda kristalin ve amorf formda bulunabilmektedir. Bu morfolojik yapılar mangan oksitlerin kullanım amacına hizmet edecek şekilde yüksek yüzey alanlarına sahiptirler [112-114]. Sulu ortamlarda mangan oksit sentezinde genellikle $KMnO_4$ ve $MnSO_4$ öncül bileşikler olarak kullanılmaktadır [115].

Gözenekli mikroküre formundaki mangan oksit bazlı katalizörler sahip oldukları yüksek yüzey alanı sebebiyle PMS aktivasyonunda kullanılmak üzere ilgi çekmektedirler. Mangan oksit mikrokürelerin PMS aktivasyonu sırasında hedef ortamdaki stabilitesi ise kritik bir öneme sahiptir [116]. Mangan oksit bazlı katalizörlerin PMS aktivasyonundaki etkinliği kristal yapılarına, kimyasal durumlarına ve mikro-nano mimarilerine bağlı olsa da sahip oldukları oksidasyon durumu ve oksijen hareketliliği de doğrudan etkilemektedir [111, 117, 118]. Yapılan araştırmalardan birçoğu göstermiştir ki PMS aktivasyonunda etkili ana faktör $Mn^{II}$/ $Mn^{III}$, $Mn^{III}$/$Mn^{IV}$ dönüşümleridir [119, 120].

## 2.6. MANYETİK NANOPARÇACIKLAR

Kataliz, ilaç taşınımı, manyetik rezonans görüntüleme, veri depolama gibi çeşitli alanlardaki uygulamaları sebebiyle manyetik nanoparçacıklar rağbet görmektedir[121, 122]. Gerek duyulan performans ihtiyaçlarına göre farklı tasarımları da sentezlenebilmektedirler [121]. Manyetik nanopartiküller, manyetik özelliklerini çeşitli şekillerde kazanabilirler. Fe, Co, Ni gibi saf metal nanoparçacıklar, metal oksitler ($Fe_3O_4$, $Fe_2O_3$, $Fe_2O_4$), ferritler ( $MFe_2O_4$, M=Cu, Ni, Mn, Mg, vb.) kompozit yapılara manyetik özellik kazandırmaktadır [121]. Üzerlerine uygulanan manyetik alan tarafından manipüle edilebilmektedirler [123]. Osilasyona sahip manyetik alan içerisinde kaldıklarında yüksek ısı üretmektedirler [124, 125].

Atık su arıtımında kullanılmak üzere heterojen katalizörlere sıfır değerli demir, demir oksitler ve spinel ferrit nanoparçacıklarla manyetik özellik kazandırılabilmektedir [126]. Demir oksit nanoparçacıklar spesifik yüzey alanının yüksek olması, yapıda oluşturduğu gözenekler ve güçlü

manyetizması sebebiyle öne çıkmaktadırlar [127]. Demir oksitler, manyetik parçacıkların yüzeyinde çoğunlukla hematit ( α- $Fe_2O_3$), manyetit ($Fe_3O_4$) ve maghemit (ɣ- $Fe_3O_4$) şeklinde oluşmaktadırlar.

Manyetik nanoparçacıklar manyetizma haricinde, yüksek yüzey yükü ve olağanüstü redoks aktivitesi gibi nitelikleriyle öne çıkmaktadırlar [128]. Yapılarında demir oksit nanoparçacık içeren malzemelerin manyetik davranışları nanoparçacıkların boyutlarına göre değişmektedir. 55 nm boyutundaki nanopartikül içeren malzemeler ferromanyetik davranış, 12 nm boyutunda nanoparçacık içerenler ise süperparamanyetik davranış göstermektedir[129].

Metal oksit destek üzerine metal nanopartiküllerin yüklenmesi ile yaratılan sinerjistik etkileşim sayesinde katalitik reaksiyonlardaki tercih edilebilirlikleri artmaktadır [130]. Manyetik katalizör kullanımı arıtım yöntemleri sonrasında katalizör partiküllerinin ortamdan ayrıştırılmasının kolaylaşmasını ve tekrar kullanılabilir olmalarını sağlamaktadır.

## 2.7. DEMİR NANOPARTİKÜLLER İLE MANGAN OKSİT MİKROKÜRELER ARASINDAKİ SİNERJİSTİK ETKİLEŞİM

Manyetik nanopartiküller aralarında oluşan etkileşim sebebi ile serbest durumda bulundukları ortamlarda bir araya gelerek topaklaşma eğilimi göstermektedirler. Bir araya gelme durumunda yüzey katalitik aktivitelerinin düşmesinden dolayı bozunma verimlerinde ciddi bir kayıp yaşanmaktadır. Nanopartiküllerin topaklaşma eğiliminin önüne geçilebilmesi için bir diğer destek materyali üzerine bağlanması elektron transfer kapasitesini ve reaktivitesini arttıracak bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. Bu bağlamda manyetik nanopartiküllerin geçiş metal oksitleriyle birlikte sentezlenmesi katalitik özelliklerinin geliştirilmesine katkı sağlamaktadır. Manyetik nanopartiküllerin mangan oksitler ile bağlanması, manganın çeşitli oksidasyon durumlarında bulunabilmesi, çevre dostu olması ve doğada bulunabilirliği açısından PMS aktivasyonunda gelecek vadeden bir katalizör olarak görülmektedir[131]. Yüksek yüzey alanına sahip metalik hibrit katalizörler yüksek katalitik aktivite göstermektedir[132].

Li ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada, ɣ$Fe_2O_3$/α-MnO2+ PMS sistemi kullanılarak 30 dakika süre sonunda RhB'nin tamamen gideriminin sağlandığı görülmüştür. Sadece $MnO_2$+PMS ve $Fe_2O_3$+PMS sistemlerinde ise tam renk giderimi 90 ve 150 dakikada gerçekleşmiştir [133]. Bimetal oksitlerin aktivasyon sırasında çift reaksiyon bölgesine sahip olmaları sebebiyle elektron geçişlerini hızlandırması sonucunda oksidatif bozunma sürecini

geliştirdiği düşünülmektedir[134]. Ancak her ne kadar toprak elementleri olsalar da geniş uygulamalarda ikincil kirliliğe sebep olabilecek agregasyon veya iyon salınımı gibi tehlikeli durumlar göz önünde bulundurulmalıdır. Metal iyon sızıntılarının önüne geçebilmek ve yapıyı stabil hale getirebilmek amacıyla karbon nanotüpler, karbon nanofiberler gibi karbon bazlı malzemelerin kullanımı önerilmektedir[135-137]. Yapıda oluşturulması önerilen karbon malzemelerin kendileri de PMS'i aktive etmekte olağanüstü bir yetenek ortaya koymaktadır. Ancak karmaşık ve yüksek maliyetlerle sentezlenmeleri ve reaksiyon sırasında agregasyona uğrayarak aktif bölgelerini gölgelemeleri sebebiyle tercih edilirlikleri düşmektedir. Bu sebeple, metal oksit yapıların karbon kompozitler haline getirilmesi, yüksek verimliliği ve sentez kolaylığı ile öne çıkan karbon matris destek/kalıp materyali kullanılmasıyla elde edilmektedir [138].

# 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Çalışma kapsamında manyetik özelliğe sahip mangan oksit mikroküreleri sentezlenmesi polimerik kalıp materyali kullanılarak çok basamaklı solvotermal yöntem ile yapılmıştır. Poli (glisidil metakrilat) tohum lateks formundan çok basamaklı mikrosüspansiyon polimerizasyonu ile poli(metakrilik asit-co-dimetakrilat) mikroküreler elde edilmiştir. Elde edilen poli(MAA-co-EDMA) mikroküreleri yapısına ikili çöktürme metoduyla Fe(II) ve Fe(III) nanopartiküllerin adsorplanması sağlanarak mikrokürelere manyetik özellik kazandırılmıştır. Manyetik poli(MAA-co-EDMA) mikroküreleri $KMnO_4$ ile etkileştirilmesi sonucunda yapısında Fe(II) ve Fe(III) oksit nanopartiküller olan, manyetik özelliğe sahip mangan oksit mikroküreler sentezlenmiştir.

Sentezlenen MagMnOx mikroküreleri manyetizasyon özelliği Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM), yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımının ölçümü BET, yüzey kimyasal bilgisi X-Işını Fotoelektron Spektrometresi (XPS), kristal yapısı X-Işını Difraksiyonu (XRD), metal iyon salınımının takibi Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES), reaktif oksijen türünün tayini Elektron Spin Rezonans Spektrometresi (ESR) ve mikroküreleri görüntüleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri sayesinde elde edilmiştir.

MagMnOx mikroküreleri, atık sulardaki kirletici Rodamin B boyasının gideriminde kullanılan peroksimonosülfatın katalitik aktivasyonundaki etkisinin incelenmesi için çeşitli katalitik deneyler kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler farklı RhB, katalizör, PMS derişimlerinde ve pH değerlerinde yapılmıştır. $MagMnO_x$ mikroküreleri katalizör olarak tekrar kullanılabilirliği aynı koşullara sahip deney ortamında beş kez art arda kullanılarak test edilmiştir.

## 3.1. $MAGMNO_X$ SENTEZİ

### 3.1.1. KULLANILAN KİMYASALLAR

Poli(GMA) sentezi için kullanılan glisidil metakrilat (GMA), polivinilpirolidon K-30 (PVP K30), 2,2'-azobis (2-metilpropiyonitril) (AIBN), ve yüksek saflıkta etanol (EtOH) Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir. Poli(metakrilik asit-co-etilen glikol dimetakrilat), Poli(MAA-co-EDMA) sentezinde kullanılan sodyum dodesil (lauril) sülfat (SDS), etil benzen (EB), etilen

glikol dimetakrilat (EDMA), benzoil peroksit (BPO), metakrilik asit (MAA) ve polivinilalkol (PVA) Sigma- Aldrich'ten temin edilmiştir. Poli (MAA-co-EDMA) yıkamasında kullanılan tetrahidrofuran (THF) ise yine Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir. Poli (MAA-co-EDMA) mikrokürelerin manyetikleştirmesi için kullanılan demir(II) klorür hekzahidrat (FeCl3.6H2O) ve demir (III) klorür tetrahidrat (FeCl2. 4H2O) hidroklorik asit (HCl) Sigma-Aldrich'ten , yüksek saflıkta azot gazı ise Linde Gaz'dan temin edilmiştir. Manyetik MnOx sentezi sırasında kullanılan nitrik asit (HNO3) ve potasyum permanganat (KMnO4) Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir. Boya giderimini deneylerinde kullanılan rodamin B (RhB) boyası ve peroksimonosülfat(PMS) toz halde Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir.

### 3.1.2. POLİ(GMA) LATEX SENTEZİ

Eşit boyut dağılımına sahip yaklaşık 2 μm boyutunda poli(GMA) lateks mikroküreler manyetik formda manganez oksit için başlangıç materyali olarak kullanılmak üzere dispersiyon polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Dispersiyon ortamında stabilizör olarak 30 ml yüksek saflıkta EtOH içerisinde çözdürülmüş 0,45 g PVP K-30 kullanılmıştır. Çözelti, polimerizasyon reaktörü olarak kullanılan T-reaktörde hazırlanmıştır. Polimerizasyonu başlatması amacıyla ortama 0,24 g termal başlatıcı AIBN ve 3 ml GMA eklenmiştir. Oluşan çözelti tamamen homojen hale gelene kadar oda sıcaklığındaki su banyosunda ultrasonikasyona tabi tutulmuştur. Homojen dispersiyon ortamı T- reaktörde ısıtmalı mekanik karıştırıcıya alınmış ve 120 cpm, 70 °C'de 24 saat boyunca polimerizasyon reaksiyonunun tamamlanması için bırakılmıştır. Oluşan poli(GMA) oda sıcaklığına soğuduktan sonra önce etanol daha sonra ise deiyonize distile su ile yıkanmıştır. Poli(GMA) lateks mikroküreler deiyonize distile su içerisinde dağıtılmış ve gravimetrik yöntem ile derişim tayini yapılmıştır.

### 3.1.3. MİKROKÜRE FORMUNDA MONODİSPERS GÖZENEKLİ POLİ(MAA-CO-EDMA) SENTEZİ

$MagMn_5O_8$ sentezi için kalıp materyali olarak kullanılmak amacıyla gözenekli monodispers mikroküre formunda poli(MAA-co-EDMA) mikrosüspansiyon polimerizasyonu ile üretilmiştir. Sentez 3 basamakla gerçekleştirilmiştir. İlk basamakta Poli(GMA) mikrokürelerin gözenek yapıcı solvent ile şişirilmesi sağlanmıştır. Bunun için 50 ml deiyonize distile su içerisinde 0,125 g SDS çözdürülmüştür. Çözelti reaksiyonu başlatacak sıcaklığa gelmemesi amacıyla buz banyosuna alınmış, içerisine 3,5 ml gözenek yapıcı solvent, EB eklenmiş ve 12 dakika boyunca ultrasonikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Ortama 0,3 g poli(GMA)

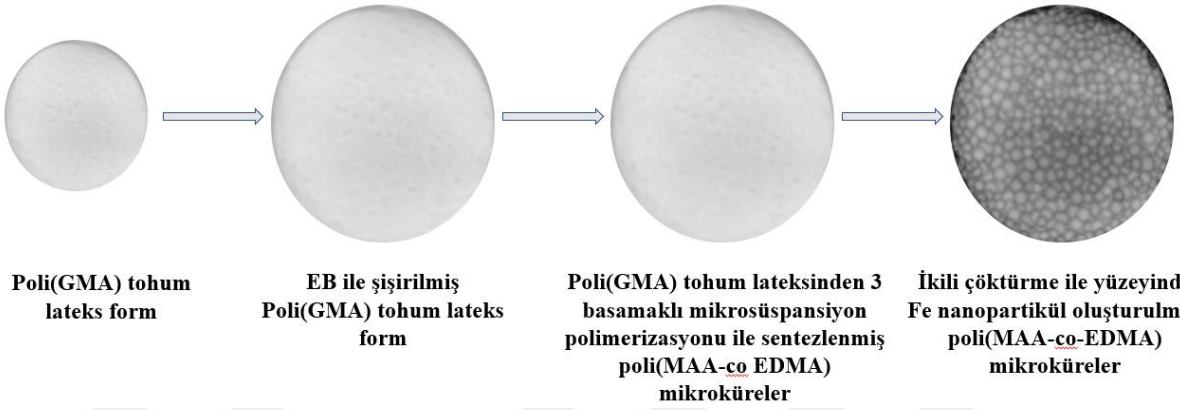
mikroküreler eklenmiş ve 4 dakika daha ultrasonikasyon uygulanmıştır. Çözelti, poli(GMA) mikrokürelerin EB yardımı ile şişmesi amacıyla ultrasonikasyon işleminin bitmesinin ardından buz banyosundan alınıp, 24 saat boyunca, 350 rpm dönüş hızı ile manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında karıştırılmıştır.

Sentezin ikinci aşamasında tamamen çözünmüş 0,125 g SDS içeren 50 ml dağıtma ortamı hazırlanmıştır. Bu ortama 2 ml MAA, 4 ml çapraz bağlayıcı EGDMA ve 0,25 g termal başlatıcı BPO eklenmiştir. Çözeltinin homojen şekilde karışabilmesi için 16 dakika boyunca güçlü ultrasonikasyon uygulanmıştır. Oluşan bu çözelti EB ile şişirilmiş poli(GMA) çözeltisi üzerine eklendikten sonra 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karışması sağlanmıştır. Sentezin son aşamasında ana çözeltiye, tamamen çözünmüş PVA sulu çözeltisi (0.8 g/10 mL) eklenmiştir. Dispersiyon ortamı T-- reaktörde 80 °C sabit sıcaklıkta 24 saat boyunca çalkalamalı su banyosunda tutulmuştur. 24 saat sonunda polimerizasyon ortamındaki poli(MAA-co-EDMA) mikroküreler kirlilikleri uzaklaştırmak için sırasıyla EtOH, THF ve EtOH ile santrifüjleme-dekantasyon yöntemi ile yıkanmıştır. Elde edilen poli(MAA-co-EDMA) deiyonize distile su içerisinde dağıtılmış ve gravimetrik yöntem yoluyla derişimi tespit edilmiştir.

### 3.1.4. POLİ(MAA-CO-EDMA) MİKROKÜRELERE MANYETİK ÖZELLİK KAZANDIRILMASI

Poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelere ikili çöktürme metoduyla üzerinde $Fe_3O_4$ nanopartiküllerin oluşturulmasıyla manyetik özellik kazandırılmıştır. 0,7 g poli(MAA-co-EDMA) 100 ml deiyonize distile su içerisinde dağıtılmıştır. Çözelti üzerine 15 dakika boyunca yüksek saflıkta $N_2$ gazı verilmiştir. Daha sonra buz banyosunda hazırlanmış 20 ml deiyonize distile su, 0,8 g $FeCl_3.6H_2O$ ve 0,536 g $FeCl_2.4H_2O$ içeren demir tuzu çözeltisi, polimer çözeltisine damlatılarak eklenmiş ve tamamen dağılması için sürekli karıştırılmaya devam edilmiştir. Ortam buz banyosundan alındıktan sonra çözelti içerisinde birikmiş gaz tamamen yok olana kadar vakumlama yapılmıştır. Vakumlama işlemi Fe(II) ve Fe(III) nanopartiküllerin poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerin gözeneklerine adsorplanabilmesi için gözeneklerde bulunan oksijenin tahliyesi amacıyla yapılmıştır. Vakum işlemi tamamlandıktan sonra çözelti 85 °C sıcaklıktaki yağ banyosuna alınmış ve üzerine damla damla olacak şekilde 25 ml derişik $NH_3$ eklenmiştir. 1 saat mekanik karıştırıcıda karıştıktan sonra çözelti oda sıcaklığına soğutulmuş ve mıknatıs yardımıyla çöktürülmüştür. 0,1 M derişimde HCl ile 2 kez yıkanmasının ardından süpernatant tamamen şeffaf hale gelene kadar distile su ile yıkama

işlemine devam edilmiştir. Manyetik poli(MAA-co-EDMA) mikroküreler deiyonize distile su ortamında dağıtıldıktan sonra gravimetrik yöntem ile derişimi tayin edilmiştir.

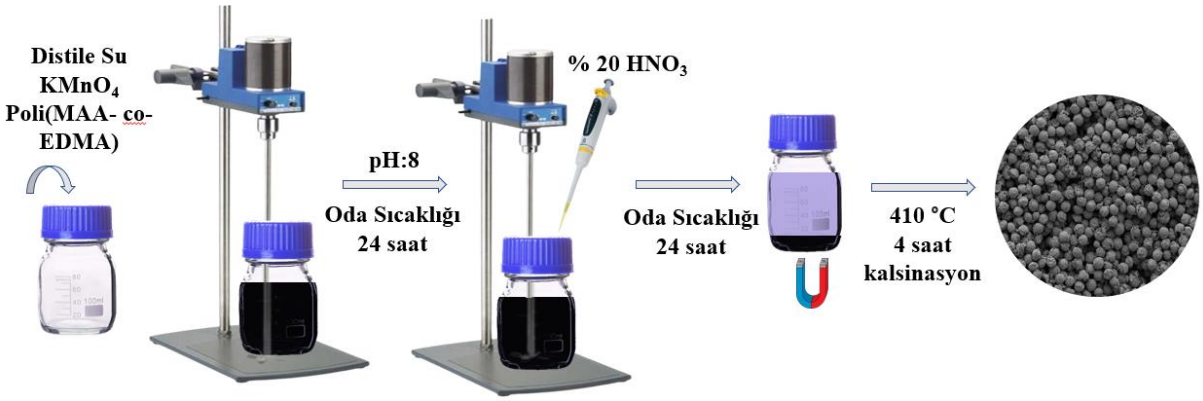



Şekil 3. 1. Poli(GMA) tohum lateks formundan basamaklı mikrosüspansiyon polimerizasyonu yolu ve ikili çöktürme metodu ile manyetik poli(MAA-co-EDMA) mikroküre sentezi.

### 3.1.5. MAGMNOX SENTEZİ

Manyetik poli(MAA-Co-EDMA) lateks, $MagMnO_x$ sentezi için başlangıç materyali olarak kullanılmıştır. 0,5 g $KMnO_4$ 25 ml deiyonize distile su içerisinde tamamen çözdürüldükten sonra 0,1 g poli(MAA-co-EDMA) bu çözelti içerisinde dağıtılmıştır. Dispersiyon ortamına 0,5 M $NH_4OH$ eklenmesiyle pH değerinin 8'e gelmesi sağlanmıştır. Ortamda çözünmüş halde bulunan mangan oksitlerin polimerik kalıp mikrokürelerin içerisine adsorplanabilmesi için oda sıcaklığında 300 rpm hızında 24 saat boyunca mekanik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Mikrokürelerin manyetik özelliklerinin olumsuz etkilenmemesi için karıştırma işlemi mekanik şekilde gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işleminin tamamlanmasının ardından kütlece %20 $HNO_3$ içeren 3,5 ml $HNO_3$ çözeltisi damlatılarak ortama eklenmiş ve koşullar değiştirilmeden 24 saat boyunca mekanik karıştırma işlemine devam edilmiştir.

