

T.C.
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI



DOĞAL KİL KATALİZÖRLÜĞÜNDE FENTON PROSESİ İLE
BOYAR MADDE GİDERİMİ

ELİFNUR AKBAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DR. ÖĞR. ÜYESİ NEJDET DEĞERMENCİ

TEMMUZ - 2022

KASTAMONU

TEZ ONAYI

ELİFNUR AKBAŞ tarafından hazırlanan “**DOĞAL KİL KATALİZÖRLÜĞÜNDE FENTON PROSESİ İLE BOYAR MADDE GİDERİMİ**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı **04.07.2022** tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman	Dr. Öğr. Üyesi Nejdett DEĞERMENCİ Kastamonu Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Dr. Öğr. Üyesi Gökçe Didar DEĞERMENCİ Kastamonu Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Dr. Öğr. Üyesi İbrahim CENGİZ Bayburt Üniversitesi	

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. İzzet ŞENER

.....

TAAHHÜTNAME

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu; ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını, bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini bildirir ve taahhüt ederim.

Elifnur AKBAŞ

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DOĞAL KİL KATALİZÖRLÜĞÜNDE FENTON PROSESİ İLE BOYAR MADDE GİDERİMİ

ELİFNUR AKBAŞ

KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

DANIŞMAN:DR. ÖĞR. ÜYESİ NEJDET DEĞERMENCİ

Bu çalışmada Reaktif Kırmızı 218 (RK218) ve Reaktif Sarı 95 (RS95) boyaalarının sulu çözeltilerden Fenton prosesi ile giderilmesi amacıyla katalizör olarak doğal kil kullanımı araştırılmıştır. Doğal kilin karakterizasyonu için X-ışını floresan (XRF), Brunauer-Emmett-Teller (BET), termogravimetrik analiz (TGA) ve Fourier-Transform Kızılötesi Spektroskopi (FTIR) analiz teknikleri kullanılmıştır. Doğal kil kullanılarak yapılan adsorpsiyon deneylerinde pH 3 değerinde RK218'in %9 ve RS95'in %42 giderimi sağlanmıştır. Fenton prosesinde boyar madde giderimine etki eden parametrelerden başlangıç çözelti pH değeri, kullanılan kil miktarı, H₂O₂ dozajı, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, sıcaklık ve doğal kilin (katalizörün) tekrar kullanılabilirliğinin etkileri ve bu parametrelerin seviyeleri araştırılmıştır. Deneyler sonucunda optimum pH'ın yaklaşık 3 ve katalizör miktarının 2,25 g olduğu gözlenmiştir. Katalizörün yeniden kullanılabilirliğinin test edildiği deneylerde doğal kil üç döngüde kullanılmış ve her kullanımda giderim hızlarının azaldığı tespit edilmiştir. Sonuçlar, katalizör olarak kullanılan doğal kilin RK218 ve RS95'in Fenton prosesi ile gideriminde kullanılabileceğini göstermiştir.

ANAHTAR KELİMELEER: Doğal Kil, Fenton Prosesi, Boyar Madde, Renk Giderimi, Reaktif Kırmızı 218, Reaktif Sarı 95

Temmuz 2022, 65 Sayfa

ABSTRACT

MSC THESIS

DYESTUFF REMOVAL WITH FENTON PROCESS USING NATURAL CLAY AS CATALYST

ELİFNUR AKBAŞ

**KASTAMONU UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING**

SUPERVISOR:ASST. PROF. DR. NEJDET DEĞERMENCİ

In this study, the use of natural clay as a catalyst was investigated for the removal of Reactive Red 218 (RR218) and Reactive Yellow 95 (RY95) dyes from aqueous solutions by Fenton process. X-ray fluorescence (XRF), Brunauer-Emmett-Teller (BET), thermogravimetric analysis (TGA) and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analysis techniques were used for the characterization of natural clay. In the adsorption experiments using natural clay, 9% of RR218 and 42% of RY95 were removed at pH 3 value. In the heterogeneous Fenton process, the initial solution pH value, the amount of clay used, the dosage of H₂O₂, the initial dyestuff concentration, the temperature and the effects of the reusability of the natural clay (catalyst) and the levels of these parameters were investigated. As a result of the experiments, it was observed that the optimum pH was about 3 and the amount of catalyst was 2.25 g. In the experiments where the reusability of the catalyst was tested, natural clay was used in three cycles and it was determined that the removal rates decreased with each use. The results showed that the natural clay used as a catalyst can be used for the removal of RR128 and RY95 by the Fenton process.