Oluşan poli(MAA-co-EDMA)/MnOx mikroküreler, reaksiyon ortamından tamamen ayrıştırılması amacıyla kütlece %1 SDS içeren çözelti ve sonrasında SDS'nin tamamen arındırılması için deiyonize distile su ile yıkanmıştır. 80 °C'de kurutulduktan sonra kompozit yapının kabuk kısmında bulunan polimerik kalıp materyalinin uzaklaştırılıp $MagMnO_x$ mikrokürelerin ortamda yalnız kalmaları amacıyla 1°C/dk sıcaklık artış hızı ile 410°C'de 4 saat süre ile kalsine edilmiştir [139].




Şekil 3. 2. Poli(MAA-co-EDMA) mikroküre lateksten $MagMnO_x$ mikroküre katalizörlerin sentezi.



Şekil 3. 3. $MagMn_5O_8$ partiküllerin mıknatıs tarafından tutulumu.

## 3.2. MAG-$MnO_x$ KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

### 3.2.1. BRUNAUER, EMMET, TELLER YÜZEY ALANI VE GÖZENEK BOYUT DAĞILIMI ÖLÇÜMÜ (BET)

$MagMnO_x$ mikroküreleri Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Quantochrome, Nova 2200e, ABD) cihazı ile yüzey alanı ve gözenek boyutu ölçümü yapılmıştır. Bu ölçüm için 0,1 g kalsine edilmiş kuru ve toz halindeki MagMnOx partikül, sıvı azot içerisindeki ölçüm haznesine konmasının ardından ortamda bulunabilecek nemin tamamen uzaklaştırılması amacıyla vakumlanmıştır. Vakum işleminin ardından mikroküre partiküllerden azot gazı geçirilmiş ve adsorplanan azot gazı hesaplanmıştır. BET cihazının ölçüm modeli doğrultusunda azotun adsorpsiyon/desorpsiyon oranına göre yüzey alanı ve gözenek boyutu tespit edilmiştir.

### 3.2.2. TİTREŞİMLİ ÖRNEK MANYETOMETRESİ (VSM)

Manyetik özelliğe sahip MagMnOx'in manyetik karakterizasyonunun tespiti için gerekli ölçüm Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliğinde Titreşimli Örnek Manyetometresi (Cryogenic Limited, PPM System, İngiltere) ile yapılmıştır. Örneklerin üzerine uygulanan değişken manyetik alana karşı gösterdikleri mıktanıslanma özellikleri incelenmiştir. Mıknatıslanma ölçümleri sonucunda manyetizasyon eğrileri oluşturulmuş ve manyetizasyon değeri tespit edilmiştir.

### 3.2.3. X-IŞINI FOTOELEKTRON SPEKTROSKOPİSİ (XPS)

Katı $MagMnO_x$ mikrokürelerin yüzey kimyasal bilgisinin tespiti amacıyla X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizi yapılmıştır. Bu analiz, örnek üzerine gönderilen X-Işınları sonucunda yüzeyden saçılarak dedektöre ulaşan elektronların kinetik enerjisinin ölçülmesi prensibine dayanmaktadır. Örnek yüzeyine gelen X-Işın demetinin enerjisinin bir kısmı elektronun yüzeyden kopabilmesi için bağlanma enerjisini yenmesi amacıyla kullanılırken bir kısmı kopmuş haldeki elektronun kinetik enerjisine dönüşür. Gönderilen X-Işını enerjisinden elektronun kinetik enerjisinin çıkarılması ile özgül bağlanma enerjisi elde edilerek kimyasal yüzey bilgisi elde edilmiştir.

### 3.2.4.X-Işını Difraksiyon Spektroskopisi (XRD)

Sentezlenen Mag-MnOx mikroküre lerin yapısındaki kristal fazların belirlenmesi amacıyla X-Işını Difraksiyonu analizi yapılmıştır. Analiz Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş. tarafından (Panalytical Empyrean XRD, İngiltere) gerçekleştirilmiştir.

### 3.2.5. ENDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA OPTİK EMİSYON SPEKTROMETRESİ (ICP-OES)

Atık sulardan kirletici gideriminde kullanılan heterojen katalizörler doğaları gereği yapılarındaki metal iyonlarını su içerisine bırakabilmektedirler. Mevcut katalizörün iyon salınım miktarının ve kütlece metal içeriğinin tespit edilmesi amacıyla ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda (Perkin Elmer, Optima, 4300DV, ABD) ICP-OES analizi yapılmıştır. MagMnOx, sentezlenmiş, 1 kez deneyde kullanılmış ve 5 kez art arda deneylerde kullanılmış olmak üzere 3 farklı durumda ICP-OES analizine sokulmuştur. 10 mg toz numune, 5 ml $HNO_3$+HCl çözeltisinde çözdürülerek içerisindeki Fe ve Mn içeriği karşılaştırılmıştır.

### 3.2.6. ELEKTRON SPİN REZONANS SPEKTROSKOPİSİ (ESR)

Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü, Manyetik Rezonans Laboratuvarında silindirik kaviteye sahip Bruker EMX-131 X-Bant Elektron Spin Rezonans Spektrometresi ile analiz yapılmıştır. Deney ortamında açığa çıkan reaktif oksijen türlerinin tespiti için analiz 3 farklı koşul için gerçekleştirilmiştir. İlk analiz için deney ortamı derişimini yansıtacak şekilde 2,5 ml deiyonize distile su içerisinde 1 mg katalizör homojen şekilde dağıtılmış ve üzerine nihai derişimi 67 mM olacak şekilde hazırlanmış 120 µl DMPO çözeltisi eklenmiştir. İkinci analiz için PMS derişimi 0,4 mM olacak şekilde 8 ml çözelti hazırlanmış ve üzerine 120 µl aynı derişime sahip olacak şekilde DMPO çözeltisi eklenmiştir. Son analiz için 0,4 mM derişimine sahip 8 ml hacimde PMS çözeltisi hazırlanmış ve içerisinde 3,2 mg katalizör partikülü dağıtıldıktan sonra tekrar 120 µl DMPO çözeltisi eklenip ortamdaki DMPO derişiminin 67 mM olması sağlanmıştır. Hazırlanan numuneler sırası ile oda sıcaklığında, 100 G tarama aralığında, 9,81 GHz frekans,16 mW mikrodalga gücü ile analiz edilmiş ve reaktif oksijen türlerinin tespiti sağlanmıştır.

### 3.2.7. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM)

MagMnOx mikroküre katalizörlerin morfolojik özelliklerinin incelenmesi amacıyla Hacettepe Üniversitesi İleri Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi (HÜNİTEK) tarafından yüksek çözünürlükte taramalı elektron mikroskobu (GAIA3+Oxford XMax 150 EDS) görüntüleri elde edilmiştir.

## 3.3. MAGMNO$_X$'İN RHB GİDERİMİNDE HETEROJEN KATALİZÖR OLARAK KULLANILMASININ İNCELENMESİ

MagMnOx sulu ortamdan RhB giderimi için PMS aktivasyonu yolu ile katalizör olarak kullanılmıştır. Belirli parametreler sabit tutularak değişken deney koşullarında sentezlenmiş katalizörün etkinliği incelenmiştir. Deney ortamı 300 rpm hızda mekanik karıştırmalı sistemde karıştırılmış ve belirli zaman aralıklarında alınan örnekler mıknatıslama ile katalizörden ayrılmıştır. Alınan süpernatant kısmından UV/Vis Spekrofotometre (Thermo Scientific, ABD) yardımı ile 554 nm'de okunan absorsiyon değerine göre RhB derişimi tespit edilmiştir.

### 3.3.5. FARKLI PMS KONSANTRASYONLARINDA RHB GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

Ortamda bulunan PMS derişiminin RhB giderimine etkisinin incelenmesi amacıyla çeşitli deneyler yapılmıştır. PMS derişiminin farklı RhB başlangıç derişimlerindeki, farklı katalizör derişimlerindeki davranışlarını incelemek amacıyla Çizelde 3.1'de görülen 3 farklı deney çalışması gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3. 1. Rhb gideriminde katalizör olarak $MagMn_5O_8$'in kullanıldığı, farklı pms derişimlerinin etkisinin incelendiği deney koşulları.

| RhB derişimi | Katalizör derişimi | PMS derişimi |
|---|---|---|
| 10 ppm | 0,4 mg $ml^{-1}$ MagMnOx | 0,4 mM |
| | | 0,8 mM |
| | | 1,6 mM |
| 20 ppm | 0,4 mg $ml^{-1}$ MagMnOx | 0,4 mM |
| | | 0,8 mM |
| | | 1,6 mM |
| 20 ppm | 0,8 mg $ml^{-1}$ MagMnOx | 0,4 mM |
| | | 0,8 mM |
| | | 1,6 mM |

### 3.3.6. FARKLI RHB DERİŞİMLERİNDE KATALİZÖR ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ

Katalizörün RhB giderimindeki etkinliği başlangıç boya derişimine göre farklı sonuçlar verebilmektedir. Bu sebeple RhB giderim reaksiyonlarında başlangıç derişimlerinin reaksiyon hızına ve reaksiyon kinetiğine etkisinin görülmesi amacıyla çeşitli deneyler gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3. 2. RhB gideriminde boya çözeltisi derişiminin etkisinin incelendiği deney koşulları.

| Katalizör Derişimi | PMS derişimi | RhB Derişimi |
|---|---|---|
| 0,8 mg $ml^{-1}$ MagMnOx | 0.8 mM | 5 ppm |
| | | 10 ppm |
| | | 20 ppm |
| | | 50 ppm |
| 0,4 mg $ml^{-1}$ MagMnOx | 0.4 mM | 5 ppm |
| | | 10 ppm |
| | | 20 ppm |
| | | 50 ppm |

### 3.3.7. KATALİZÖR DERİŞİMİNİN RHB GİDERİMİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Farklı katalizör derişimlerinin RhB giderim reaksiyonuna etkilerinin belirlenebilmesi ve en uygun katalizör derişimlerinin tespit edilebilmesi amacıyla Çizelge 3.3'de belirtilen koşullarda deneyler yapılmıştır.

Çizelge 3. 3. RhB gideriminde $MagMn_5O_8$ katalizör derişiminin etkisinin incelendiği deney koşulları.

| RhB Derişimi | PMS derişimi | Katalizör Derişimi |
|---|---|---|
| 20 ppm | 0.8 mM | 0,2 mg $ml^{-1}$ |
| | | 0,4 mg $ml^{-1}$ |
| | | 0,8 mg $ml^{-1}$ |
| | | 2,0 mg $ml^{-1}$ |
| 20 ppm | 0.4 mM | 0,2 mg $ml^{-1}$ |
| | | 0,4 mg $ml^{-1}$ |
| | | 0,8 mg $ml^{-1}$ |

### 3.3.8. FARKLI PH DEĞERLERİNİN RHB GİDERİMİNE OLAN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Atık sular içerdikleri kirleticilere göre farklı pH değerlerine sahip olabilirler. pH değerlerinin değişkenliğinin RhB giderimine etkisinin incelenmesi amacıyla katalitik RhB giderim deneyleri farklı pH değerine sahip ortamlarda gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan boya çözeltilerinin pH değerleri ortama $MagMn_5O_8$ eklendikten ve denge adsorpsiyon noktasına geldikten sonra doğal durumda bırakılmış ve 5,7, 9 pH değerlerine getirilmesi sağlanmıştır.

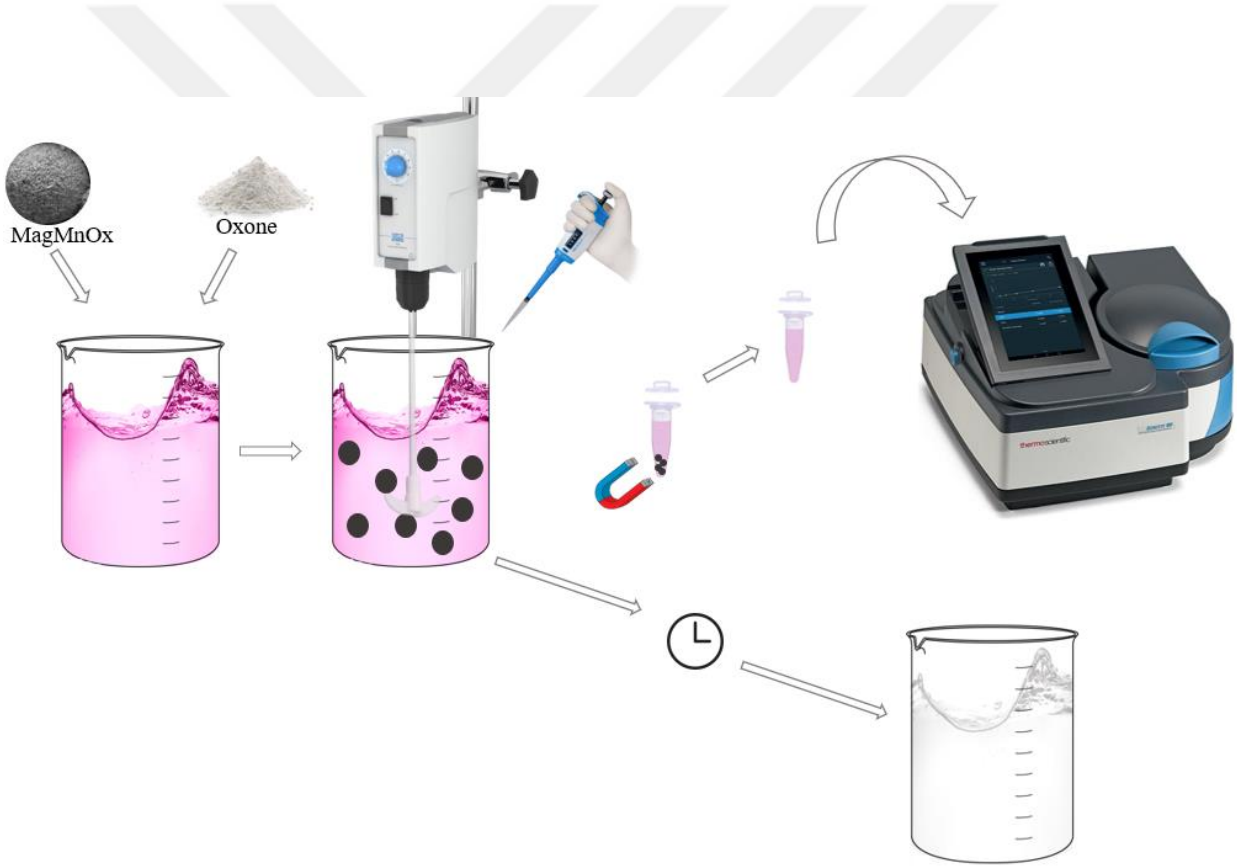
### 3.3.9. REAKTİF OKSİJEN TÜRLERİNİN TESPİT EDİLMESİ

PMS aktivasyonu sırasında ortaya çıkan ve RhB gideriminde baskın görev alan reaktif oksijen türünün tespit edilmesi amacıyla deneyler yapılmıştır. Radikal durgunlaştırıcı ajanların PMS'in katalitik aktivasyonu sonrasında deney ortamında oluşturduğu radikallerin etkinliğini durdurması veya yavaşlatmasıyla olası radikaller tespit edilmiştir. Bu deneylerde adsorpsiyon süresi sonunda ortama önce radikal yakalayıcı ajanlar ve daha sonra PMS eklenmiştir. Radikal

yakalayıcı ajan olarak 3 ayrı deney ortamında 0,4 M, 0,1 M, 0,025 M derişimlerinde MeOH, L-Histidin ve L-Askorbik Asit eklenmiştir.

### 3.3.10. KATALİZÖRÜN TEKRAR KULLANILABİLİRLİK ÖZELLİĞİNİN İNCELENMESİ

$MagMn_5O_8$ mikroküreler art arda 5 kez RhB giderim deneyinde test edilmiştir. Deney koşulları olarak 10 ppm RhB, 0,4 mg $ml^{-1}$ katalizör ve 0,4 mM PMS derişimi seçilmiştir. Her bir deney sonunda deney ortamından ve alınan numuneler içerisinde mıknatıslama yardımıyla katalizör geri kazanılmıştır. Katalizör boya ve PMS kalıntılarından tamamen arınması için yıkanmış ve bekletilmeden aynı koşullara sahip deney ortamında tekrar katalizör olarak kullanılmıştır.




Şekil 3. 4. RhB giderim deneylerinin yapılışı.

### 3.3.11. RhB Giderim Reaksiyonlarının Kinetiğinin İncelenmesi

RhB giderim reaksiyonlarının birinci mertebeden hız sabitleri olan k, $dk^{-1}$ cinsinden lineer regresyon metoduyla denklem (7) elde edilmiştir. Bu formülasyonda $C_0$ başlangıç RhB derişimi, $C_t$ herhangi bir t anındaki ortamdaki RhB derişimini temsil ederken birimleri mg $mL^{-1}$'dir.

$$\ln(C_t/ C_0) = -k.t \quad (7)$$

# 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

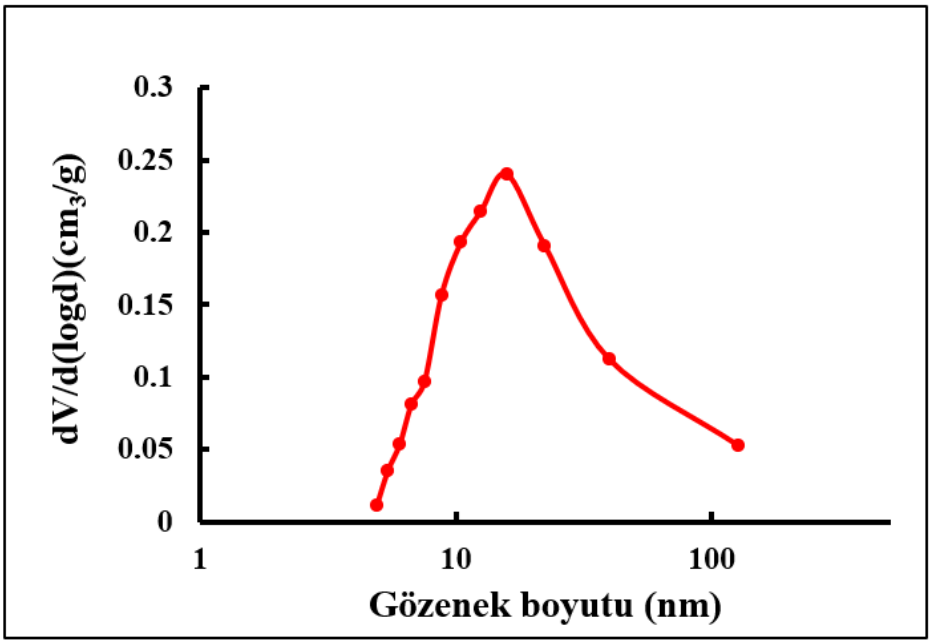
Tez kapsamında yapılan çalışmalar karakterizasyon çalışmaları ve katalitik değerlendirme olmak üzere iki ana başlık altında toplanmıştır. Karakterizasyon çalışmaları ile spesifik yüzey alanı, manyetizasyon özellikleri, yüzey kimyası, kristal yapısı, metal iyon salınımı ve mikroküreleri morfolojik özellikleri incelenmiştir. MagMnOx mikroküreleri RhB gideriminde katalitik etkisinin incelenmesi amacıyla farklı deney koşulları altında katalitik deneyler gerçekleştirilmiştir.

## 4.2. MAGMNOX'İN KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

Eş boyut dağılımlı ve gözenekli $MagMn_5O_8$ mikroküreleri, morfolojik ve fiziko-kimyasal özelliklerinin ortaya konması amacıyla tam karakterizasyon çalışması yapılmıştır.

### 4.2.5. BET

MagMnOx mikroküreleri yüzey alanı, gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı değerlerinin hesaplanabilmesi amacıyla azot adsorpsiyon-desorpsiyon yöntemi uygulanmıştır. Şekil 4.1 ve Çizelge 4.1'de manyetik mikroküreleri morfolojik özelliklerine dair bilgiler verilmiştir.

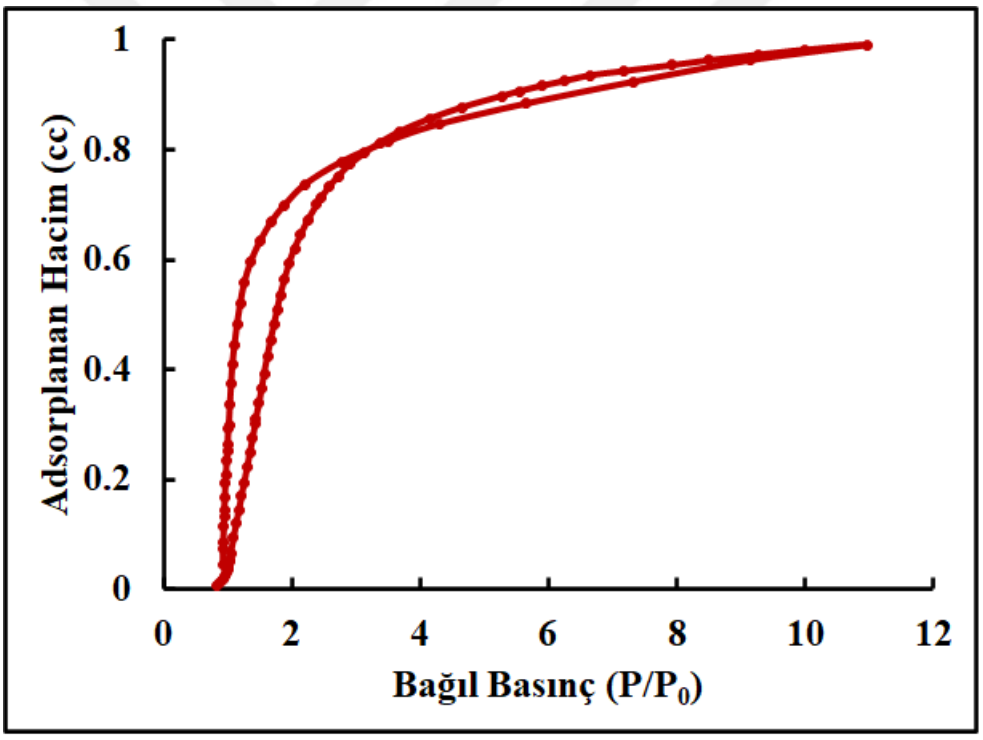



Şekil 4. 1. Manyetik mangan mikroküreleri gözenek boyut dağılım eğrisi.

Çizelge 4.1'de görüldüğü üzere, BET modeli kullanılarak hesaplamalar yapıldığında, yüzey alanının 45,54 $m^2/g$, gözenek hacminin 0,182 cc/g ve ortalama gözenek çapının 15,83 nm olduğu bulunmuştur. Çizelge 4.1'de boyut dağılımı için hesaplanmış varyasyon katsayısının %4,52 olduğu verilmiştir. Düşük olan bu varyasyon katsayısı manyetik mikroküreleri boyut dağılımının az değişkenlik gösterdiğini ve eş boyutlu parçacıklar elde edilebildiğini ortaya koymuştur. Ortalama partikül boyutu ise 4,69 µm ölçülmüştür.

Çizelge 4. 1. Mag $Mn_5O_8$ mikroküreleri karakteristik morfolojik özellikleri.

| **Ortalama gözenek çapı (nm)** | **Dp (µm)** | **Gözenek Hacmi ($cm^3/g$)** | **Özgül Yüzey Alanı ($m^2/g$)** | **%CV** |
|---|---|---|---|---|
| 15,83 | 4,69 | 0,182 | 45,54 | 4,52 |

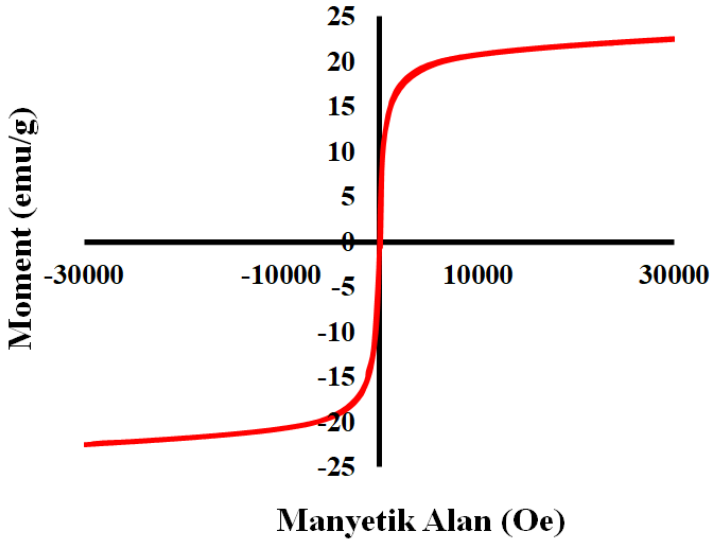



Şekil 4. 2. $MagMnO_x$'in $N_2$ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.

Değişken bağıl basınçlarda manyetik mangan mikroküreler tarafından adsorplanan $N_2$ gazı hacimlerine göre adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.2'de verilmiştir. Elde edilen eğrinin Tip IV izotermi olduğu görülmüştür. Bu izoterm, adsorpsiyonun mikroküre yüzeyinden ziyade mezogözeneklerden gerçekleştiğini göstermektedir. Tip IV izoterm eğrisi elde edilmesi 2 ile 50 nm aralığında mezogözeneklerin varlığını kanıtlamıştır.

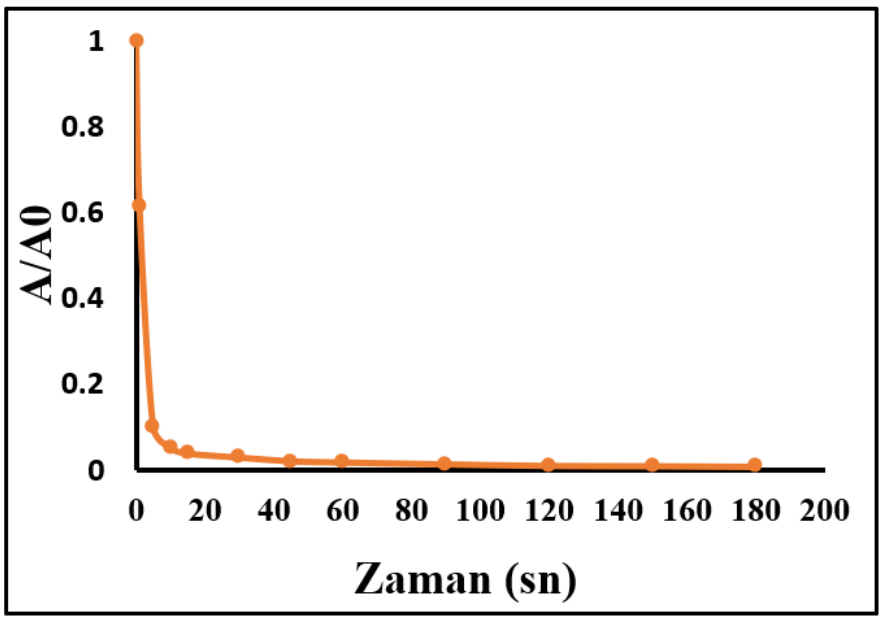
### 4.2.6. VSM

Manyetik özelliğe sahip poli(MAA-co-EDMA) kalıp polimer mikroküreler den sentezlenmiş $MagMn_5O_8$ mikroküreler in, manyetik özelliklerinin incelenmesi amacıyla oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM) analizi ve manyetik toplanma testi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te görülmektedir.




Şekil 4. 3. Titreşimli örnek manyetometresi ile elde edilmiş $MagMnO_x$'e ait manyetizasyon eğrisi.

Şekil 4.3. incelendiğinde malzemenin sentez sırasında kalıp materyalinde bulunan $Fe_3O_4$ nanopartikülleri yapısına başarıyla dahil ederek manyetik özellik kazandığı ve süperparamanyetik davranış gösterdiği görülmüştür. $MagMn_5O_8$ mikroküre lerin doyum mıknatıslanma noktasının hesaplanarak 22,54 emu/g olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

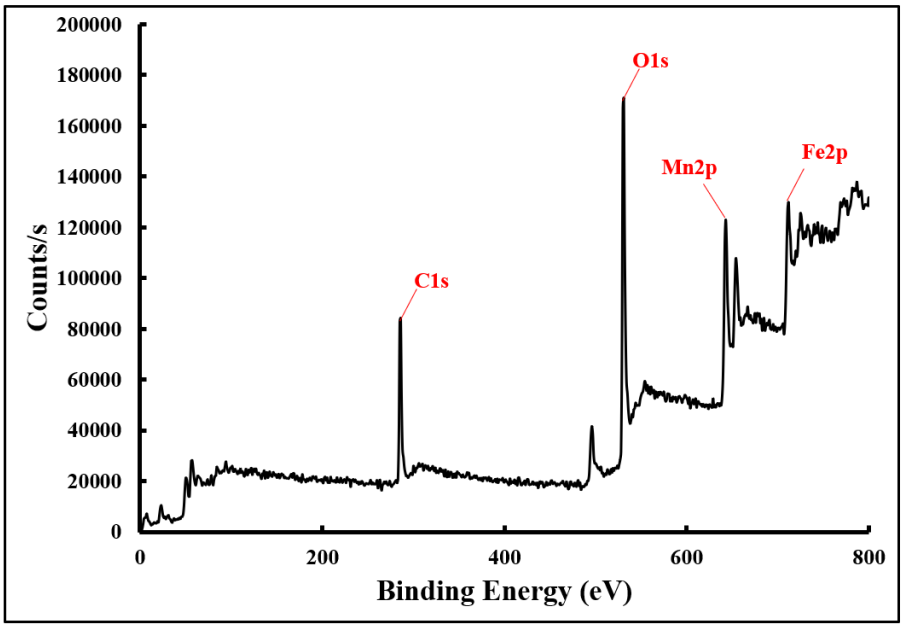



Şekil 4. 4. $MagMn_5O_8$ mikrokürelerin manyetik toplanma eğrisi.

Manyetik mangan mikrokürelere manyetik toplanma testi uygulanmıştır. Su içerisinde dağıtılmış toz halindeki mikrokürelere mıknatıs tutulmuş ve kısa zaman aralıklarında su içerisinden örnekler alınmıştır. Örneklerin, UV-Vis Spektrofotometre cihazında görünür bölgeyi temsil eden 500 nm dalga boyundaki absorbans değerleri okunmuştur. Bu absorbans değerleri başlangıç absorbansı ile oranlanarak şekil 4.4'te görülen manyetik toplanma eğrisi oluşturulmuştur.

Mıknatıs tutulduğu anda mikrokürelerin yaklaşık % 40'ı sulu ortam içerisinden toplanmıştır. 5 saniye sonrasında ise mikroküreler % 90 oranında mıknatıs tarafından tutulmuştur. Uzayan süre boyunca alınan sıvı numunelerin absorbans değerleri düşmeye devam etmiş ve 180 saniye sonunda sıfırlanmıştır. Geçen toplam süre 180 saniyede dağıtılmış tüm katalizör mikroküreler mıknatıs yardımı ile sulu ortamdan ayrılabilmiştir.

## 4.2.7. XPS

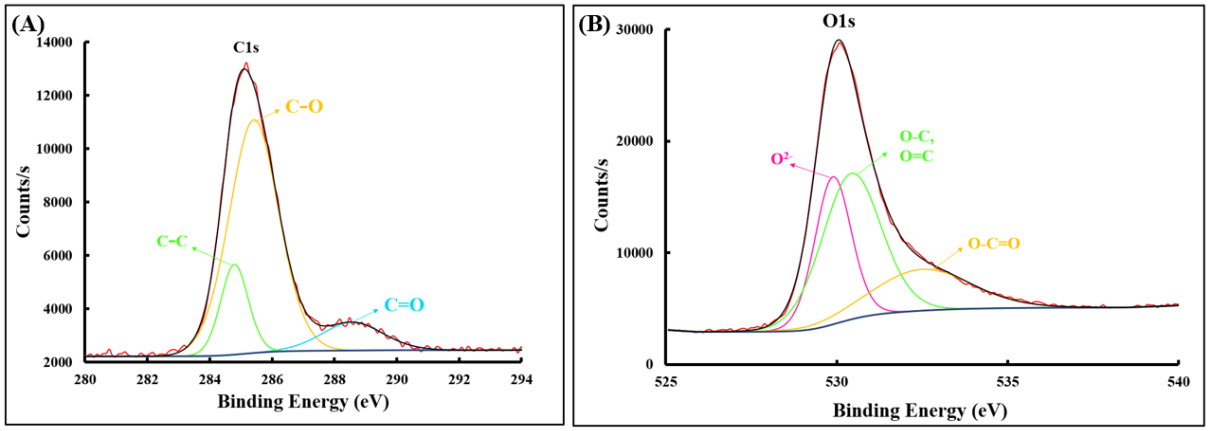



Şekil 4. 5. $MagMn_5O_8$ mikroküreleri yüzey XPS taraması.

$MagMn_5O_8$ mikroküreleri XPS tarama spektrumu Şekil 4.5'te, elde edilen yüzeye ait yüzde atomik bileşenleri ise Çizelge 4.2'de verilmiştir. 286,1 ve 531,1 eV değerlerinde oluşumu gözlenen pikler sırasıyla C1s ve O1s bileşenleri temsil etmekteyken 643,0 ve 712,0 değerleri Mn2p ve Fe2p bileşenlerinin varlığını oraya koymaktadır. XPS spektrumu ve Çizelge 4.2'ye göre $MagMn_5O_8$ mikroküreleri bileşenlerinden %41,55'i karbon (C) içeriğini göstermiştir. Katalizör yapısında mevcut bulunan bu C içeriği sentez esnasında kalıp materyali olarak kullanılan ve daha sonra kalsine edilerek uzaklaştırılan polimer materyalden kaynaklanmaktadır. Mikroküreleri metal oksit yapısı ve manyetik nanopartiküllerin yapısı gereği %39,25 oranında oksijen (O) içeriği görülmüştür. Mikroküreleri metal içeriği oluşturan mangan ve demir yüzdeleri ise %7,14 ve %7,23 olarak tespit edilmiştir.

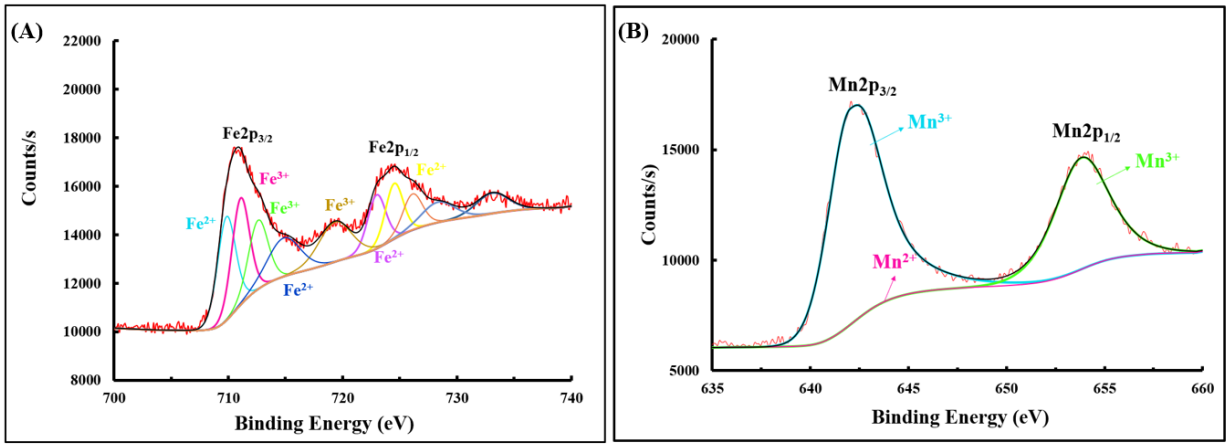
Çizelge 4. 2. $MagMn_5O_8$ mikroküreleri xps sonuçlarına göre yüzde atomik bileşenleri.

| C1s | O1s | Mn2p | Fe2p | Na1s | Mn2p3 | Fe2p3 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 41,55 | 39,25 | 7,14 | 6,6 | 3,75 | 1,1 | 0,63 |




Şekil 4. 6. $MagMn_5O_8$ mikroküreleri yüzey XPS spektrumları; (A) C1s taraması, (B) O1s taraması.

Mikroküreleri ait ters evrişim (dekonvolüsyon) yoluyla elde edilen Şekil 4.6'da görülen C1s ve O1s spektrumlarıyla karbon ve oksijen bağları incelenmiştir. C1s ve O1s pikleri sırasıyla 285,5 eV ile 530 eV değerlerinde ortaya çıkmıştır. C1s tarama spektrumu incelendiğinde 285 eV bağlanma enerjisi değerinde ortaya çıkan pik yapıda bulunan C-C bağının, 285,5 değerinde yüksek yoğunlukta görülen pik C-O bağının ve 288,5 eV değerinde görülen pik ise C=O bağının varlığını göstermiştir. O1s tarama spektrumunda 530 eV değerinde $O_2^-$ değerlikli oksijen atomunun yanı sıra 530,5 eV değerinde O-C/O=C bağının ve 532,5 eV değerinde O-C=O bağının varlığını göstermiştir.



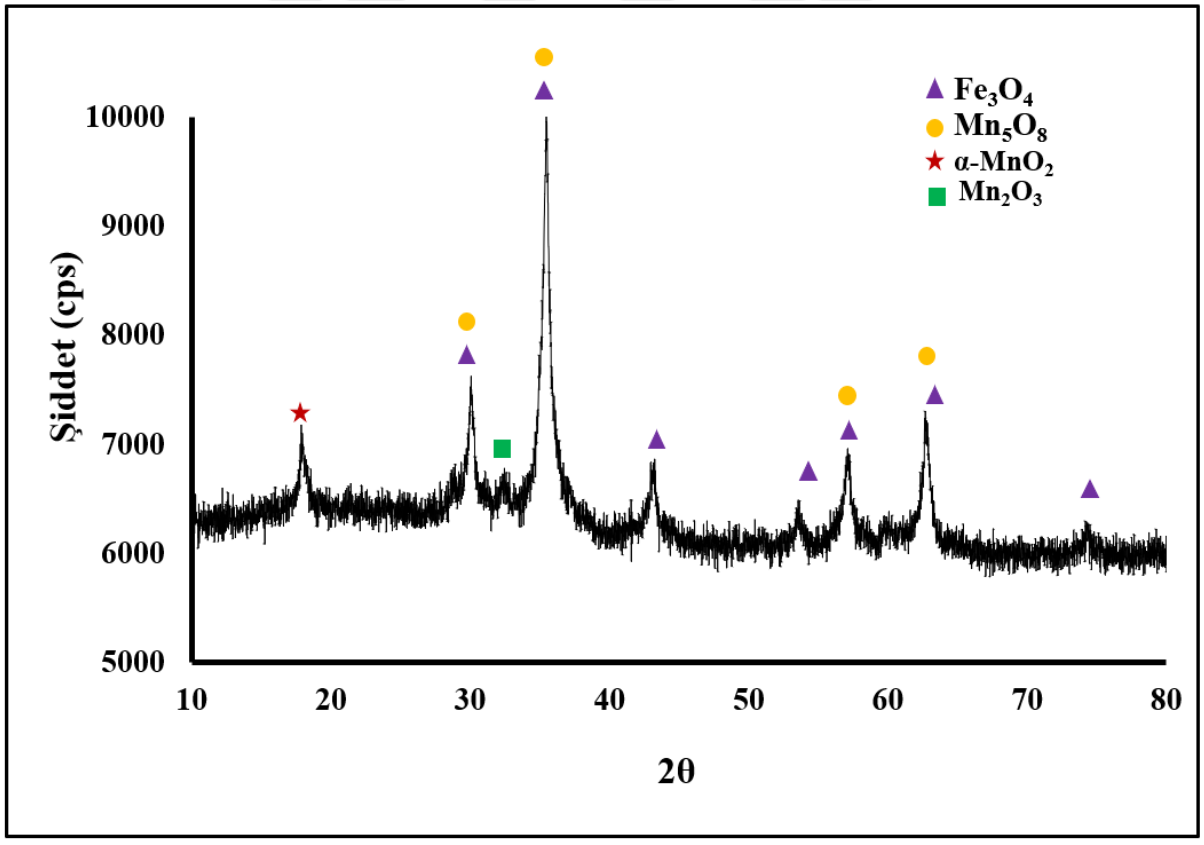

Şekil 4. 7. $MagMn_5O_8$ mikroküreleri yüzey XPS spektrumları; (A) Fe2p taraması, (B) Mn2p taraması.

Fe ve Mn için ters evrişimle elde edilen çekirdek düzey spektrumları Şekil 4.7'te verilmiştir. Şekil 4.7(A) incelendiğinde Fe2p piklerinin 711 ve 724,7 eV değerlerinde $Fe2p_{2/3}$ ve $Fe2p_{1/2}$ piklerinden oluştuğu görülmüştür. Mikrokürelerin atomik bileşenlerden Fe'nin iki farklı kabuk değerlik durumunda bulunduğu görülmüştür. 710, 715, 722 ve 725 eV değerleri $Fe^{2+}$ değerliğe

sahip demir iyonlarının varlığını, 711,713 ve 720 eV değerlerindeki pikler ise $Fe^{3+}$ iyonlarının varlığını göstermiştir. Şekil 4.7 (B)'de 642,5 eV bağlanma enerjisine sahip $Mn^{3+}$ varlığı ve 654,1 eV bağlanma enerjisine sahip $Mn^{2+}$ varlığı olduğu görülmüştür.

### 4.2.8. XRD

$MagMn_5O_8$ mikroküreleri XRD analizi yapıldığında 2θ değerleri JCPDS dataları doğrultusunda incelenmiştir. Bu değerlerin 30,1°, 35,5°, 43,3°, 53,6°, 57,1°, 62,8° ve 74,5 ° difraksiyon pikleri spinel yapılı $Fe_3O_4$ kristal yapısını temsil etmektedir. 30,1°, 35,5°, 57,1° ve 62,7 ° 2θ değerlerine sahip dört difraksiyon piki monoklinik $Mn_5O_8$ fazını temsil etmektedir. 2θ değeri 32,4 ° olan difraksiyon piki kübik biksbit $Mn_2O_3$ fazını göstermektedir. Tetragonal α-$MnO_2$ fazına ait difraksiyon piki olarak sadece 17,8° olduğu görülmüştür. Elde edilen mikroküre yapıların baskın olarak monoklinik $Mn_5O_8$ fazında ve $Fe_3O_4$ nanopartiküller ile oluştuğu tespit edilmiştir.