KEYWORDS: Natural Clay, Fenton Process, Dyestuff, Decolorization, Reactive Red 218, Reactive Yellow 95

July 2022, 62 Page

TEŞEKKÜR

Lisans ve Yüksek Lisans eğitimim süresince bana desteği ve deneyimleriyle her konuda yardımcı olan değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Nejdet DEĞERMENCİ ile bu yolda desteğini esirgemeyen hocam Dr. Öğr. Üyesi Gökçe Didar DEĞERMENCİ'ye teşekkür ederim.

Yüksek Lisans çalışmam için bana her zaman destek veren Kastamonu Mahalli İdareler Birliği kurum müdürüm Sayın Adnan TOT'a ve laboratuvar çalışmalarımda manevi olarak yanımda olan arkadaşım Burcu KULAOĞLU'na teşekkür ederim.

Son olarak hayatım boyunca maddi ve manevi destekleriyle her koşulda yanımda olan annem Behiye AKBAŞ'a ve babam Mustafa AKBAŞ'a teşekkür ederim.

Elifnur AKBAŞ

Kastamonu, 2022

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
TEZ ONAYI	ii
TAAHHÜTNAME	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
TABLolar DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL KAVRAMLAR.....	3
2.1 Tekstil Endüstrisi.....	3
2.1.1 Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Karakteristiği	3
2.1.2 Tekstil Endüstrisi Üretim Proses ve İşlemleri	5
2.1.3 Tekstil Endüstrisinde Boyar Maddeler	8
2.1.3.1 Reaktif boyar maddeler	12
2.1.3.2 Direkt boyar maddeler.....	13
2.1.3.3 Bazik boyar maddeler	14
2.1.3.4 Dispers boyar maddeler.....	14
2.1.3.5 Asit boyar maddeler	15
2.1.3.6 Mordan boyar maddeler	15
2.1.4 Boyar Maddenin Çevreye Etkileri	16
2.1.5 Tekstil Endüstrisi Atıksularında Kirletici Etkenler	17
2.1.6 Tekstil Atıksularının Arıtım Teknolojileri.....	17
2.1.6.1 Fiziksel arıtım yöntemleri	18
2.1.6.2 Kimyasal arıtım yöntemleri.....	19
2.1.6.3 Biyolojik arıtım yöntemleri.....	19
2.1.7 Farklı Boyalar İçin İleri Oksidasyon Proseslerinin Bozunma Mekanizması.....	20
2.1.7.1 Azo Boyaların Bozulması	21
2.2 Fenton Oksidasyon Prosesi	21
2.2.1 Heterojen Fenton Katalizörler	25
2.2.2 Heterojen Fenton Prosesini Etkileyen İşletme Parametreleri	27
2.2.2.1 Çözelti pH'ının etkisi	27
2.2.2.2 H ₂ O ₂ konsantrasyonunun etkisi	28
2.2.2.3 Kirletici konsantrasyonunun etkisi.....	28
2.2.2.4 Sıcaklığın etkisi.....	28
2.2.2.5 Katalizör türü ve miktarı	29
2.2.2.6 Katalizörün sızması	29
2.2.2.7 Katalizörün kararlılığı	29
2.2.3 Heterojen Fenton Benzeri Katalizörler	30
2.3 Killerin Sınıflandırması	31
3. MATERYAL VE METOD	36
3.1 Kullanılan Kimyasallar Maddeler	36

3.2	Sentetik Atık Su.....	36
3.3	Deneysel Prosedür	37
3.4	Kalibrasyon eğrisinin hazırlanması	37
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI	39
4.1	Doğal Kilin Karakterizasyon Çalışmaları	39
4.1.1	XRF Analizi	39
4.1.2	FT-IR Analizi.....	39
4.1.3	TGA Analizi	40
4.1.4	BET Analizi	41
4.2	Heterojen Fenton Oksidasyon Prosesi ile Boyar Madde Giderim Çalışmaları	42
4.2.1	pH'ın Boyar Madde Giderimine Etkisi.....	42
4.2.2	Kil Miktarının Boyar Madde Giderimine Etkisi.....	44
4.2.3	H ₂ O ₂ Dozajının Boyar Madde Giderimine Etkisi.....	46
4.2.4	Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi	48
4.2.5	Sıcaklığın Boyar Madde Gideriminde Etkisi.....	49
4.2.6	Tekrar Kullanılabilirlik Deneyleri	51
5.	SONUÇLAR.....	53
	KAYNAKLAR	55
	ÖZGEÇMİŞ.....	65

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Tekstil endüstrisinin tipik süreci.....	6
Şekil 2.2 Tekstil endüstrisinde kullanılan çeşitli boyalar	9
Şekil 2.3 Boya deşarjının varlığından sorumlu endüstriler	16
Şekil 2.4 Tekstil atık sularından renk giderme teknolojisi	18
Şekil 2.5 Fenton proseslerinin sınıflandırılması.....	24
Şekil 2.6 Fenton prosesinin homojen ve heterojen şeması	26
Şekil 2.7 Heterojen Fenton katalizörlerinin sınıflandırılması	27
Şekil 3.1 Reaktif Kırmızı 218'in kimyasal yapısı	36
Şekil 3.2 Reaktif Sarı 95'in kimyasal yapısı	36
Şekil 3.3 Deneysel sistem	37
Şekil 3.4 RK218 kalibrasyon eğrisi	38
Şekil 3.5 RS95 kalibrasyon eğrisi	38
Şekil 4.1 Doğal kilin FT-IR spektrumu.....	40
Şekil 4.2 Doğal kilin termal analiz eğrisi.....	41
Şekil 4.3 Azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi	42
Şekil 4.4 Farklı pH değerlerinde adsorpsiyon ile boyar madde giderimi	43
Şekil 4.5 Reaktif Kırmızı 218 giderimine pH'ın etkisi	44
Şekil 4.6 Reaktif Sarı 95 giderimine pH'ın etkisi	44
Şekil 4.7 Reaktif Kırmızı 218 giderimine kil miktarının etkisi	45
Şekil 4.8 Reaktif Sarı 95 giderimine kil miktarının etkisi	46
Şekil 4.9 Reaktif Kırmızı 218 giderimine H ₂ O ₂ dozajının etkisi	47
Şekil 4.10 Reaktif Sarı 95 giderimine H ₂ O ₂ dozajının etkisi	48
Şekil 4.11 Reaktif Kırmızı 218 giderimine başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi	49
Şekil 4.12 Reaktif Sarı 95 giderimine başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi	49
Şekil 4.13 Reaktif Kırmızı 218 giderimine sıcaklığın etkisi.....	50
Şekil 4.14 Reaktif Sarı 95 giderimine sıcaklığın etkisi	51
Şekil 4.15 Doğal kilin tekrar kullanılabilirlik deneyleri sonucunda elde edilen RK218 giderimleri	52
Şekil 4.16 Doğal kilin tekrar kullanılabilirlik deneyleri sonucunda elde edilen RS95 giderimleri	52

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1 Tekstil yaşı işleminin tüm aşamasında üretilen kirleticilerin sıralaması ve atık su özellikleri	8
Tablo 2.2 Boya türlerinin tanımı	10
Tablo 2.3 Kromofor gruplarının bazı formülleri	11
Tablo 2.4 Fenton prosesinde kirletici bozunma reaksiyonları	22
Tablo 2.5 Fenton prosesinin avantaj ve dezavantajları	24
Tablo 2.6 Fenton proseslerinin avantajları	25
Tablo 2.7 Kıl grupları	32