Şekil 4. 8. $MagMn_5O_8$'e ait X-Ray difraksiyon spektrumu.

### 4.2.9. ICP-OES

$MagMn_5O_8$ mikroküreleri sulu ortamda RhB gideriminde katalizör olarak kullanıldığı sırada yapısında bulunan metal iyonlarının yapıdan salınımının incelenmesi amacıyla ICP-OES analizi yapılmıştır.

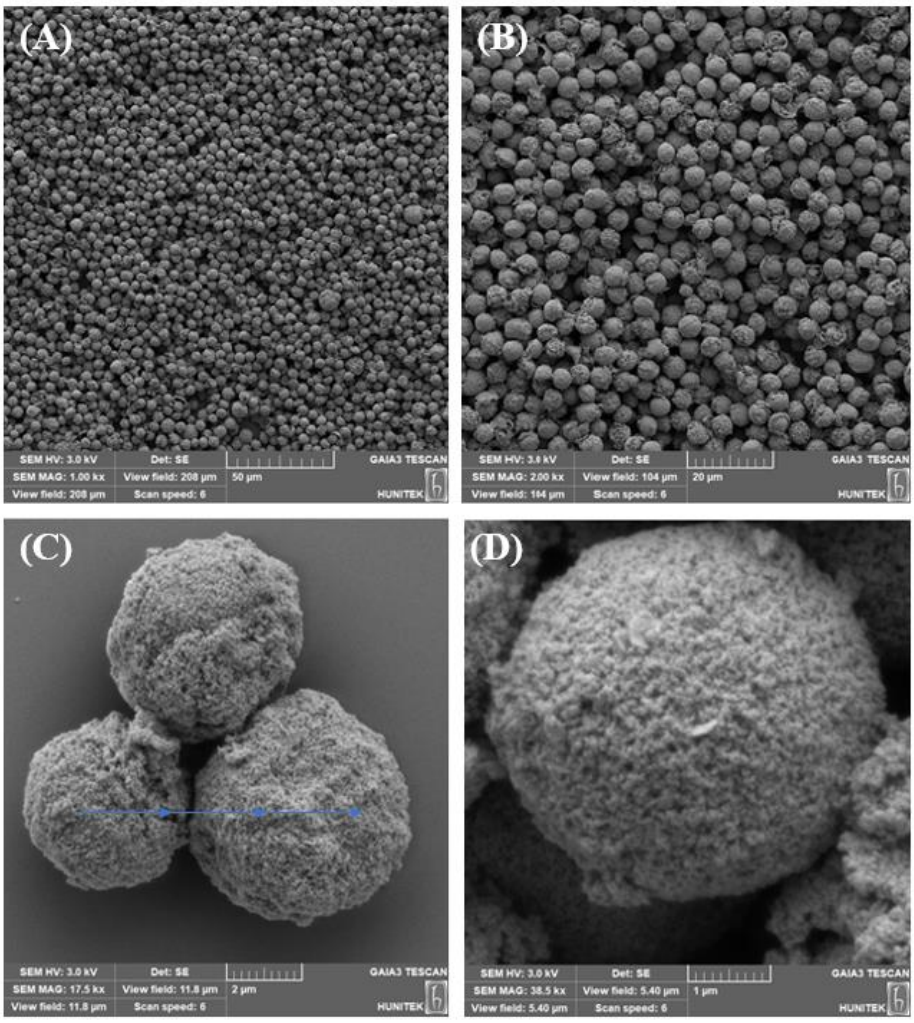
Çizelge 4. 3. Deney katalizör olarak kullanılmamış ve kullanılmış $MagMn_5O_8$'in ICP-OES analizine göre Fe ve Mn içerikleri.

| | **Fe (mg. g katalizör$^{-1}$)** | **Mn (mg. g katalizör$^{-1}$)** |
|---|---|---|
| **Kullanım Öncesi** | 312 | 370 |
| **Kullanım Sonrası** | 308 | 365 |

Resmi Gazete'nin 30823 sayılı, 6 Temmuz 2019 tarihinde Tarım ve Orman Bakanlığı tarafından yayınlanan İçme Suyu Temin Edilen Suların Kalitesi ve Arıtılması Hakkında Yönetmelik'de A1, A2 ve A3 sınıfı olarak üç kılavuz değerinde içme suyu kaynağında bulunabilecek demir ve mangan metallerinin sınır değerleri belirtilmiştir. Bu kılavuz değerlerinde demir metalinin 200-2000 µg/L, mangan metalinin ise 50-250 µg/L derişimde bulunabileceği belirtilmiştir. RhB gideriminde kullanılan $MagMn_5O_8$ katalizör 160 µg/L demir, 200 µg/L mangan salınımı gerçekleştirmiştir. Kılavuz değerleri göz önüne alındığında demir içeriği A1 sınıfı kılavuz değerleri içerisinde yer alırken, mangan değerleri ise A2 sınıfı kılavuz değerleri içerisinde yer almaktadır.

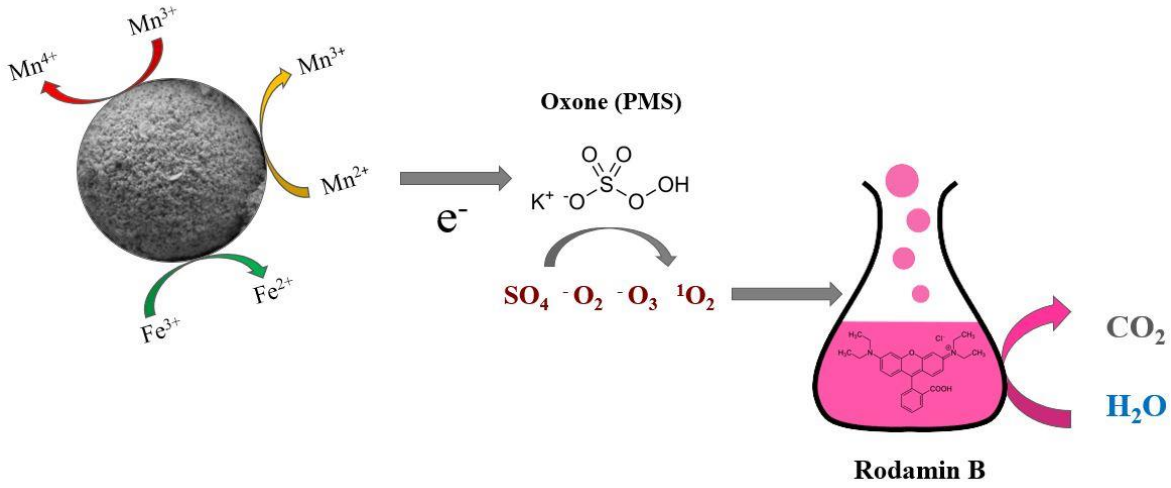
### 4.2.10. SEM

Katalizör olarak kullanılmak amacıyla sentezlenmiş $MagMn_5O_8$ mikroküreleri morfolojik yapılarının, ortalama boyutları ve dağılımının incelenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak görüntüleri elde edilmiştir (Şekil 4.5). Mikroküreleri tekli, üçlü ve çoklu görüntülerinin elde edilebilmesi amacıyla, X1000, X2000, X17500, X38500 büyütme oranlarında görüntüler alınmıştır. Şekil 4.9 (A) ve Şekil 4.9 (B)'de toplu halde incelendiğinde mikroküreleri eş boyutlarda ve küresel formda elde edildiği görülmektedir. Şekil 4.9 (C) ve Şekil 495 (D) yakınlaştırılmış görüntülerinde ise mikroküre yapılarının yüzeylerinin pürüzsüz olmadığı görülmektedir. Mikroküreleri yüzey morfolojisinde görülen bu durum, yüzeyde oluşmuş $Fe_3O_4$ nanopartiküllerin ve $Mn_5O_8$ varlığından dolayı oluşmuş olup gözenekli bir yapı ortaya çıkarmaktadır.




Şekil 4. 9. $MagMn_5O_8$ mikroküreleri SEM görüntüleri. Büyütme oranları: (A) X1000, (B) X2000, (C) X17500, (D) X38500.

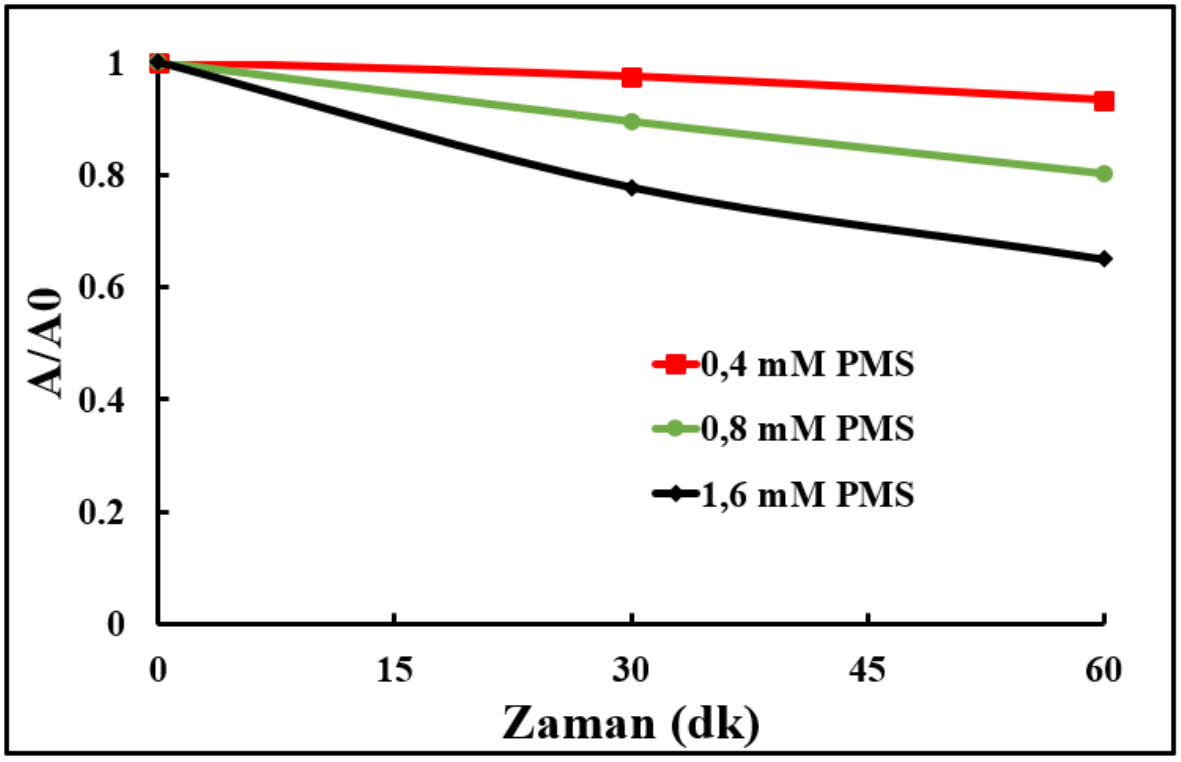
## 4.3. KATALİTİK PERFORMANS DEĞERLENDİRMESİ




Şekil 4. 10. Birden fazla oksidasyon durumuna sebep olan $MagMn_5O_8$ mikroküre lerinin RhB giderimindeki rolünün şeması.

### 4.3.5. ORTAMDA BULUNAN PMS DERİŞİMİNİN RHB GİDERİMİNE ETKİSİ

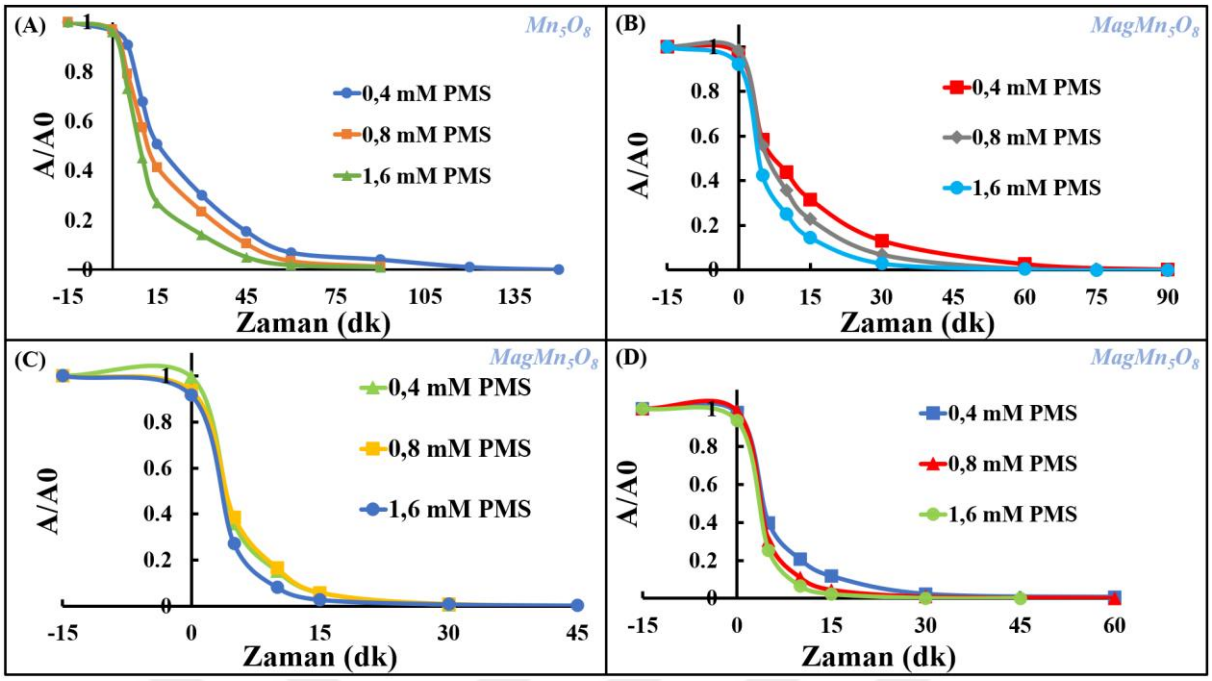
Rodamin B giderim deneylerinde $MagMn_5O_8$ mikroküre katalizörlerin kullanımının etkisinin karşılaştırılabilmesi amacıyla ilk olarak kontrol deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde RhB çözeltisine ortamda katalizör bulunmadan PMS eklenmiştir. Şekil 4.11'de görüldüğü üzere 60 dakika süre boyunca RhB derişiminde büyük bir değişim meydana gelmediği görülmüştür. 1,6 mM gibi yüksek derişimde PMS kullanıldığında dahi 60 dakika sonunda RhB derişiminde en fazla %25 azalma meydana gelmiştir. Bu koşullar sonucunda katalitik deneyler için en uygun PMS derişiminin 0,4 mM ile 0,8 mM olarak kullanımıyla katalizör etkinliğinin daha iyi takip edileceği öngörülmüştür.




Şekil 4. 11. Kontrol deney ortamında RhB giderimi.

Çizelge 4. 4. Kontrol deney ortamında farklı PMS derişimlerinin birinci mertebeden reaksiyon hız sabitleri.

| **PMS Derişimi** | **0,4 mM** | **0,8 mM** | **1,6 mM** |
|---|---|---|---|
| ***k* ($dk^{-1}$)** | 0,0006 | 0,0015 | 0,0024 |
| ***R*²** | 0,8 | 0,8 | 0,8 |
| **Katalizör bulunmayan durum** | | | |




Şekil 4. 12. Ortamdaki PMS derişiminin RhB giderimine etkisi. (A) RhB: 20 ppm, $Mn_5O_8$: 0,4 mg/mL, (b) RhB: 20 ppm, $MagMn_5O_8$: 0,4 mg/mL, (C) RhB: 10 ppm, $MagMn_5O_8$: 0,4 mg/mL, (D) RhB: 20 ppm, $MagMn_5O_8$: 0,8 mg/mL.

RhB'nin giderim reaksiyonunda oksidan reaktant olarak kullanılan PMS etkin bir rol oynamaktadır. $MagMn_5O_8$ mikrokürelerin katalizör olarak kullanıldığı koşullarda PMS derişiminin etkisinin incelenmesi amacıyla 3 farklı PMS derişimi ile giderim deneyleri yapılmıştır. $MagMn_5O_8$ mikrokürelerin manyetik özelliğinin etkisinin görülebilmesi amacıyla manyetik özelliğe sahip olmayan $Mn_5O_8$ mikroküreler de aynı koşullara sahip deney ortamlarında katalizör olarak kullanılmıştır. Ortamda 0,4 mM, 0,8 mM ve 1,6 mM derişime sahip olacak şekilde PMS çözeltileri deney ortamlarına eklenmiştir. Kontrol deneyleri ile kıyaslandığında $MagMn_5O_8$ katalizör etkisi ile Şekil 4.12 (B), (C) ve (D)'de görüldüğü üzere RhB giderim reaksiyonun hızlandığı ve ilk 5 dakika içerisinde RhB derişiminde %64,2 ile % 72,9 aralığında azalma olduğu görülmüştür. $Mn_5O_8$ mikroküreler Şekil 4.12 (B) ile kıyaslandığından ilk 5 dakika içerisinde en fazla % 28 oranında giderim sağlayabilmiştir. $MagMn_5O_8$'e göre daha uzun reaksiyon süresi sonunda $Mn_5O_8$ mikroküreler de RhB giderimini %100 sağlayabilmiştir.

10 ppm RhB ve 0,4 mg/ml katalizör ile yapılan deneylerde Şekil 4.12 (C)'de görüldüğü üzere tüm PMS derişimlerinde ortamdaki boya tamamen giderilmiştir ve gözle görülür bir şekilde renk giderimi gerçekleşmiştir. 1,6 mM PMS kullanıldığında reaksiyon daha hızlı gerçekleşerek RhB giderimi 30.dakikada tamamlanmıştır. 0,4 mM ile 0,8 mM PMS kullanımında ise

45.dakikada ortamdaki RhB tamamen gözden kaybolmuştur. 3 farklı deney ortamında en hızlı giderim en düşük derişime sahip 10 ppm RhB'de gerçekleşmiştir. 20 ppm RhB derişimde 0,4 mg/ml katalizör ise ortamda bulunan 1,6 mM PMS ile birlikte 90 dakika sonunda RhB'yi tamamen ortamdan gidermiştir. 20 ppm RhB derişiminde ortamdaki katalizör miktarı arttırılarak 0,8 mg/ml katalizör miktarı ile farklı PMS derişimlerinde yapılan deneylerde ise bu sürenin daha da kısaldığı ve 30 dakikada RhB'nin tamamen ortamdan giderilmesi sağlanmıştır. RhB çözeltisine eklenen PMS miktarı arttıkça RhB yapısındaki C-C bağlarına saldıracak reaktif oksijen türlerinde artış gerçekleşeceğinden reaksiyon hızının arttığı düşünülmektedir. Artan PMS miktarı giderim reaksiyon hızını arttırmasıyla birlikte katalizör miktarının artışı ile desteklendiğinde reaksiyonun hızının daha da arttığı görülmüştür.

Çizelge 4. 5. Farklı PMS derişimlerinin birinci mertebeden reaksiyon hız sabitleri.

| **PMS Derişimi** | **0,4 mM** | **0,8 mM** | **1,6 mM** |
|---|---|---|---|
| ***k (dk$^{-1}$)*** | 0,0440 | 0,053 | 0,0646 |
| ***R$^2$*** | 0,9945 | 0,9914 | 0,9935 |
| ***Koşullar: 20 ppm RhB, 0,4 mg/mL $Mn_5O_8$*** | | | |
| ***k (dk$^{-1}$)*** | 0,0696 | 0,0915 | 0,1178 |
| ***R$^2$*** | 0,9921 | 0,9963 | 0,9963 |
| ***Koşullar: 20 ppm RhB, 0,4 mg/mL $MagMn_5O_8$*** | | | |
| ***k (dk$^{-1}$)*** | 0,1792 | 0,1813 | 0,2363 |
| ***R$^2$*** | 0,9981 | 0,9991 | 0,9996 |
| ***Koşullar: 10 ppm RhB, 0,4 mg/mL $MagMn_5O_8$*** | | | |
| ***k (dk$^{-1}$)*** | 0,1321 | 0,1768 | 0,2570 |
| ***R$^2$*** | 0,9919 | 0,9827 | 0,9992 |
| ***Koşullar: 20 ppm RhB, 0,8 mg/mL $Mn_5O_8$*** | | | |

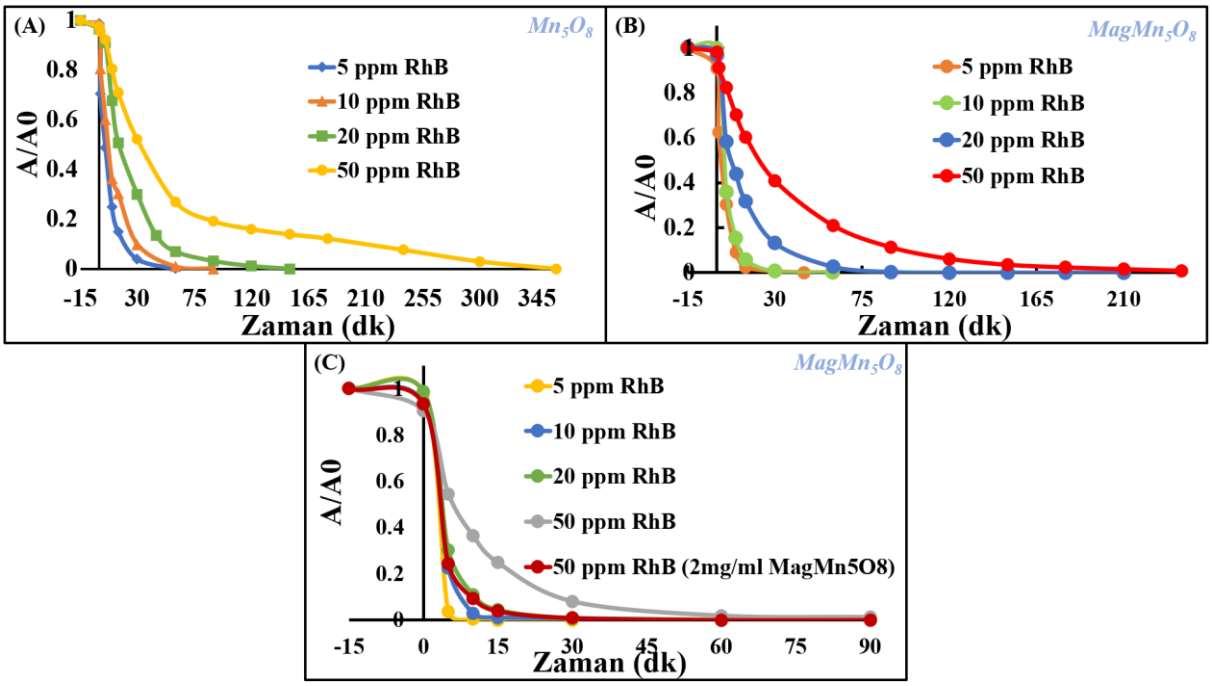
Gerçekleştirilen RhB giderim deneylerinin reaksiyon kinetikleri Langmuir-Hinshelwood kinetik modeline göre belirlenmiştir. Reaksiyon hız sabitleri k (dk$^{-1}$) cinsinden zamana karşı -ln($C_0/C_t$) grafiğinin eğiminden hesaplanmıştır.

$MagMn_5O_8$ katalizör kullanılan durumlar Çizelge 4.5'te reaksiyon kinetikleri hesaplandıktan sonra kontrol deneyleri ile karşılaştırıldığında reaksiyon hızlarının ortalama %99 oranında arttığı görülmüştür. Aynı koşullarda katalizör olarak kullanılmış $MagMn_5O_8$ ile $Mn_5O_8$ kıyaslandığında, $Mn_5O_8$ mikroküreleri sahip olduğu reaksiyon hız sabitlerinin daha düşük

olduğu görülmüştür. $MagMn_5O_8$ mikroküreler bozunma reaksiyon hız sabitlerinin yükselmesini sağlayarak reaksiyon sürelerini kısaltmıştır.

### 4.3.6. ORTAMDA BULUNAN BAŞLANGIÇ RHB DERİŞİMİNİN ETKİSİ

Atık sularda boya atığı farklı derişimlerde bulunmaktadır. Bu sebeple katalizörün farklı derişimlerde davranışının incelenmesi amacıyla diğer parametreler sabit tutularak 5,10,20 ve 50 ppm başlangıç RhB derişimlerinde gerçekleştirilen katalitik aktivite deneyleri Şekil 4.13'de gösterilmiştir.




Şekil 4. 13. Değişken başlangıç RhB derişimlerinde katalizör etkinliğinin karşılaştırılması. (A) $Mn_5O_8$: 0,4 mg/mL, PMS: 0,4 mM, (b) $MagMn_5O_8$: 0,4 mg/mL, PMS: 0,4 mM, (c) $MagMn_5O_8$: 0,8 mg/mL, PMS: 0,8 mM.

Ortamda PMS ve katalizör derişimleri sabit tutulduğunda RhB başlangıç derişiminin artmasıyla birlikte reaksiyonların yavaşladığı görülmüştür. Artan RhB derişimi PMS tarafından ortama salınımı gerçekleşen radikallerin daha fazla tüketilmesine sebep olacağından giderim hızı ve hız sabit değerlerinin düşmesine sebep olmaktadır. En yüksek derişim olan 50 ppm RhB derişiminde ise reaksiyon oldukça yavaşlayarak renk gideriminin tamamlanması 90 dakika süre sonunda sağlanabilmiştir. 50 ppm derişimde RhB çözeltisindeki giderim reaksiyonunun yavaşlaması sorununun ise ortamdaki katalizör miktarının arttırılması ile üstesinden

gelinmiştir. Şekil 4.13 (B)'de düşük katalizör ve PMS derişiminde giderim reaksiyonlarının yavaşladığı görülmüştür.

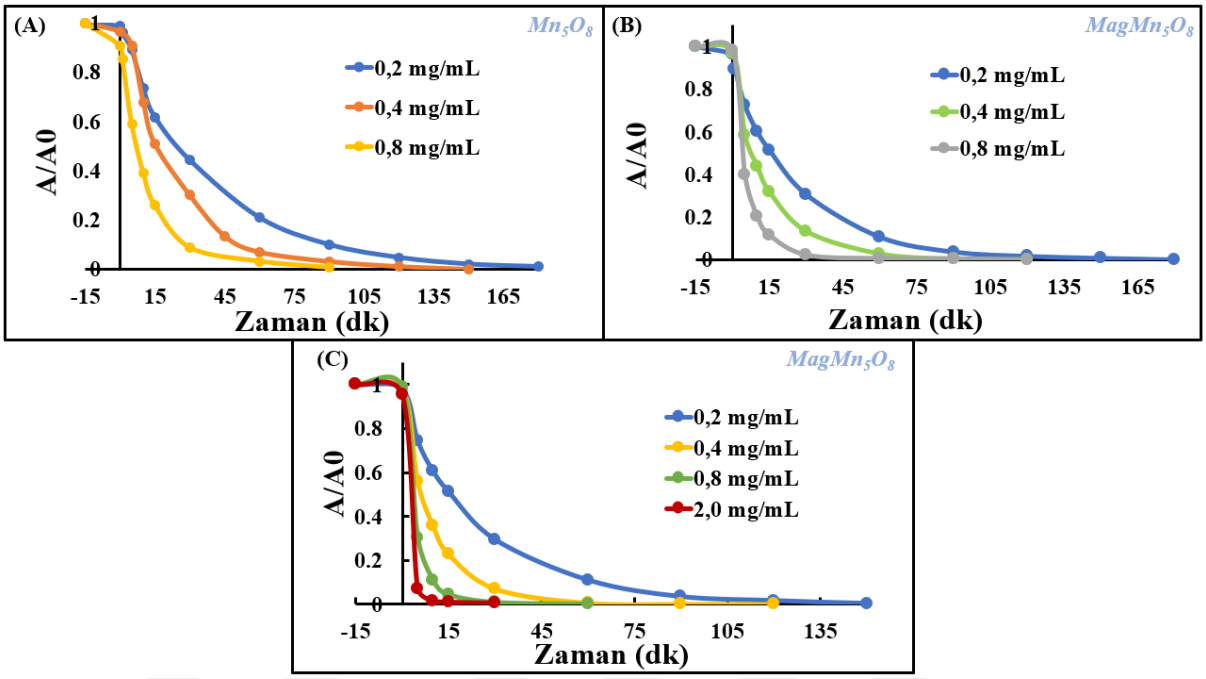
$Mn_5O_8$ mikroküreler farklı başlangıç RhB derişimlerinde deneylere tabi tutulduğunda reaksiyon sürelerinin $MagMn_5O_8$ mikrokürelerin kullanımına göre oldukça uzun sürdüğü görülmüştür. Uzayan deney sürelerinde $Mn_5O_8$ mikrokürelerin etkinliğinin 60 dakika sonrasında azaldığı ve reaksiyon hızlarının düştüğü tespit edilmiştir. $MagMn_5O_8$ mikrokürelerin yapısında bulunan Fe iyonlarının etkinliği sayesinde reaksiyon hızlarının azalmadan devam edebildiği düşünülmüştür.

Çizelge 4. 6. Farklı RhB başlangıç derişimlerinin birinci mertebeden hesaplanmış reaksiyon hız sabitleri.

| **RhB Derişimi** | **5 ppm** | **10 ppm** | **20 ppm** | **50 ppm** |
|---|---|---|---|---|
| ***k (dk$^{-1}$)*** | 0,1110 | 0,0784 | 0,044 | 0,019 |
| ***R$^2$*** | 0,9967 | 0,9971 | 0,9945 | 0,9988 |
| ***Koşullar: 0,4 mM PMS, 0,4 mg/mL $Mn_5O_8$*** | | | | |
| ***k (dk$^{-1}$)*** | 0,1929 | 0,1792 | 0,0642 | 0,0241 |
| ***R$^2$*** | 0,9982 | 0,9981 | 0,9971 | 0,9953 |
| ***Koşullar: 0,4 mM PMS, 0,4 mg/mL $MagMn_5O_8$*** | | | | |
| ***k (dk$^{-1}$)*** | 0,5771 | 0,3099 | 0,1768 | 0,1743 |
| ***R$^2$*** | 0,9951 | 0,9944 | 0,9827 | 0,9698 |
| ***Koşullar: 0,8 mM PMS, 0,8 mg/mL $MagMn_5O_8$*** | | | | |

### 4.3.7. ORTAMA EKLENEN KATALİZÖR DERİŞİMİNİN RHB GİDERİMİNE ETKİSİ

$MagMn_5O_8$ mikrokürelerin katalizör olarak etkisinin incelenmesi amacıyla 0,2 mg/mL ile 2,0 mg/mL katalizör derişimleri çalışılmıştır. Kullanılan katalizörün gözenekli yapısından dolayı RhB'nin bir kısmını adsorplayacağı öngörülmüştür. Bu sebeple deney başlangıcında ortama PMS eklenmeden önce adsorpsiyon denge süresi olarak 15 dakika deney ortamı karıştırılmıştır.




Şekil 4. 14. Katalizör derişiminin RhB giderimi üzerindeki etkisi. (A) $Mn_5O_8$; RhB: 20ppm, PMS: 0,4 mM, (b)$MagMn_5O_8$; RhB: 20 ppm, PMS: 0,4 mM, (c) $MagMn_5O_8$; RhB: 20 ppm, PMS: 0,8 mM.

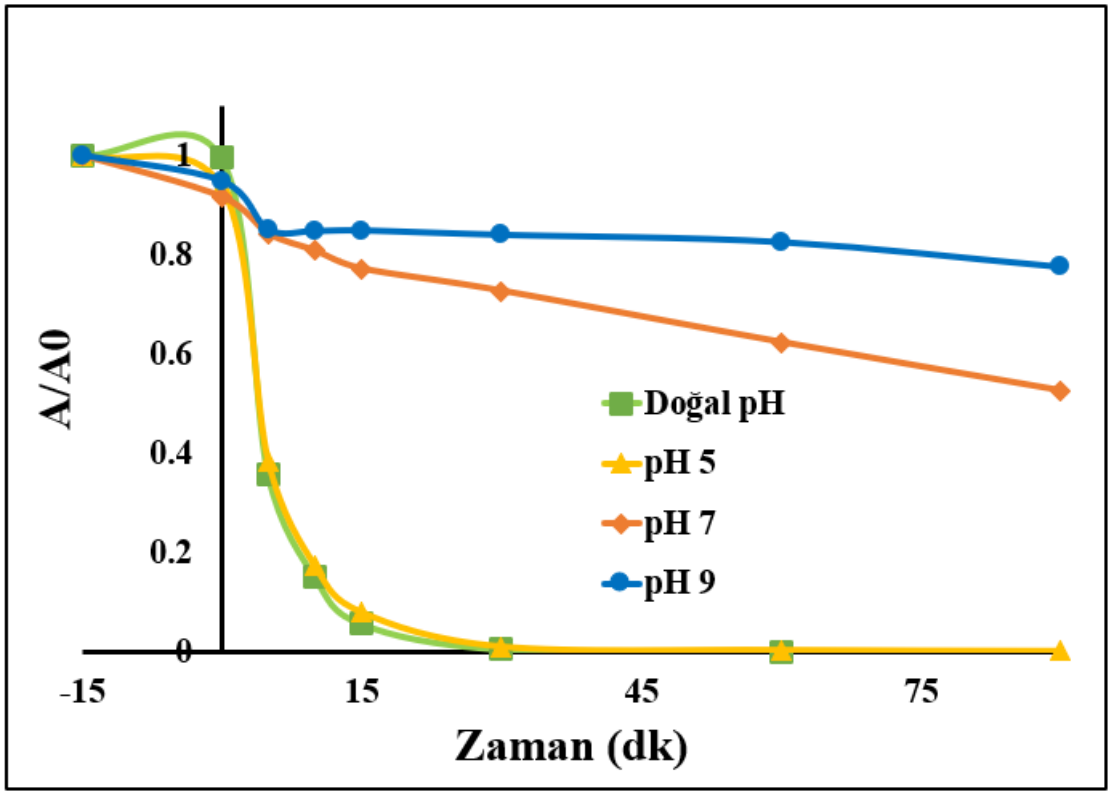
$Mn_5O_8$ ve $MagMn_5O_8$ mikroküreler ile yapılan deneyler sonucunda, katalizör miktarının artışıyla beraber adsorpsiyon oranlarında büyük bir artış görülmemiştir. Her iki katalizör içinde artan katalizör miktarıyla birlikte giderim reaksiyon süreleri kısalmıştır. Ortamda 0,2 mg/mL $MagMn_5O_8$ katalizör bulunduğunda RhB %2'sinin gözeneklere adsorplandığı 2,0 mg/mL kullanıldığında ise %5'inin adsorplandığı görülmüştür. Katalizörün gözeneklerine RhB'nin adsorplanma miktarının düşük olması, ortamda azalan RhB derişiminden PMS'in ürettiği radikallerin gerçekleştirdiği reaksiyonların sorumlu olduğu sonucuna ulaşılmasını sağlamıştır. RhB başlangıç derişimi ve ortamdaki PMS derişimi aynı kaldığında artan katalizör derişimi ile doğru orantılı olarak reaksiyon hızı artmaktadır. En düşük katalizör derişimi 0,2 mg/mL, reaksiyon hızının düşük oluşuna rağmen 150 dakika sonunda RhB derişimi sıfırlanmıştır. Ortamda katalizör olarak kullanılmak üzere bulunan $Mn_5O_8$ mikrokürelerin derişimi arttırılsa da $MagMn_5O_8$ ile elde edilen katalitik performansa ulaşılamamıştır. $Mn_5O_8$'in RhB giderim reaksiyonu hız sabitleri $MagMn_5O_8$ hız sabitlerinden düşük kalmış ve bu durumda $Mn_5O_8$ ile yapılan deneylerinin sürelerinin uzun olmasına sebep olmuştur.

Çizelge 4. 7. Boya çözeltisinde ortama eklenen $MagMn_5O_8$ katalizör derişiminin birinci dereceden reaksiyon hız katsayıları.

| **Katalizör Derişimi** | **0,2 mg/mL** | **0,4 mg/mL** | **0,8 mg/mL** | **2,0 mg/mL** |
|---|---|---|---|---|
| ***k (dk$^{-1}$)*** | 0,026 | 0,044 | 0,0792 | |
| ***R$^2$*** | 0,09985 | 0,9945 | 0,9982 | |
| ***Koşullar: 0,4 mM PMS, 20 ppm RhB ($Mn_5O_8$)*** | | | | |
| ***k (dk$^{-1}$)*** | 0,0376 | 0,0696 | 0,1321 | |
| ***R$^2$*** | 0,9960 | 0,9921 | 0,9919 | |
| ***Koşullar: 0,4 mM PMS, 20 ppm RhB ($MagMn_5O_8$)*** | | | | |
| ***k (dk$^{-1}$)*** | 0,036 | 0,0895 | 0,1767 | 0,4386 |
| ***R$^2$*** | 0,9972 | 0,9988 | 0,9827 | 0,9915 |
| ***Koşullar: 0,8 mM PMS, 20 ppm RhB ($MagMn_5O_8$)*** | | | | |

### 4.3.8. ORTAM pH DEĞERİNİN RHB GİDERİMİNE ETKİSİ

RhB giderim reaksiyonlarının ortamın asitliği veya bazikliğinden ne şekilde etkileneceğinin incelenmesi amacıyla deney ortamı asidik, nötral ve bazik olmak üzere farklı pH değerlerine getirilerek katalitik çalışmalar yapılmıştır. RhB giderim sistemlerinde pH etkisinin incelenmesi amacıyla ortam pH değerinin 3,5 olarak ölçülmesinin ardından doğal durumda, 5, 7 ve 9 pH değerlerinde deneyler yapılmıştır. Bunun için adsorpsiyon denge süresinin ardından ve PMS çözeltisi eklendikten hemen sonra deney ortamları sırasıyla 5,7 ve 9 pH değerlerine getirilmiştir.




Şekil 4. 15. Farklı pH koşullarının RhB giderimi üzerine etkileri. RhB: 10 ppm, PMS: 0,4 mM, $MagMn_5O_8$: 0,4 mg/mL.

Şekil 4.15'te görülebileceği üzere RhB çözeltisinin doğal pH değerinde reaksiyonun en hızlı ilerlediği görülmektedir. pH 5'te gerçekleştirilen deneyin reaksiyon hızının doğal pH ortamında yapılan deney ile çok yakın olduğu görülmüştür. Bunun sonucunda PMS aktivasyonu yolu ile $MagMn_5O_8$ kullanılarak RhB gideriminin asidik koşullarda daha etkili bir şekilde gerçekleştirilebileceği görülmüştür. PMS'in katalitik aktivasyonu ile ortamda açığa çıkan radikallerin ideal çalışma pH'ının 3,5 olduğu görülmüştür. Güçlü alkali koşullardan bazik ortama doğru gidildikçe RhB bozunmasının azaldığı tespit edilmiştir. Katalitik RhB giderim deneyleri ideal koşul olan doğal pH değerinde yani 3,5'te gerçekleştirilmiştir.

Farklı pH değerlerinde reaksiyon kinetiği incelendiğinde reaksiyon hız sabitleri doğal pH (3,5) değerinden pH 9'a gidildikçe azalmıştır. Reaksiyon hız sabitinin azalması sonucunda Şekil 4.15'te görüldüğü üzere RhB oksidasyon reaksiyonu da yavaşlamış ve bazik ortamda durma noktasına gelmiştir. pH 3'ten yüksek durumlarda demir iyonlarının çökelmesi bu durumun sebebi olabilir [140]. Bu sebeple katalitik RhB giderim deneyleri doğal pH durumunda yapılmıştır.