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

mg	: Miligram
L	: Litre
%	: Yüzde oranı
°C	: Santigrat derece
nm	: Nanometre

Kısaltmalar

BOİ	: Biyolojik oksijen ihtiyacı
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometresi
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
RK218	: Reaktif Kırmızı 218
RS95	: Reaktif Sarı 95
TÇM	: Toplam çözünmüş madde
TGA	: Termogravimetrik analiz
TKM	: Toplam katı madde
XRF	: X ışını floresansı
WHO	: Dünya sağlık örgütü
AOP	: İleri Arıtma Prosesi
EC	: İletkenlik
MM	: Metilen Mavisi

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun zamanla artması ile insanlar da yaşamlarını sürdürebilmek için endüstriyi geliştirmişlerdir. Artan sanayileşme sonucu ekosistem hızla kirletilmiş ve buna paralel küresel ısınmadan kaynaklı iklim değişiklikleri meydana gelmiştir. Bu kirlilik özellikle 20.yüzyılda nüfusun artması ile paralel olarak artarak, doğal kaynakları çok fazla kirletmiş ve çevreye büyük zarar açmıştır. Çevre kirliliği dünyadaki bütün canlıların yaşamsal faaliyetlerine ve sağlığına etki eden en önemli sorunlardan biridir. Çevre kirliliği özellikle su, hava, toprak, görüntü ve gürültü kirliliği kaynaklıdır (Yıldırım, 2017). Ülkemizde çevre kirliliğine sebep olan başlıca sektör alanları, termik santraller, tekstil, kağıt, mezbaha, boya, konserve, demir-çelik, deri, petrol rafineri, şeker, süt, fermentasyon, bor, çimento ve çeşitli maden işletmeleridir (Elkoca, 2011). Bu sektörlerin sebep olduğu kirliliğin büyük kısmını su kirliliği oluşturmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) su kirliliğine neden olan faktörleri pestisitler, yağlar ve benzeri maddeler, endüstriyel atıklar, hastalık yapıcı canlılar, virüsler ve bakteriler, organik madde kaynaklı kirlilik, sentetik deterjanlar, anorganik tuzlar, yapay organik kimyasal maddeler, doğal veya yapay tarımsal gübreler, radyoaktivite ve atık ısı olarak sıralanmıştır (Uysal, 2010). Genellikle su kirliliği, su kaynaklarında pH parametresini değiştiren ve kimyasal oksijen ihtiyacını (KOİ) yükselten inorganik ve organik bileşikler üreten evsel faaliyetler sonucu oluşan atık sular, endüstriyel atık sular ve tarımsal proseslerden kaynaklı atık sularla ilgilidir ve bazıları çok zehirli olan kimyasal türlerdir (Paredes vd., 2021).

Dünyanın %70'ini kaplayan su, vücudumuzun önemli bir kısmını oluşturur. Modern yaşamda su kalitesi evsel kullanımlar, içme suyu (insan tüketimi) ve tarımsal üretim için önemlidir (Paredes vd., 2021). Yeryüzündeki suyun %0,3'ü kullanılabilir ve içilebilir su kaynağıdır. Su kütesinin toplam %97,5'i iç denizlerde ve okyanuslarda bulunur ancak yüksek tuz ihtivasi nedeniyle tarımsal sulamaya, içme suyu olarak ve endüstriyel kullanım için uygun değildir. Dünyadaki su içeriğinin ancak %2,5 kadarı tatlı sudur. Tatlı suyun yaklaşık %87'si kullanıma uygun bulunmayan buzullarda, yeraltı su kaynaklarında veya atmosferde bulunur. Tatlı su kaynakları ülkemizde ihtiyaca göre sınırlı ölçüdedir. Kullanılabilir su potansiyeli Türkiye'de 112 milyar

metreküptür ve bu miktarın, %11'i sanayide, %74'ü tarımsal sulamada ve %15'i içme suyu ve diğer kullanımlarda tüketilmektedir (Ayar, 2009).