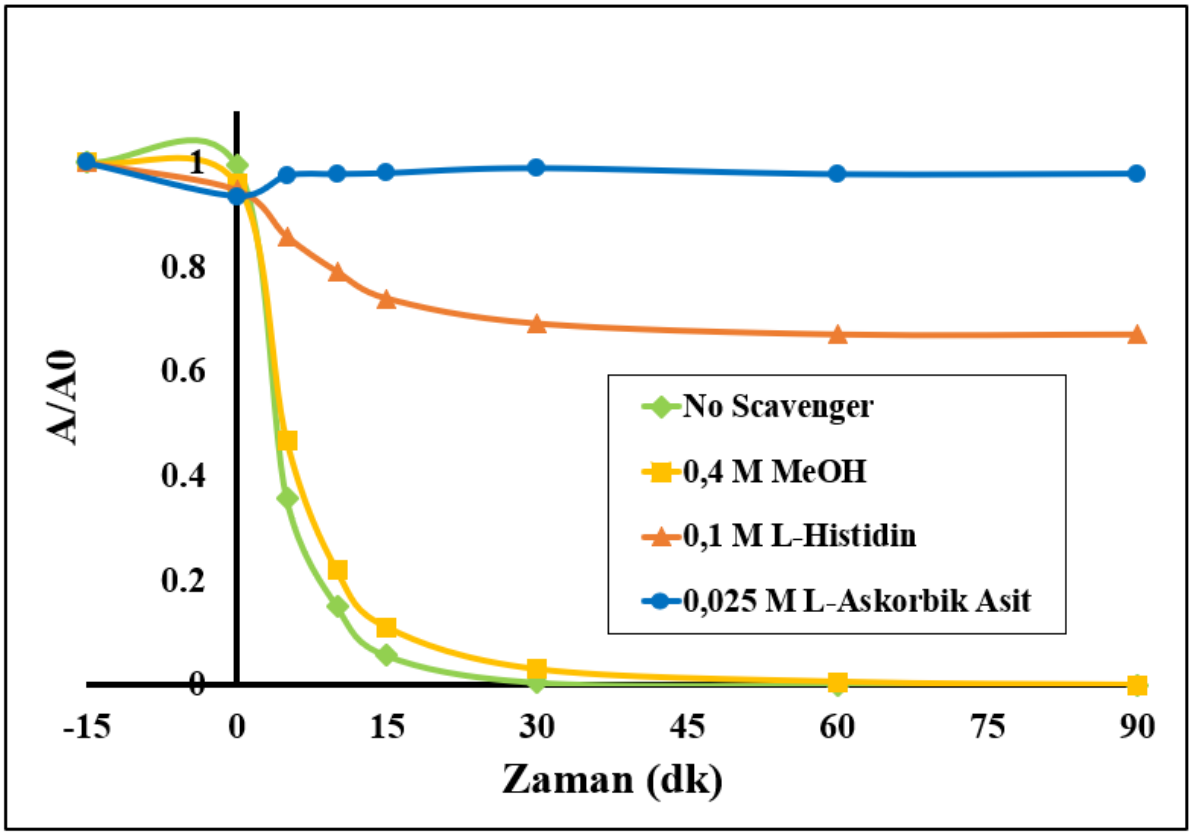
Çizelge 4. 8. RhB boya çözeltisinin farklı başlangıç ortam pH değerlerindeki giderim reaksiyonlarına ait birinci dereceden reaksiyon hız sabitleri.

| **pH** | **Doğal** | **5** | **7** | **9** |
|---|---|---|---|---|
| ***k* ($dk^{-1}$)** | 0,1792 | 0,0832 | 0,0065 | 0,0026 |
| ***R*²** | 0,9981 | 0,9153 | 0,9749 | 0,7757 |
| ***Koşullar: 10 ppm RhB, 0,4 mM PMS, 0,4 mg/mL MagMn₅O₈*** | | | | |

Çizelge 4.8'de farklı pH koşullarındaki reaksiyonların hız sabitleri hesaplanmıştır. Asidik ile bazik koşullar arasında reaksiyon hız katsayıları %98,6 oranında azalmıştır.

### 4.3.9. REAKTİF OKSİJEN TÜRÜ TESPİT EDİLMESİ

RhB gideriminde kullanılan PMS'in katalitik aktivasyonundan sonra giderim reaksiyonun ilerlemesini sağlayan reaktif oksijen türünün belirlenmesi amacıyla deneyler yapılmıştır. Bu radikaller, farklı deney ortamlarında çeşitli radikal durgunlaştırıcı ajanlar yardımı ile etkinliklerinin durdurulmasıyla veya yavaşlatılması ile tespit edilmiştir. $OH^-$ ve $SO_4^-$ radikalleri için deney ortamında 0,4 M olacak şekilde MeOH, $^1O_2$ için, 0,1 M L-Histidin, $O_2^-$ için ise 0,025 M L-Askorbik Asit kullanılmıştır.




Şekil 4. 16. Reaktif oksijen türünün belirlenmesi için yapılmış radikal durgunlaştırma deneyleri. RhB: 10 ppm, PMS: 0,4 mM, $MagMn_5O_8$: 0,4 mg/mL.

Yapılan 3 farklı radikal durgunlaştırma deneyi standart deney ile kıyaslanmıştır. Ortama 0,025 M L-Askorbik Asit eklenmiş durumda giderim reaksiyonunun ilerlemediği, 0,1 M L-Histidin eklenmiş durumda ile reaksiyonun veriminin %75 oranında düştüğü görülmüştür. Bu deneyler sonucunda RhB giderim reaksiyonlarında en etkin radikalin $O_2^-$ olduğu ve reaksiyon sırasında $^1O_2$ radikalinin de etkin rol aldığı tespit edilmiştir. MeOH eklendiğinde reaksiyonda kayda değer bir değişim olmamasından dolayı $OH^-$ ve $SO_4^-$ radikallerinin RhB oksidasyonunda etkili olmadığı görülmüştür.

Çizelge 4.9'da radikal durgunlaştırıcı ajan kullanılmış deneylerin hesaplanan reaksiyon hız katsayıları verilmiştir. En düşük reaksiyon hız katsayısı L-askorbik asit ($C_6H_8O_6$) için bulunmuştur. Ortama eklenen miktar reaksiyonu tamamen durdurma noktasına getirmiştir.

Çizelge 4. 9. Ortama radikal durgunlaştırıcı ajan eklenmiş RhB boya çözeltilerine ait birinci mertebeden reaksiyon hız katsayıları.

| **Radikal durgunlaştırıcı** | **Durgunlaştırıcı olmayan** | **0,4 M MeOH** | **0,1 M L-Histidin** | **0,025 M L-Askorbik Asit** |
|---|---|---|---|---|
| ***k* ($dk^{-1}$)** | 0,1792 | 0,0947 | 0,0052 | 0,0007 |
| ***R*²** | 0,9981 | 0.9633 | 0,7922 | 0,6490 |
| ***Koşullar: 10 ppm RhB, 0,4 mM PMS, 0,4mg/mL $MagMn_5O_8$*** | | | | |

$MagMn_5O_8$ katalizör PMS sisteminin farklı katalizörlerle yapılan çalışmalarla karşılaştırılması Çizelge 4.10'da verilmiştir. Bu çalışmalar arasında $MagMn_5O_8$-PMS sisteminin diğerlerine göre RhB boyasının tamamen giderimini daha hızlı gerçekleştirdiği ortaya konmuştur. Diğer çalışmalara benzer oranda PMS kullanımı olmasına rağmen katalizör miktarının fazlalığı bu sonucun elde edilmesini sağlamıştır. Yüksek RhB başlangıç derişimlerindeki çözeltilerin gideriminde PMS ve katalizör miktarlarının arttırılması giderimin daha kısa sürede ve yapılan diğer çalışmalara göre daha iyi RhB giderimi gerçekleştirilmesini sağlamaktadır.

Çizelge 4. 10. $MagMn_5O_8$-PMS % RhB giderim ve sürelerinin farklı katalizör-PMS sistemleri ile karşılaştırılması.

| Katalizör | RhB derişimi | PMS derişimi | Katalizör derişimi | Süre (dk) | % Giderim | k ($min^{-1}$) | Ref |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $MnO_2$/Pal | **20 mg/L** | **0,1 g/L** | **0,1 g/L** | **300** | **100** | **0,0204** | **[141]** |
| FeOx/MnOy | **15 mg/L** | **0,4 g/L** | **0,1 g/L** | **60** | **95** | **0,0420** | **[142]** |
| $Mn_3O_4$/ZIF-8 | **10 mg/L** | **0,3 g/L** | **0,4 g/L** | **60** | **98** | **0,1520** | **[143]** |
| α- $MnO_2$ | **20 mg/L** | **0,2 g/L** | **0,1 g/L** | **60** | **100** | **0,0750** | **[144]** |
| $Fe_3O_4$/$Co_3S_4$ | **200 mg/L** | **0,05 g/L** | **1,6 g/L** | **50** | **100** | **0,2360** | **[145]** |
| $FeCo_2O_4$/CN | **20 mg/L** | **0,15 g/L** | **0,1 g/L** | **45** | **90** | **0,0558** | **[146]** |
| Mn-Fe-CN | **25 mg/L** | **0,2 g/L** | **0,1 g/L** | **15** | **100** | **0,3050** | **[147]** |
| $Fe_3O_4$-$MnO_2$ | **20 mg/L** | **0,3 g/L** | **0,3 g/L** | **15** | **100** | **0,1660** | **[148]** |
| FeCo-LDH | **20 mg/L** | **0,15 g/L** | **0,2 g/L** | **10** | **100** | **0,1400** | **[149]** |
| FMO-260 | **10 mg/L** | **0,18 g/L** | **0,1 g/L** | **60** | **90** | **0,0976** | **[150]** |
| $MagMn_5O_8$ | **20 mg/mL** | **0,1 g/L** | **0,4 g/L** | **60** | **100** | **0,0696** | ***** |
| $MagMn_5O_8$ | **20 mg/mL** | **0,2 g/L** | **0,4 g/L** | **30** | **100** | **0,0895** | ***** |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $MagMn_5O_8$ | **20 mg/mL** | **0,2 g/L** | **0,8 g/L** | **15** | **100** | **0,1767** | ***** |
| $MagMn_5O_8$ | **20 mg/mL** | **0,2 g/L** | **2,0 g/L** | **10** | **100** | **0,4386** | ***** |
| $Mn_5O_8$ | **20 mg/mL** | **0,1 g/L** | **0,4 g/L** | **120** | **100** | **0,044** | ***** |
| $Mn_5O_8$ | **20 mg/mL** | **0,5 g/L** | **0,4 g/L** | **90** | **100** | **0,0646** | ***** |
| $Mn_5O_8$ | **50 mg/mL** | **0,1 g/L** | **0,4 g/L** | **360** | **100** | **0,0190** | ***** |

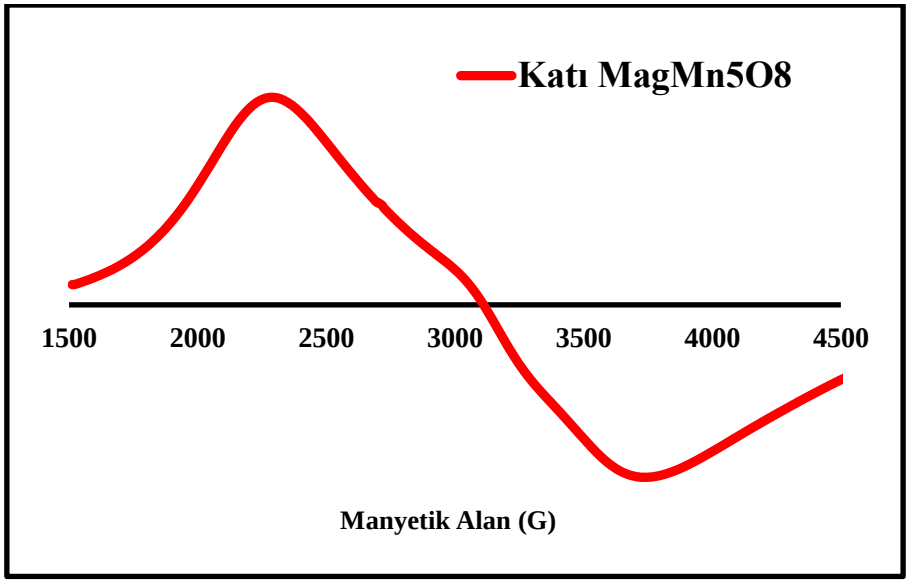
*Bu Çalışma

### 4.3.10. ESR

Rodamin B boyasının sulu ortamdan $MagMn_5O_8$ katalizör kullanılarak PMS aktivasyonu yolu ile giderimi esnasında etkin olarak görev alan reaktif oksijen radikallerinin tespit edilmesi amacıyla Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi (ESR) ölçümleri yapılmıştır. Yapılan ESR ölçümleri yüksek hassasiyetli silindirik boşluk (Bruker ER 4102ST) ile donatılmış Bruker EMX-131 X-Bant ESR spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Manyetik alan taramasının kalibrasyonu 2 mG hassasiyete sahip Bruker-ER 035 NMR Gaussmetre ile yapılmıştır. Yapılan bu araştırmadaki spektrometre çalışma koşulları Çizelge 4.11'de verilmiştir.

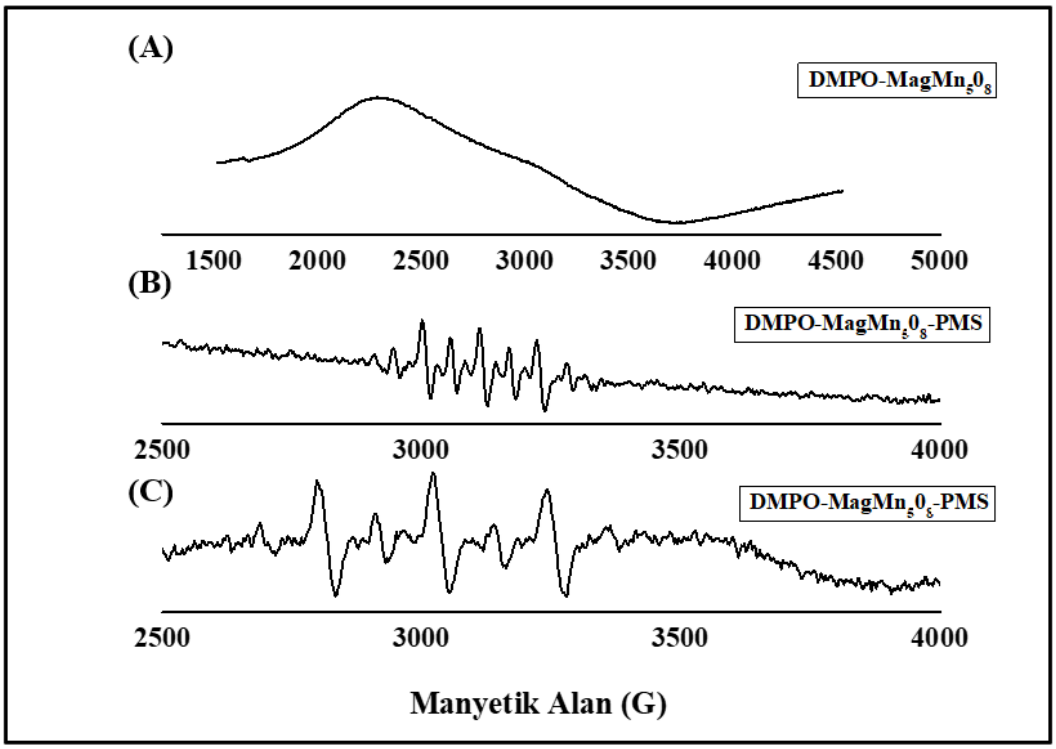
Çizelge 4. 11. ESR spektroskopisi çalışma parametreleri.

| | |
|---|---|
| **Merkezi Alan** | 3470 G |
| **Mikrodalga Gücü** | 16 mW |
| **Modülasyon Genliği** | 2 G |
| **Mikrodalga Frekansı** | ~9,8 GHz |
| **Modülasyon Frekansı** | 100 kHz |
| **Zaman Sabiti** | 81,92 ms |
| **Tarama Süresi** | 83,886 sn |
| **Tarama Sayısı** | 2 |




Şekil 4. 17. Katı $MagMn_5O_8$'e ait ESR spektrumu.

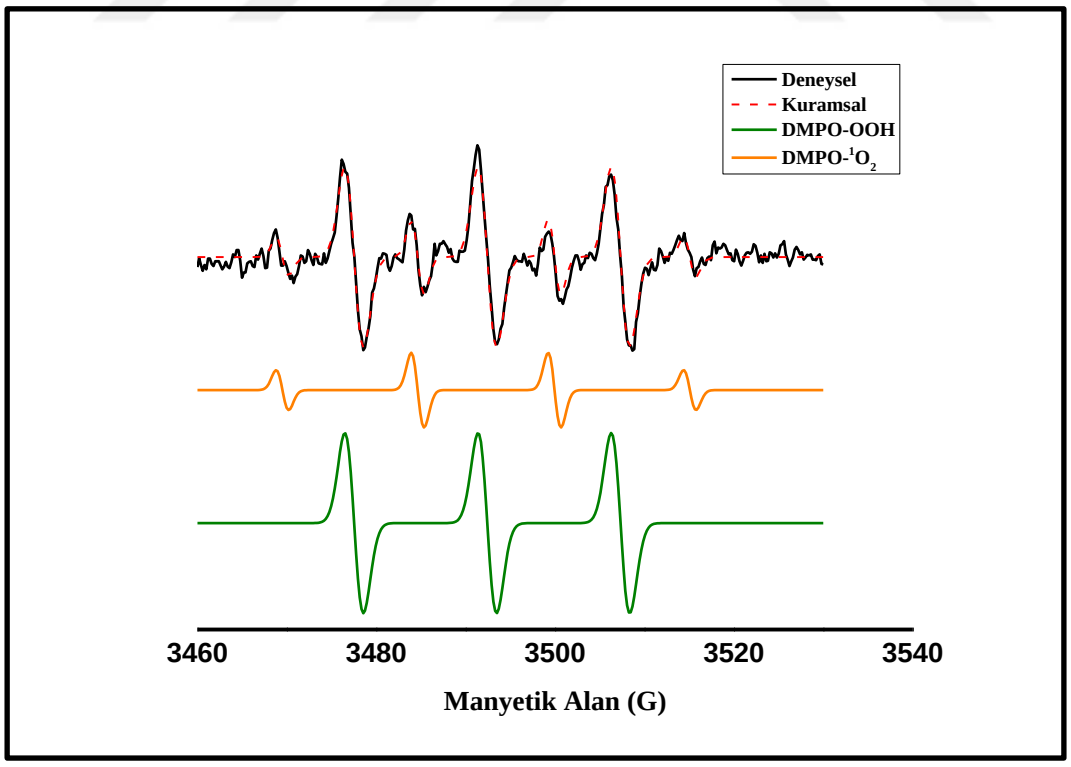
Geniş manyetik alanda taraması yapılan katı $MagMn_5O_8$ partiküllere ait ESR spektrumu Şekil 4.17'de verilmiştir. Herhangi bir spin eklentisi bulunmayan katı toz halindeki örneğin incelendiği bu spektrumda merkez noktasının sahip olduğu g-faktörünün 2,286 olduğu görülmüştür. Bu değer $Fe_3O_4$ nanopartiküllerin varlığını göstermektedir.




Şekil 4. 18.DMPO-$MagMn_5O_8$-PMS sistemine ait farklı manyetik alanlarda ESR spektrumları.

RhB giderim sistemlerinde ortaya çıkan radikalleri ESR spektroskopisinde tanımlamak için 5,5-dimetil-1-pirolin N-oksit (DMPO) spin yakalama reaktifi olarak kullanılmıştır. DMPO ortamda bulunan singlet oksijen ($^1O_2$) ve süperoksit OOH ile reaksiyona girerek DMPO-$^1O_2$ ve DMPO-OOH spin bileşiklerini oluşturmuştur. DMPO-$MagMn_5O_8$-PMS örneğinin 3470 G merkezi manyetik alan ve 800 G tarama aralığı ile elde edilen ESR Spektrumu Şekil 4.18'de gösterilmiştir. Şekil 4.18 (B)'de verilen spektrumun oluşumunda iki farklı radikal türünün etkin olduğu düşünülmüştür. Bunlardan ilki yoğunluk oranı 1:1:1 olan ve 15 G aralıklı üç rezonans çizgisine sahipken, diğeri analiz ortamında oluşmuş hidrojen atomu etkisiyle aşırı ince yarılmalarla (~ 4,8 G) yoğunluk oranları 1:2:2:1 olan yaklaşık olarak 15 G aralıklı dört ana çizgiye sahiptir.

DMPO-$MagMn_5O_8$-PMS sisteminin 5 dakika süre sonrasındaki örneğinin 3470 G merkezi manyetik alan ve 200 G tarama aralığında kaydedilen ESR spektrumu şekil 4.18 (C) 'de verilmiştir. Bu spektrum Şekil 4.18 (B)'deki spektruma her yönüyle benziyor olsa da sinyal yoğunlukları daha zayıf gözlenmiş ve 1:2:2:1 dörtlü gruptaki hidrojen temelli yarılmalar sinyal gürültüsünden ayırt edilememiştir.

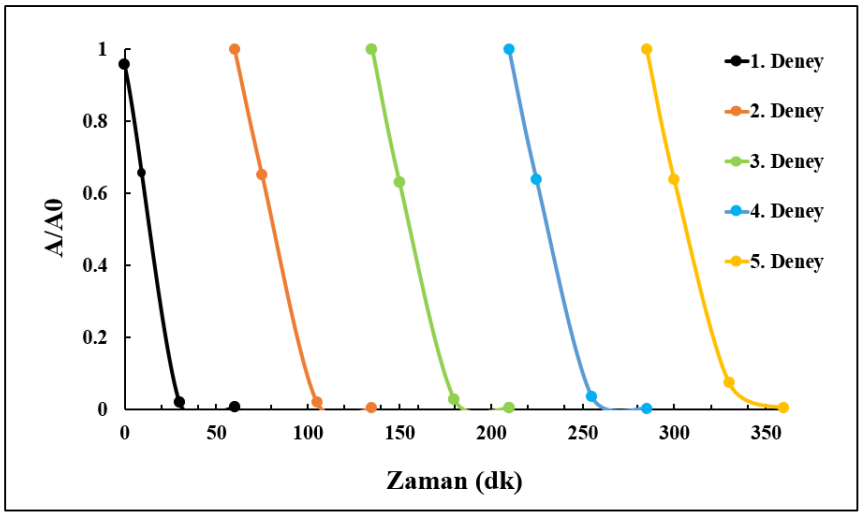



Şekil 4. 19. DMPO-$MagMn_5O_8$-PMS sisteminde dar manyetik alanlarda radikallere ait ESR spektrumları.