Bazı işletmelerden kaynaklanan inorganik ve organik madde içerikli atık sular baraj, akarsu ve göl gibi yüzey sularını kirleterek yer altındaki kullanılabilir su rezervlerimize de zarar vermektedir. Atık sularda bulunan boyar maddeler renk değişimleri meydana getirerek canlılara ve çevreye zarar vermektedir. Boyar madde içeren bu tip atık suların canlı organizma ile teması olduğunda mutasyon, cilt hastalıkları veya kanser gibi çeşitli rahatsızlıklara sebep olabilir. Aynı zamanda atık sularda bulunan boyar maddeler ortamda bulunan ışık geçirgenliğinin azalmasına sebep olarak bitkilerin fotosentezini engeller ve oksijen üretimini azaltır (Yıldırım, 2017). Bu nedenle insan hayatı için temel bir bileşen olan suyun kalitesini kirleticilerden korumak için sürdürülebilir stratejilerin geliştirilmesi dikkate alınması gereken ilk hedef olmalıdır (Rizzi vd., 2020). Su kaynaklarının çeşitli antropojenik faaliyetlerde çok fazla kullanımı, dünyanın acil çevresel sorunlarından biri olarak ortaya çıkmakta ve çözümü ağırlıklı olarak, tarım, nakliye, inşaat ve sanayi gibi farklı sektörlerden kaynaklı atık suların arıtılmasında yatmaktadır (Es-sahbany vd., 2018). Alıcı ortama deşarjlardan önce bu atık suların yönetmeliklerde belirtilen sınır değerlerinin altına düşürülmesi gerekmektedir (Elkoca, 2011). Bu atık suların arıtmaları oldukça zor olan boyar madde içermelerinden dolayı kolay uygulanabilen ve düşük maliyetli arıtım prosesleri hakkında insanlar sürekli araştırmalar yapmaktadır (Kutlu, 2021).

Heterojen Fenton reaksiyonu yüksek kimyasal girdisi, katalizör kaybı ve büyük miktarda çamur oluşumu gibi homojen Fenton reaksiyonu ile ilişkili işletme parametreleri ve ekonomik kısıtlamaların üstesinden gelmek için başarıyla kullanılabilir. Bu çalışmada tekstil sanayisinde kullanılan boyar maddelerden Reaktif Kırmızı 218 (RK218) ve Reaktif Sarı 95 (RS95)'in heterojen Fenton oksidasyonu ile gideriminde doğal kilin kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu kapsamda Fenton prosesine etki eden parametrelerden çözelti pH'ı, kil miktarı, hidrojen peroksit miktarı, boyar madde konsantrasyonu ve sıcaklığın boyar madde giderimine olan etkii araştırılmıştır.

2. KURAMSAL KAVRAMLAR

2.1 Tekstil Endüstrisi

Tüketici taleplerinin arttığı tekstil alanıyla paralel olarak endüstriyel alanda birçok gelişme meydana gelmiş ve üretim hızı artmıştır. Bu da üretimde kullanılmak üzere üretilen doğal boyar maddeler yerine sentetik boyar maddelerin kullanılmasına neden olmuştur (Kutlu, 2021). Tekstil endüstrisi atık suyunun içeriğinde bulunan çok az yoğunluktaki boyarmaddeler bile önemli kirletici maddelerdir (Elkoca, 2011). Boyarmadde içeriği açısından oldukça zengin olan tekstil endüstrisi atık sularının gerekli arıtma süreçleri uygulanmadan alıcı ortama deşarjı su kirliliğinin ana sebeplerinden bir tanesidir (Uysal, 2010). Tekstil endüstrisinden kaynaklı boyarmadde ve boyarmadde üretim atık suları canlılar üzerinde kanserojen ve zehirli etki gösterebilir. Suda bulunmaları ayrıca, görünüm açısından hoş olmamakla birlikte ışık geçirgenliğini engellediğinden suda bulunan bitkilerin foto sentetik aktivitelerini büyük ölçüde etkilemektedir (Elkoca, 2011). Tekstil endüstrisi atık suları, genel olarak kimyasal oksijen ihtiyacı, biyolojik oksijen ihtiyacı, askıda katı madde, çözünmüş tuz, pH düzeyleri yüksek olan çeşitli organik madde, ağır metal, bulanıklık ve renk içeren birinci derece arıtma ihtiyacı olan atık sulardır. Bu suların arıtılması için kimyasal, fiziksel ve biyolojik hususlara dayanan birçok metot geliştirilmiştir. Bu konuda; klorlama, adsorpsiyon, ultrafiltrasyon, elektrokimyasal arıtım, membran prosesler, ters ozmos, biyolojik arıtım, aerobik-anaerobik parçalanma, koagülasyon, oksidasyon ve flokülasyon gibi birçok yöntem kullanılmaktadır (Uysal, 2010).

2.1.1 Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Karakteristiği

Tekstil atık suyu,

- Atık suda yüksek ölçüde boya kalmasından ötürü meydana gelen yoğun renk,
- Boyama süreci sırasında oluşması beklenen reaksiyonların yüksek sıcaklık ile gerçekleşebilmesinden kaynaklı oluşan yüksek sıcaklık,
- Boyanın içeriğinde veya kendisinden kaynaklı olan molekül ağırlığı fazla sentetik malzemelerden kaynaklı kimyasal oksijen ihtiyacının fazlalığı,

- Boyama süreçlerinde kullanılan maddelerin genelinde tuz karakterini ihtiva etmesinden ötürü yüksek elektriksel iletkenlik değerleri,
- Boya içeriğinde bazı hususlarda meydana gelen ağır metal, klorlanmış ağartma maddeleri, kükürt ve halojen kaynaklı yüksek adsorplanmış oksiholojenür değeri,
- Yüksek sülfid, ağır metal derişimleri ve proseslerde kullanılan sert suların yumuşatılması için eklenen fosfatlardan kaynaklı yüksek fosfat değeri gibi özellikler ile karakterize edilir (Kutlu, 2021).

Renk, tekstil atıksularında en büyük sorunlardan biridir. Özellikle boyama veya baskı işlemleri kaynaklı olan tekstil endüstri atık suları hoş olmayan bir renge sahiptir. İnsanların suyun kalitesini algılamaları ile su rengi, doğrudan ilgilidir. İnsanlar, rengi açık değilse belirli bir nehrin kirli olduğunu kolayca algırlar (West vd., 2016; Ismail ve Sakai, 2021). Tekstil atıksuları, sudaki kirletici içeriği nispeten küçük olmasına rağmen, genellikle istenmeyen bir renge sahiptir. Renk içeren su, ışığın geçirgenliği azaltır ve bu nedenle çok renkli su kütlesi sudaki yaşamı olumsuz etkileyerek ekosistemin uzun süreçte bozulmasına sebep olmaktadır (Durgut, 2020).