DMPO-$MagMn_5O_8$-PMS sistem numunesinin ESR spektrumuna katkı sağlayan radikal türlerinin spektroskopik özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla şekil 4.18 (C)'de verilen spektrum verileri dikkate alınarak 3460-3540 G aralığında simülasyon çalışması yapılmıştır. Bu simülasyon çalışması Şekil 4.19'da verilen spektrumda belirtilen iki farklı radikal türünden kaynaklandığı varsayımına dayalı bir model kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yoğunluk oranları 1:1:1'e sahip olan üçlü sinyal grubunun DMPO-$^1O_2$ radikalinden ve 1:2:2:1 yoğunluk oranlarına sahip olan dörtlü sinyal grubunun DMPO-OOH radikalinden kaynaklandığı varsayımı yapılmıştır. Mevcut simülasyonun hesaplamaları için MATLAB üzerinden doğrusal olmayan en küçük kareler çözücüsü olarak ***fminsearch.m*** fonksiyonu kullanılmıştır. Simülasyon hesaplamalarına göre her ikisi de 2,0063 g-faktörüne sahip olan, DMPO-$^1O_2$ için $A_N$:14,9 G, DMPO-$O_2^-$ için $A_N$= 15,3G ve $A_H$= 14,9 G aşırı ince yarılma sabitleri hesaplanmıştır. Şekil 4.19'da verilen spektrumlar incelendiğinde deneysel ve kuramsal ESR spektrumları arasındaki değerlerin oldukça uyumlu olduğu görülmüştür.

### 4.3.11. TEKRAR KULLANILABİLİRLİK

$MagMn_5O_8$ mikroküre lerin katalizör olarak tekrar kullanılabilirlik testi için 25 ml hacminde,10 ppm başlangıç RhB boya derişimine sahip çözelti kullanılmıştır. Ortama reaksiyon serilerinin en başında 0,4 mg/ml olacak şekilde katalizör eklenmiştir. Denge adsorpsiyon süresinden sonra ortama 0,4 mM PMS derişimi olacak şekilde PMS ilavesi yapılmıştır. Deneyin tamamlanmasının ardından katalizör mikroküreler mıknatıs yardımı ile deney ortamından tamamen geri toplanmış ve katalizör su ile yıkandıktan sonra herhangi bir kurutma işlemi veya bekleme yapılmaksızın aynı koşullara sahip deney ortamında 5 kez tekrar kullanılmıştır. Şekil 4.20'de görüldüğü üzere katalizör toplamda 360 dakika boyunca kirletici ortamına tabi tutulmuştur. Geçen süre ve artan deney sayısına rağmen $MagMn_5O_8$ mikroküre katalizörler verim kaybı yaşamadan tekrar kullanılabilmiş ve ortamda bulunan RhB'nin %100 başarı ile giderimini sağlayabilmiştir.




Şekil 4. 20. $MagMn_5O_8$ mikrokürelerin RhB gideriminde tekrar kullanılabilirlik testi. RhB: 10 ppm, $MagMn_5O_8$: 0,4 mg/mL, PMS: 0,4 mM.

# 5. SONUÇLAR

Tez çalışması kapsamında sentezlenen $MagMn_5O_8$ mikroküreler katalizör olarak PMS aktivasyonu yolu ile atık su kirleticisi olan tekstil boyası Rodamin B'nin gideriminde kullanılmış ve aşağıda belirtilen sonuçlar elde edilmiştir.

- Poli (GMA) lateks formdan manyetikleştirilmiş Poli(MAA-co-EDMA) eş boyut dağılımına sahip şekilde sentezlenmiştir. Manyetik poli(MAA-co-EDMA) mikroküreler kalıp materyali olarak kullanılarak monodispers, gözenekli ve mikroküre formunda $MagMn_5O_8$ sentezlenmiştir.

- Azot adsorpsiyon-desorpsiyon metodu ile mikrokürelerin Brunauer- Emmett–Teller Yüzey alanı 45,536 $m^2/g$, gözenek hacmi 0,182 cc/g, ortalama gözenek çapı 15,83 nm ve ortalama partikül boyutunun 4,69 μm olarak tespit edilmiştir.

- Elde edilen histerezis $N_2$ adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisinin Tip IV izoterm davranışı ve mikrokürelerin yapısındaki mezogözenekli yapıyı gösterdiği sonucuna varılmıştır.

- VSM ölçümü sonucunda $MagMn_5O_8$ mikrokürelerin doyum mıknatıslanma noktası 22,54 emu/g değerine sahip olduğu ve süperparamanyetik özellik gösterdiği görülmüştür.

- Kontrol deney ortamında PMS tek başına 60 dakika sonunda RhB giderimini sadece %10 oranında sağlayabiliyorken, $MagMn_5O_8$ heterojen katalizör kullanıldığında 15 dakika sonunda % 95 oranında giderim sağlayabilmiştir. Farklı derişim ortamlarına göre dekolorizasyon 10 ile 90 dakika arasında tamamen gerçekleştirilebilmiştir.

- $MagMn_5O_8$ mikroküre katalizörler PMS aktivasyonunda etkili olup sulu ortamda giderim reaksiyonlarının verimini ve hızını arttırması sebebiyle kesikli sistemlerde RhB türü boya kirleticisinin gideriminde kullanılabilmişlerdir.

- $MagMn_5O_8$ mikroküreler tekrar kullanılabilirlik testinde üstün bir performans ortaya koyarak, hiçbir verim kaybı yaşamadan beş kullanım sonunda %100 RhB giderimi sağlamıştır.

- $Mn_5O_8$ mikrokürelerin RhB giderim reaksiyon hız sabitlerinin $MagMn_5O_8$ mikrokürelerin sahip olduğu hız sabitlerine göre düşük olduğu ve %100 RhB giderimini sağlıyor olsada reaksiyon sürelerinin $MagMn_5O_8$'e kıyasla daha uzun olduğu görülmüştür.

- $MagMn_5O_8$ monodispers gözenekli mikrokürelerin, $Fe_3O_4$ nanopartiküllerin mangan ile olan sinerjistik etkileşimi sayesinde katalitik performansı arttırılmış, $Fe_3O_4$ nanopartiküllerin katalizöre sağladığı manyetik özellik ile kullanım sonrasında ortamdan uzaklaştırılması kolaylaştırılmıştır.

- Katı $MagMn_5O_8$ mikrokürelerin geniş manyetik alanda elde edilen ESR spektrumundan ortaya çıkan piklerin $Fe_3O_4$ nanopartiküllere ait olduğu görülmüştür.

- DMPO spin yakalama reaktifi kullanılarak oluşturulmuş DMPO-$MagMn_5O_8$-PMS sistemlerinin ESR analizi sonrasında elde edilen spektrumlarda sırasıyla süperoksit ve singlet oksijenin DMPO ile reaksiyonu sonucunda ortaya çıkan, DMPO-OOH ve DMPO-$^1O_2$ bileşenlerine ait sinyaller bulunmuştur.

# 6. KAYNAKÇA


[1] L. Petersen, M. Heynen, F. Pellicciotti, Freshwater resources: past, present, future, International encyclopedia of geography: people, the earth, environment and technology, (2016) 1-12.^

[2] G. Moussavi, M. Mahmoudi, Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles, Journal of hazardous materials, 168 (2009) 806-812.^

[3] N. Mathur, P. Bhatnagar, P. Bakre, Assessing mutagenicity of textile dyes from Pali(Rajasthan) using Ames bioassay, Applied ecology and environmental research, 4 (2006) 111-118.^

[4] C. Olisah, J.B. Adams, G. Rubidge, The state of persistent organic pollutants in South African estuaries: A review of environmental exposure and sources, Ecotoxicology and Environmental Safety, 219 (2021) 112316.^

[5] S. De Gisi, G. Lofrano, M. Grassi, M. Notarnicola, Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review, Sustainable Materials and Technologies, 9 (2016) 10-40.^

[6] V. Katheresan, J. Kansedo, S.Y. Lau, Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review, Journal of environmental chemical engineering, 6 (2018) 4676-4697.^

[7] A. Ahmad, S.H. Mohd-Setapar, C.S. Chuong, A. Khatoon, W.A. Wani, R. Kumar, M. Rafatullah, Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater, RSC advances, 5 (2015) 30801-30818.^

[8] D. Yaseen, M. Scholz, Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review, International journal of environmental science and technology, 16 (2019) 1193-1226.^

[9] R. Kishor, D. Purchase, G.D. Saratale, R.G. Saratale, L.F.R. Ferreira, M. Bilal, R. Chandra, R.N. Bharagava, Ecotoxicological and health concerns of persistent coloring pollutants

of textile industry wastewater and treatment approaches for environmental safety, Journal of Environmental Chemical Engineering, 9 (2021) 105012.^

[10] J. Feng, C.E. Cerniglia, H. Chen, Toxicological significance of azo dye metabolism by human intestinal microbiota, Frontiers in bioscience (Elite edition), 4 (2012) 568.^

[11] C.R. Holkar, A.J. Jadhav, D.V. Pinjari, N.M. Mahamuni, A.B. Pandit, A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches, Journal of environmental management, 182 (2016) 351-366.^

[12] S. Samsami, M. Mohamadizaniani, M.-H. Sarrafzadeh, E.R. Rene, M. Firoozbahr, Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives, Process safety and environmental protection, 143 (2020) 138-163.^

[13] G. Crini, E. Lichtfouse, Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment, Environmental Chemistry Letters, 17 (2019) 145-155.^

[14] A. Asghar, A.A.A. Raman, W.M.A.W. Daud, Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review, Journal of cleaner production, 87 (2015) 826-838.^

[15] C. Santhosh, V. Velmurugan, G. Jacob, S.K. Jeong, A.N. Grace, A. Bhatnagar, Role of nanomaterials in water treatment applications: a review, Chemical Engineering Journal, 306 (2016) 1116-1137.^

[16] A.K. Al-Buriahi, A.A. Al-Gheethi, P.S. Kumar, R.M.S.R. Mohamed, H. Yusof, A.F. Alshalif, N.A. Khalifa, Elimination of rhodamine B from textile wastewater using nanoparticle photocatalysts: a review for sustainable approaches, Chemosphere, 287 (2022) 132162.^

[17] T. Mandal, S. Maity, D. Dasgupta, S. Datta, Advanced oxidation process and biotreatment: Their roles in combined industrial wastewater treatment, Desalination, 250 (2010) 87-94.^

[18] M. Nookaraju, A. Rajini, N. Venkatathri, I.A.K. Reddy, Catalytic degradation of rhodamine B over FeMCM-41, Asian Journal of Chemistry, 24 (2012) 5817.^

[19] Y. Ma, M. Zhou, X. Jin, Z. Zhang, X. Teng, H. Chen, Flow-injection chemiluminescence assay for ultra-trace determination of DNA using rhodamine B–Ce (IV)-DNA ternary system in sulfuric acid media, Analytica chimica acta, 501 (2004) 25-30.^

[20] K. Todoroki, T. Hayama, S. Ijiri, A. Kazuta, H. Yoshida, H. Nohta, M. Yamaguchi, Rhodamine B amine as a highly sensitive fluorescence derivatization reagent for saccharides in reversed-phase liquid chromatography, Journal of Chromatography A, 1038 (2004) 113-120.^

[21] C. Briggs, S. Burgin, Congo Red, an effective stain for revealing the chytrid fungus, Batrachochytrium dendrobatidis, in epidermal skin scrapings from frogs, Mycologist, 18 (2004) 98-103.^

[22] S. Jabeen, M. Sufaid Khan, R. Khattak, I. Zekker, J. Burlakovs, S.S.d. Rubin, M.M. Ghangrekar, A. Kallistova, N. Pimenov, M. Zahoor, Palladium-supported zirconia-based catalytic degradation of rhodamine-b dye from wastewater, Water, 13 (2021) 1522.^

[23] W. Kuo, Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent, Water Research, 26 (1992) 881-886.^

[24] B. Lellis, C.Z. Fávaro-Polonio, J.A. Pamphile, J.C. Polonio, Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms, Biotechnology Research and Innovation, 3 (2019) 275-290.^

[25] K. Shakir, A.F. Elkafrawy, H.F. Ghoneimy, S.G.E. Beheir, M. Refaat, Removal of rhodamine B (a basic dye) and thoron (an acidic dye) from dilute aqueous solutions and wastewater simulants by ion flotation, Water research, 44 (2010) 1449-1461.^

[26] T. Zang, H. Wang, Y. Liu, L. Dai, S. Zhou, S. Ai, Fe-doped biochar derived from waste sludge for degradation of rhodamine B via enhancing activation of peroxymonosulfate, Chemosphere, 261 (2020) 127616.^

[27] S. Raj, H. Singh, R. Trivedi, V. Soni, Biogenic synthesis of AgNPs employing Terminalia arjuna leaf extract and its efficacy towards catalytic degradation of organic dyes, Scientific reports, 10 (2020) 1-10.^

[28] J. Sharma, S. Sharma, V. Soni, Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora: A review, Regional Studies in Marine Science, 45 (2021) 101802.^

[29] F.D. Chequer, G.R. De Oliveira, E.A. Ferraz, J.C. Cardoso, M.B. Zanoni, D.P. De Oliveira, Textile dyes: dyeing process and environmental impact, Eco-friendly textile dyeing and finishing, 6 (2013) 151-176.^

[30] A. Srinivasan, T. Viraraghavan, Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: a review, Journal of environmental management, 91 (2010) 1915-1929.^

[31] K. Hunger, Industrial dyes: chemistry, properties, applications, John Wiley & Sons2007.^

[32] M. Berradi, R. Hsissou, M. Khudhair, M. Assouag, O. Cherkaoui, A. El Bachiri, A. El Harfi, Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs, Heliyon, 5 (2019) e02711.^

[33] D.M. Lewis, Coloration in the next century, Review of Progress in Coloration and Related Topics, 29 (1999) 23-28.^

[34] P.M. Miladinova, R.K. Vaseva, V.R. Lukanova, ON THE SYNTHESIS AND APPLICATION OF SOME MONO-AND DIS-AZO ACID DYES, Journal of Chemical Technology & Metallurgy, 51 (2016).^

[35] D. dos Santos Pisoni, M.P. de Abreu, C.L. Petzhold, F.S. Rodembusch, L.F. Campo, Synthesis, photophysical study and BSA association of water-insoluble squaraine dyes, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 252 (2013) 77-83.^

[36] T. Vickerstaff, Reactive dyes for textiles, Journal of the Society of Dyers and Colourists, 73 (1957) 237-245.^

[37] Z. Khatri, F. Ahmed, A.K. Jhatial, M.I. Abro, G. Mayakrishnan, I.-S. Kim, Cold pad-batch dyeing of cellulose nanofibers with reactive dyes, Cellulose, 21 (2014) 3089-3095.^

[38] J. Lorimer, T. Mason, M. Plattes, S. Phull, D. Walton, Degradation of dye effluent, Pure and Applied Chemistry, 73 (2001) 1957-1968.^

[39] M. Sanchez, Dyeing of denim yarns with non-indigo dyes, Denim, Elsevier2015, pp. 107-157.^

[40] T.A. Nguyen, C.-C. Fu, R.-S. Juang, Effective removal of sulfur dyes from water by biosorption and subsequent immobilized laccase degradation on crosslinked chitosan beads, Chemical Engineering Journal, 304 (2016) 313-324.^

[41] K. Yu, S. Yang, H. He, C. Sun, C. Gu, Y. Ju, Visible light-driven photocatalytic degradation of rhodamine B over NaBiO3: pathways and mechanism, The Journal of Physical Chemistry A, 113 (2009) 10024-10032.^

[42] X. Chen, Z. Xue, Y. Yao, W. Wang, F. Zhu, C. Hong, Oxidation degradation of rhodamine B in aqueous by treatment system, International Journal of Photoenergy, 2012 (2012).^

[43] K.P. Singh, S. Gupta, A.K. Singh, S. Sinha, Experimental design and response surface modeling for optimization of Rhodamine B removal from water by magnetic nanocomposite, Chemical engineering journal, 165 (2010) 151-160.^

[44] N. Pourreza, S. Rastegarzadeh, A. Larki, Micelle-mediated cloud point extraction and spectrophotometric determination of rhodamine B using Triton X-100, Talanta, 77 (2008) 733-736.^

[45] S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: effects of additives, Chemical Engineering Journal, 158 (2010) 550-557.^

[46] R. Rathinam, M. Govindaraj, K. Vijayakumar, S. Pattabhi, Decolourization of Rhodamine B from aqueous solution by electrochemical oxidation using graphite electrodes, Desalination and Water Treatment, 57 (2016) 16995-17001.^

[47] M. Taziki, F. Shemirani, B. Majidi, Robust ionic liquid against high concentration of salt for preconcentration and determination of rhodamine B, Separation and purification technology, 97 (2012) 216-220.^

[48] I. Yahia, Y. Rammah, K. Khaled, Fabrication of an electrochemical cell based on Rhodamine B Dye for low power applications, Journal of Materials and Environmental Science, 4 (2013) 442-447.^

[49] R.H. Waghchaure, V.A. Adole, B.S. Jagdale, Photocatalytic degradation of methylene blue, rhodamine B, methyl orange and Eriochrome black T dyes by modified ZnO nanocatalysts: A concise review, Inorganic Chemistry Communications, (2022) 109764.^

[50] A. Sanjabi, S. Azizian, M. Torabi, M.A. Zolfigol, M. Yarie, On the applicability of triazine-based covalent organic polymer as adsorbent for dye removal from aqueous solution, Microporous and Mesoporous Materials, 348 (2023) 112367.^

[51] X. Jin, M.-q. Jiang, X.-q. Shan, Z.-g. Pei, Z. Chen, Adsorption of methylene blue and orange II onto unmodified and surfactant-modified zeolite, Journal of Colloid and Interface Science, 328 (2008) 243-247.^

[52] T.M. Albayati, A.A. Sabri, R.A. Alazawi, Separation of methylene blue as pollutant of water by SBA-15 in a fixed-bed column, Arabian Journal for Science and Engineering, 41 (2016) 2409-2415.^

[53] K.G. Pavithra, V. Jaikumar, Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 75 (2019) 1-19.^

[54] M.C. Collivignarelli, A. Abbà, M.C. Miino, S. Damiani, Treatments for color removal from wastewater: State of the art, Journal of environmental management, 236 (2019) 727-745.^

[55] P.K. Pandis, C. Kalogirou, E. Kanellou, C. Vaitsis, M.G. Savvidou, G. Sourkouni, A.A. Zorpas, C. Argirusis, Key points of advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater, organic pollutants and pharmaceutical waste treatment: A mini review, ChemEngineering, 6 (2022) 8.^

[56] C. Comninellis, A. Kapalka, S. Malato, S.A. Parsons, I. Poulios, D. Mantzavinos, Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D, Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology, 83 (2008) 769-776.^

[57] X. Duan, X. Zhou, R. Wang, S. Wang, N.-q. Ren, S.-H. Ho, Advanced oxidation processes for water disinfection: Features, mechanisms and prospects, Chemical Engineering Journal, 409 (2021) 128207.^

[58] H. Suty, C. De Traversay, M. Cost, Applications of advanced oxidation processes: present and future, Water Science and Technology, 49 (2004) 227-233.^

[59] J.R. Bolton, K.G. Bircher, W. Tumas, C.A. Tolman, Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric-and solar-driven systems (IUPAC Technical Report), Pure and Applied Chemistry, 73 (2001) 627-637.^

[60] S.O. Ganiyu, S. Sable, M.G. El-Din, Advanced oxidation processes for the degradation of dissolved organics in produced water: A review of process performance, degradation kinetics and pathway, Chemical Engineering Journal, 429 (2022) 132492.^

[61] O.K. Dalrymple, D.H. Yeh, M.A. Trotz, Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis, Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology, 82 (2007) 121-134.^

[62] D. Kanakaraju, B.D. Glass, M. Oelgemöller, Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: a review, Journal of environmental management, 219 (2018) 189-207.^

[63] G. Boczkaj, A. Fernandes, Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: a review, Chemical Engineering Journal, 320 (2017) 608-633.^

[64] D.B. Miklos, C. Remy, M. Jekel, K.G. Linden, J.E. Drewes, U. Hübner, Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment–A critical review, Water research, 139 (2018) 118-131.^

[65] L. Bilińska, M. Gmurek, Novel trends in AOPs for textile wastewater treatment. Enhanced dye by-products removal by catalytic and synergistic actions, Water resources and industry, 26 (2021) 100160.^

[66] B. Cuiping, X. Xianfeng, G. Wenqi, F. Dexin, X. Mo, G. Zhongxue, X. Nian, Removal of rhodamine B by ozone-based advanced oxidation process, Desalination, 278 (2011) 84-90.^

[67] J.M. Poyatos, M. Muñio, M. Almecija, J. Torres, E. Hontoria, F. Osorio, Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art, Water, Air, and Soil Pollution, 205 (2010) 187-204.^

[68] H.J.H. Fenton, LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron, Journal of the Chemical Society, Transactions, 65 (1894) 899-910.^

[69] Y. Zhu, R. Zhu, Y. Xi, J. Zhu, G. Zhu, H. He, Strategies for enhancing the heterogeneous Fenton catalytic reactivity: a review, Applied Catalysis B: Environmental, 255 (2019) 117739.^

[70] Q. Yan, J. Zhang, M. Xing, Cocatalytic Fenton reaction for pollutant control, Cell Reports Physical Science, 1 (2020).^