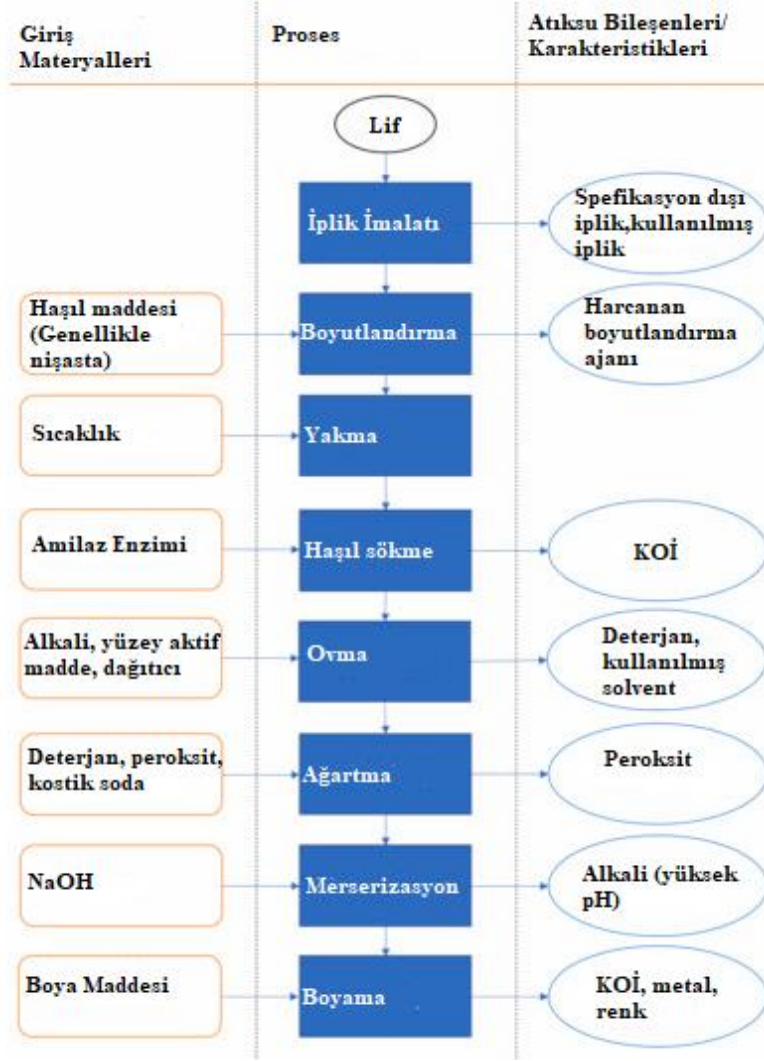
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) olarak ölçülen renk ve kirletici bileşiklerin karmaşık bir ilişkisi vardır. Renklendirme ajanı çok fazla organik madde içerdiğinden, rengin bozulması ile atık suyun KOİ içeriği de azalır (Ghaly vd., 2014). Bununla birlikte, KOİ içeriğinin azaltılması, özellikle sadece boya maddelerini tamamen uzaklaştırmayan biyolojik bir aerobik işlemi içeriyorsa, kesin olarak rengin bozulması demek değildir (Joshi vd., 2004). Birçok araştırma, boyaların bozunabilirliğinin yapılarına ve türüne bağlı olduğunu açıklamıştır. Dolayısıyla, bozunabilirliğe etki eden boya tipi ve yapısının nasıl olduğuna dair açıklama hala çok azdır ve genellikle sadece tek bir boya tipini kapsar (Ismail ve Sakai, 2021).

pH, hidrojen iyonlarının aktivitesinin, bir referans elektrot ve cam elektrot (standart algılama elektrodu) kullanılarak potansiyometre ile ölçümüdür. Kısaca, asit-baz dengesinin ölçümüdür. pH doğal suda, karbonat (CO_3), bikarbonat (HCO_3) ve karbondioksit (CO_2) denge sistemi ile kontrol edilir (Durgut, 2020).

İletkenlik: İletkenlik (EC), bir elektrik akımı taşıma yeteneği olan sulu bir çözeltinin sayısal ifadesidir. Bu da, iyonların varlığına, hareketliliğine, değerliliğine, toplam konsantrasyonlarına ve bağlı konsantrasyonu ile ölçüm sıcaklığına bağlıdır. Sulu çözeltilerde iletkenlik, nitrat, klorür, fosfat ve sülfat anyonları (negatif yüklü iyonlar) veya magnezyum, sodyum, demir, alüminyum ve kalsiyum katyonları (pozitif yüklü iyonlar) gibi inorganik çözünmüş katı maddelerin varlığından etkilenirler. Aynı zamanda suyun iletkenliği tuzluluk ölçüsüdür. Fenol, yağ, şeker ve alkol gibi organik olan bileşikler elektriği çok iyi iletmezler bu yüzden su içerisindeyken iletkenlikleri düşüktür (Durgut, 2020).