[71] M. Hartmann, S. Kullmann, H. Keller, Wastewater treatment with heterogeneous Fenton-type catalysts based on porous materials, Journal of Materials Chemistry, 20 (2010) 9002-9017.^

[72] A.N. Soon, B. Hameed, Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process, Desalination, 269 (2011) 1-16.^

[73] T. Rival, R.M. Page, D.S. Chandraratna, T.J. Sendall, E. Ryder, B. Liu, H. Lewis, T. Rosahl, R. Hider, L. Camargo, Fenton chemistry and oxidative stress mediate the toxicity of the β-amyloid peptide in a Drosophila model of Alzheimer's disease, European Journal of Neuroscience, 29 (2009) 1335-1347.^

[74] L. Zhu, J. Ji, J. Liu, S. Mine, M. Matsuoka, J. Zhang, M. Xing, Designing 3D-MoS2 sponge as excellent cocatalysts in advanced oxidation processes for pollutant control, Angewandte Chemie, 132 (2020) 14072-14080.^

[75] N. Zhang, M.-Q. Yang, S. Liu, Y. Sun, Y.-J. Xu, Waltzing with the versatile platform of graphene to synthesize composite photocatalysts, Chemical reviews, 115 (2015) 10307-10377.^

[76] M. Burkitt, B. Gilbert, Model studies of the iron-catalysed Haber-Weiss cycle and the ascorbate-driven Fenton reaction, Free radical research communications, 10 (1990) 265-280.^

[77] S.O. Ganiyu, C.A. Martínez-Huitle, M.A. Oturan, Electrochemical advanced oxidation processes for wastewater treatment: Advances in formation and detection of reactive species and mechanisms, Current Opinion in Electrochemistry, 27 (2021) 100678.^

[78] I. Sirés, E. Brillas, M.A. Oturan, M.A. Rodrigo, M. Panizza, Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review, Environmental Science and Pollution Research, 21 (2014) 8336-8367.^

[79] M. Panizza, G. Cerisola, Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants, Chemical reviews, 109 (2009) 6541-6569.^

[80] C.A. Martínez-Huitle, M. Panizza, Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment, Current Opinion in Electrochemistry, 11 (2018) 62-71.^

[81] C. Gottschalk, J.A. Libra, A. Saupe, Ozonation of water and waste water: A practical guide to understanding ozone and its applications, John Wiley & Sons2010.^

[82] K. Ikehata, M. Gamal El-Din, Aqueous pesticide degradation by ozonation and ozone-based advanced oxidation processes: a review (Part I), Ozone: science and engineering, 27 (2005) 83-114.^

[83] G. Merenyi, J. Lind, S. Naumov, C.v. Sonntag, Reaction of ozone with hydrogen peroxide (peroxone process): a revision of current mechanistic concepts based on thermokinetic and quantum-chemical considerations, Environmental science & technology, 44 (2010) 3505-3507.^

[84] J. Hoigné, H. Bader, Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—II: dissociating organic compounds, Water research, 17 (1983) 185-194.^

[85] G.U. Semblante, F.I. Hai, D.D. Dionysiou, K. Fukushi, W.E. Price, L.D. Nghiem, Holistic sludge management through ozonation: a critical review, Journal of environmental management, 185 (2017) 79-95.^

[86] P. Hu, M. Long, Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: a review on heterogeneous catalysts and applications, Applied Catalysis B: Environmental, 181 (2016) 103-117.^

[87] J. Wang, S. Wang, Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants, Chemical Engineering Journal, 334 (2018) 1502-1517.^

[88] A. Wang, H. Wang, H. Deng, S. Wang, W. Shi, Z. Yi, R. Qiu, K. Yan, Controllable synthesis of mesoporous manganese oxide microsphere efficient for photo-Fenton-like removal of fluoroquinolone antibiotics, Applied Catalysis B: Environmental, 248 (2019) 298-308.^

[89] Y. Shi, D. Feng, S. Ahmad, L. Liu, J. Tang, Recent advances in metal–organic frameworks–derived carbon-based materials in sulfate radical-based advanced oxidation processes for organic pollutant removal, Chemical Engineering Journal, (2022) 140244.^

[90] D.-Y. Zhao, H.-L. Wang, H.-P. Qi, Y. Zhao, Facile synthesis of mesoporous Co3O4 with excellent performance for activation of PMS, Materials Research Express, 6 (2019) 075052.^

[91] N. Tian, X. Tian, Y. Nie, C. Yang, Z. Zhou, Y. Li, Biogenic manganese oxide: An efficient peroxymonosulfate activation catalyst for tetracycline and phenol degradation in water, Chemical Engineering Journal, 352 (2018) 469-476.^

[92] M. Ding, H. Xu, A. Wang, C. Yao, A. Wang, L. Gao, Water recovery from wastewater by γFe2O3@ Ti3C2Tx nanocomposites based on peroxymonosulfate activation, Separation and Purification Technology, (2022) 122466.^

[93] T. Liu, K. Cui, C.-X. Li, Y. Chen, Q. Wang, X. Yuan, Y. Chen, J. Liu, Q. Zhang, Efficient peroxymonosulfate activation by biochar-based nanohybrids for the degradation of pharmaceutical and personal care products in aquatic environments, Chemosphere, (2022) 137084.^

[94] Z. Zhang, H. Ding, Y. Li, J. Yu, L. Ding, Y. Kong, J. Ma, Nitrogen-doped biochar encapsulated Fe/Mn nanoparticles as cost-effective catalysts for heterogeneous activation of peroxymonosulfate towards the degradation of bisphenol-A: Mechanism insight and performance assessment, Separation and Purification Technology, 283 (2022) 120136.^

[95] J. Peng, H. Zhou, W. Liu, Z. Ao, H. Ji, Y. Liu, S. Su, G. Yao, B. Lai, Insights into heterogeneous catalytic activation of peroxymonosulfate by natural chalcopyrite: pH-

dependent radical generation, degradation pathway and mechanism, Chemical Engineering Journal, 397 (2020) 125387.^

[96] J. Peng, X. Lu, X. Jiang, Y. Zhang, Q. Chen, B. Lai, G. Yao, Degradation of atrazine by persulfate activation with copper sulfide (CuS): Kinetics study, degradation pathways and mechanism, Chemical Engineering Journal, 354 (2018) 740-752.^

[97] F. Ghanbari, M. Moradi, Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants, Chemical Engineering Journal, 310 (2017) 41-62.^

[98] J. Deng, C. Ya, Y. Ge, Y. Cheng, Y. Chen, M. Xu, H. Wang, Activation of peroxymonosulfate by metal (Fe, Mn, Cu and Ni) doping ordered mesoporous Co 3 O 4 for the degradation of enrofloxacin, RSC advances, 8 (2018) 2338-2349.^

[99] M. Marković, S. Marinović, T. Mudrinić, M. Ajduković, N. Jović-Jovičić, Z. Mojović, J. Orlić, A. Milutinović-Nikolić, P. Banković, Co (II) impregnated Al (III)-pillared montmorillonite–Synthesis, characterization and catalytic properties in Oxone® activation for dye degradation, Applied Clay Science, 182 (2019) 105276.^

[100] N.T. Dung, T.V. Thu, T. Van Nguyen, B.M. Thuy, M. Hatsukano, K. Higashimine, S. Maenosono, Z. Zhong, Catalytic activation of peroxymonosulfate with manganese cobaltite nanoparticles for the degradation of organic dyes, RSC advances, 10 (2020) 3775-3788.^

[101] D. Xia, R. Yin, J. Sun, T. An, G. Li, W. Wang, H. Zhao, P.K. Wong, Natural magnetic pyrrhotite as a high-efficient persulfate activator for micropollutants degradation: radicals identification and toxicity evaluation, Journal of Hazardous Materials, 340 (2017) 435-444.^

[102] J. Rodríguez-Chueca, S.I. Moreira, M.S. Lucas, J.R. Fernandes, P.B. Tavares, A. Sampaio, J.A. Peres, Disinfection of simulated and real winery wastewater using sulphate radicals: Peroxymonosulphate/transition metal/UV-A LED oxidation, Journal of Cleaner Production, 149 (2017) 805-817.^

[103] K.-Y.A. Lin, J.-T. Lin, X.-Y. Lu, C. Hung, Y.-F. Lin, Electrospun magnetic cobalt-embedded carbon nanofiber as a heterogeneous catalyst for activation of oxone for

degradation of Amaranth dye, Journal of colloid and interface science, 505 (2017) 728-735.^

[104] K.-Y.A. Lin, W.-C. Tong, Y. Du, Cobalt-embedded carbon nanofiber derived from a coordination polymer as a highly efficient heterogeneous catalyst for activating oxone in water, Chemosphere, 195 (2018) 272-281.^

[105] G.P. Anipsitakis, E. Stathatos, D.D. Dionysiou, Heterogeneous activation of oxone using Co3O4, The Journal of Physical Chemistry B, 109 (2005) 13052-13055.^

[106] E. Saputra, S. Muhammad, H. Sun, A. Patel, P. Shukla, Z. Zhu, S. Wang, α-MnO2 activation of peroxymonosulfate for catalytic phenol degradation in aqueous solutions, Catalysis Communications, 26 (2012) 144-148.^

[107] J. Deng, Y. Ge, C. Tan, H. Wang, Q. Li, S. Zhou, K. Zhang, Degradation of ciprofloxacin using α-MnO2 activated peroxymonosulfate process: effect of water constituents, degradation intermediates and toxicity evaluation, Chemical Engineering Journal, 330 (2017) 1390-1400.^

[108] M. Safdar, T.D. Minh, N. Kinnunen, J. Jänis, Manganese oxide based catalytic micromotors: effect of polymorphism on motion, ACS Applied Materials & Interfaces, 8 (2016) 32624-32629.^

[109] J. Yu, T. Zeng, H. Wang, H. Zhang, Y. Sun, L. Chen, S. Song, L. Li, H. Shi, Oxygen-defective MnO2− x rattle-type microspheres mediated singlet oxygen oxidation of organics by peroxymonosulfate activation, Chemical Engineering Journal, 394 (2020) 124458.^

[110] E. Saputra, S. Muhammad, H. Sun, H.-M. Ang, M.O. Tadé, S. Wang, A comparative study of spinel structured Mn3O4, Co3O4 and Fe3O4 nanoparticles in catalytic oxidation of phenolic contaminants in aqueous solutions, Journal of colloid and interface science, 407 (2013) 467-473.^

[111] E. Saputra, S. Muhammad, H. Sun, H.-M. Ang, M.O. Tadé, S. Wang, Manganese oxides at different oxidation states for heterogeneous activation of peroxymonosulfate for phenol degradation in aqueous solutions, Applied Catalysis B: Environmental, 142 (2013) 729-735.^

[112] S.L. Suib, Structure, porosity, and redox in porous manganese oxide octahedral layer and molecular sieve materials, Journal of Materials Chemistry, 18 (2008) 1623-1631.^

[113] W. Wei, X. Cui, W. Chen, D.G. Ivey, Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes, Chemical society reviews, 40 (2011) 1697-1721.^

[114] Y. Guo, H. Guo, Y. Wang, L. Liu, W. Chen, Designed hierarchical MnO 2 microspheres assembled from nanofilms for removal of heavy metal ions, RSC Advances, 4 (2014) 14048-14054.^

[115] S. Ching, I.J. Richter, K.A. Tutunjian, D.A. Kriz, Y. Kovic, Synthesis of highly monodisperse porous manganese oxide spheres using a butyric acid microemulsion, Chemical Communications, 51 (2015) 1961-1964.^

[116] Q. Liu, X. Duan, H. Sun, Y. Wang, M.O. Tade, S. Wang, Size-tailored porous spheres of manganese oxides for catalytic oxidation via peroxymonosulfate activation, The Journal of Physical Chemistry C, 120 (2016) 16871-16878.^

[117] Y. Wang, H. Sun, H.M. Ang, M.O. Tadé, S. Wang, 3D-hierarchically structured MnO2 for catalytic oxidation of phenol solutions by activation of peroxymonosulfate: structure dependence and mechanism, Applied Catalysis B: Environmental, 164 (2015) 159-167.^

[118] R. Chen, J. Yu, W. Xiao, Hierarchically porous MnO 2 microspheres with enhanced adsorption performance, Journal of Materials Chemistry A, 1 (2013) 11682-11690.^

[119] Z.-G. Zhou, H.-M. Du, Z. Dai, Y. Mu, L.-L. Tong, Q.-J. Xing, S.-S. Liu, Z. Ao, J.-P. Zou, Degradation of organic pollutants by peroxymonosulfate activated by MnO2 with different crystalline structures: Catalytic performances and mechanisms, Chemical Engineering Journal, 374 (2019) 170-180.^

[120] J. Huang, Y. Dai, K. Singewald, C.-C. Liu, S. Saxena, H. Zhang, Effects of MnO2 of different structures on activation of peroxymonosulfate for bisphenol A degradation under acidic conditions, Chemical Engineering Journal, 370 (2019) 906-915.^

[121] M.J. Ansari, M.M. Kadhim, B.A. Hussein, H.A. Lafta, E. Kianfar, Synthesis and stability of magnetic nanoparticles, BioNanoScience, 12 (2022) 627-638.^

[122] A.H. Lu, E.e.L. Salabas, F. Schüth, Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application, Angewandte Chemie International Edition, 46 (2007) 1222-1244.^

[123] H.-V. Tran, N.M. Ngo, R. Medhi, P. Srinoi, T. Liu, S. Rittikulsittichai, T.R. Lee, Multifunctional iron oxide magnetic nanoparticles for biomedical applications: A review, Materials, 15 (2022) 503.^

[124] E. Alphandéry, Light-Interacting iron-based nanomaterials for localized cancer detection and treatment, Acta Biomaterialia, 124 (2021) 50-71.^

[125] N. Lee, D. Yoo, D. Ling, M.H. Cho, T. Hyeon, J. Cheon, Iron oxide based nanoparticles for multimodal imaging and magnetoresponsive therapy, Chemical reviews, 115 (2015) 10637-10689.^

[126] C. Martinez-Boubeta, K. Simeonidis, Magnetic nanoparticles for water purification, Nanoscale materials in water purification, (2019) 521-552.^

[127] S. Nizamuddin, M. Siddiqui, N. Mubarak, H.A. Baloch, E. Abdullah, S.A. Mazari, G. Griffin, M. Srinivasan, A. Tanksale, Iron oxide nanomaterials for the removal of heavy metals and dyes from wastewater, Nanoscale materials in water purification, (2019) 447-472.^

[128] M.A. Maksoud, A.M. Elgarahy, C. Farrell, H. Ala'a, D.W. Rooney, A.I. Osman, Insight on water remediation application using magnetic nanomaterials and biosorbents, Coordination Chemistry Reviews, 403 (2020) 213096.^

[129] Y.-w. Jun, J.-w. Seo, J. Cheon, Nanoscaling laws of magnetic nanoparticles and their applicabilities in biomedical sciences, Accounts of chemical research, 41 (2008) 179-189.^

[130] Z. Jin, M. Xiao, Z. Bao, P. Wang, J. Wang, A general approach to mesoporous metal oxide microspheres loaded with noble metal nanoparticles, Angewandte Chemie, 124 (2012) 6512-6516.^

[131] G. Chen, X. Zhang, Y. Gao, G. Zhu, Q. Cheng, X. Cheng, Novel magnetic MnO2/MnFe2O4 nanocomposite as a heterogeneous catalyst for activation of

peroxymonosulfate (PMS) toward oxidation of organic pollutants, Separation and Purification Technology, 213 (2019) 456-464.^

[132] J. Du, J. Bao, Y. Liu, S.H. Kim, D.D. Dionysiou, Facile preparation of porous Mn/Fe3O4 cubes as peroxymonosulfate activating catalyst for effective bisphenol A degradation, Chemical Engineering Journal, 376 (2019) 119193.^

[133] J. Li, R. Guo, Q. Ma, L.-c. Nengzi, X. Cheng, Efficient removal of organic contaminant via activation of potassium persulfate by γ-Fe2O3/α-MnO2 nanocomposite, Separation and Purification Technology, 227 (2019) 115669.^

[134] Y. Qiu, Q. Zhang, Z. Wang, B. Gao, Z. Fan, M. Li, H. Hao, X. Wei, M. Zhong, Degradation of anthraquinone dye reactive blue 19 using persulfate activated with Fe/Mn modified biochar: Radical/non-radical mechanisms and fixed-bed reactor study, Science of The Total Environment, 758 (2021) 143584.^

[135] Y. Yao, J. Qin, Y. Cai, F. Wei, F. Lu, S. Wang, Facile synthesis of magnetic ZnFe 2 O 4–reduced graphene oxide hybrid and its photo-Fenton-like behavior under visible iradiation, Environmental Science and Pollution Research, 21 (2014) 7296-7306.^

[136] P. Duan, T. Ma, Y. Yue, Y. Li, X. Zhang, Y. Shang, B. Gao, Q. Zhang, Q. Yue, X. Xu, Fe/Mn nanoparticles encapsulated in nitrogen-doped carbon nanotubes as a peroxymonosulfate activator for acetamiprid degradation, Environmental Science: Nano, 6 (2019) 1799-1811.^

[137] Y. Liu, N. Zhang, C. Yu, L. Jiao, J. Chen, MnFe2O4@ C nanofibers as high-performance anode for sodium-ion batteries, Nano Letters, 16 (2016) 3321-3328.^

[138] K. Zhu, Q. Bin, Y. Shen, J. Huang, D. He, W. Chen, In-situ formed N-doped bamboo-like carbon nanotubes encapsulated with Fe nanoparticles supported by biochar as highly efficient catalyst for activation of persulfate (PS) toward degradation of organic pollutants, Chemical Engineering Journal, 402 (2020) 126090.^

[139] R.B. Tosun, Ç. Kip, A. Tuncel, Polymeric template assisted synthesis of monodisperse-porous manganese oxide microspheres: a new nanozyme with oxidase-like activity allowing biomolecule determination via bimodal sensing, New Journal of Chemistry, 43 (2019) 18505-18516.^

[140] F. Ji, C. Li, X. Wei, J. Yu, Efficient performance of porous Fe2O3 in heterogeneous activation of peroxymonosulfate for decolorization of Rhodamine B, Chemical engineering journal, 231 (2013) 434-440.^

[141] C. Huang, Y. Wang, M. Gong, W. Wang, Y. Mu, Z.-H. Hu, α-MnO2/Palygorskite composite as an effective catalyst for heterogeneous activation of peroxymonosulfate (PMS) for the degradation of Rhodamine B, Separation and Purification Technology, 230 (2020) 115877.^

[142] X. Tian, L. Xiao, FeOx/MnOy modified oxidized carbon nanotubes as peroxymonosulfate activator for organic pollutants degradation, Journal of Colloid and Interface Science, 580 (2020) 803-813.^

[143] L. Hu, G. Deng, W. Lu, Y. Lu, Y. Zhang, Peroxymonosulfate activation by Mn3O4/metal-organic framework for degradation of refractory aqueous organic pollutant rhodamine B, Chinese Journal of Catalysis, 38 (2017) 1360-1372.^

[144] C. Liu, D. Pan, X. Tang, M. Hou, Q. Zhou, J. Zhou, Degradation of rhodamine B by the α-MnO2/peroxymonosulfate system, Water, Air, & Soil Pollution, 227 (2016) 1-10.^

[145] X. Shi, P. Hong, H. Huang, D. Yang, K. Zhang, J. He, Y. Li, Z. Wu, C. Xie, J. Liu, Enhanced peroxymonosulfate activation by hierarchical porous Fe3O4/Co3S4 nanosheets for efficient elimination of rhodamine B: Mechanisms, degradation pathways and toxicological analysis, Journal of Colloid and Interface Science, 610 (2022) 751-765.^

[146] L. Zhao, D. Yang, L. Ma, X. Feng, H. Ding, An efficient heterogeneous catalyst of FeCo2O4/g-C3N4 composite for catalytic peroxymonosulfate oxidation of organic pollutants under visible light, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 610 (2021) 125725.^

[147] Y. Liu, X. Tian, W. Xiong, G. Nie, L. Xiao, Prussian blue analogs derived nanostructured Mn/Fe bimetallic carbon materials for organic pollutants degradation via peroxymonosulfate activation, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 657 (2023) 130592.^

[148] Q. Shi, S. Pu, X. Yang, P. Wang, B. Tang, B. Lai, Enhanced heterogeneous activation of peroxymonosulfate by boosting internal electron transfer in a bimetallic Fe3O4-MnO2 nanocomposite, Chinese Chemical Letters, 33 (2022) 2129-2133.^

[149] L. Hou, X. Li, Q. Yang, F. Chen, S. Wang, Y. Ma, Y. Wu, X. Zhu, X. Huang, D. Wang, Heterogeneous activation of peroxymonosulfate using Mn-Fe layered double hydroxide: Performance and mechanism for organic pollutant degradation, Science of the Total Environment, 663 (2019) 453-464.^

[150] Y. Su, Y. Long, S. Zhao, P. Wang, F. Xie, J. Huang, B. Han, Z. Zhang, B.-P. Zhang, Reduced Fe, Mn-based catalyst with dual reaction sites for rapid decolorization treatment via Fenton-like reactions, Applied Surface Science, 616 (2023) 156522.^