2.1.2 Tekstil Endüstrisi Üretim Proses ve İşlemleri

Tekstil boyalarının kimyasal özellikleri değişmekte olup, malzemeye göre boya seçilmektedir. Bir boyama işleminde farklı kimyasal gruptan çok sayıda boyalar kullanılması çok kompleks veya karışık bir atık suyun oluşmasına sebep olmaktadır. İşlenen elyafa bağlı olmaksızın tekstil endüstrisi üretiminde yer alan işlem ve prosesler birbirine benzerdir. Endüstrinin tüm üretim sistemi içerisinde boyama ve yıkama gibi temel üretim prosesleri yer almaktadır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Tekstil endüstrisinin tipik süreci

Tekstil elyafı olarak örmeye ve dokumaya elverişli lifli yapıya sahip birçok madde kullanılabilir. Keten, pamuk, yün, ipek, kenevir, kıllar ve mohahir doğal elyaflar arasında yer alırken; kazein, selüloz, asetat, reyon, naylon, ester, akrilik, polyester ve vinil ise fabrikasyon elyaflar arasındadır. Boyarmaddelerle ilgili en önemli elyaf özellikleri, eğrilebilirlik, yumuşaklık, dayanıklılık ve nem çekebilmedir. Pamuk, sentetik ve yün gibi işlenen elyafın türüne göre tekstil endüstrisi sınıflandırılır. Tekstil endüstrisinde daha çok durulama ve yıkama için kullanılan suyun miktarı boya, elyaf ve diğer kimyasal maddelere ayrıca proseste kullanılan teknolojiye veya proses seçimine bağlı değişiklik göstermektedir. Yünde kirlilik derecesi fazla olduğundan ön yıkama yapılması şart iken sentetik ve pamuk elyaflarda bu gerekli değildir. Bu da yünlü tekstil endüstrisini ötekilerden ayıran önemli bir etkidir (Yılmaz, 2007).

Haşılama işlemi, kumaşın hazırlanması için ilk adımdır. Kopmaları azaltmak ve elyafı güçlü hale getirmek için, polivinil alkol, karboksimetil selüloz ve nişasta gibi haşıl maddeleri eklenir. Ancak bu maddelerin dezavantajı, baskı, boyama ve terbiye gibi diğer işlemleri engellemesidir. Örnek olarak, elyafın içine boya nüfuzunu engelleyen nişastadır. Bu sebeple, haşılama işlemi esnasında katılan tüm maddeleri enzimler veya hidroliz, sodyum klorür, sodyum bromür ve hidrojen peroksit gibi oksidasyon ajanı uygulayarak ortadan kaldırmak adına ikinci bir adım haşıl sökme gerekmektedir (Durgut, 2020).

Yıkama aşaması, balmumları ve yağları gidermek ve liflerden kirlenmeyi askıya almak adına, potasyum hidroksit, sodyum hidroksit veya sodyum karbonat gibi alkali solüsyonu katma işlemidir.

Daha sonra ağartma işlemi, sodyum hipoklorit, hidrojen peroksit, perasetik asit ve hipoklorit gibi ağartıcı kimyasallara katılarak istenmeyen kremi görünüm ve rengin giderilmesi, liflerin parlaklığının ve beyazlığının artırılması için kullanılmaktadır.

Daha sonra da merserizasyon işleminde, asit çözeltileri ve konsantre sodyum hidroksit eklenerek elyaf görünümünü, boya alımını ve mukavemetini arttırır. Ağartma, aşındırma, indirgeme ve merserize işlemlerinden sonra lifleri nötralize etmek amacıyla formik asit veya asetik asit içeren nörtleştirme ajanlarının uygulanması gerekmektedir. Bu konuda Bradbury vd. (2000), formik asidin, makul derecede nötralizasyon sağlayan ve sınırlı ölçüde su kullanarak düşük bir BOİ ölçümü sağlayan ucuz, verimli ve ekolojik bir bileşik kullanılmasını önermiştir (Durgut, 2020).

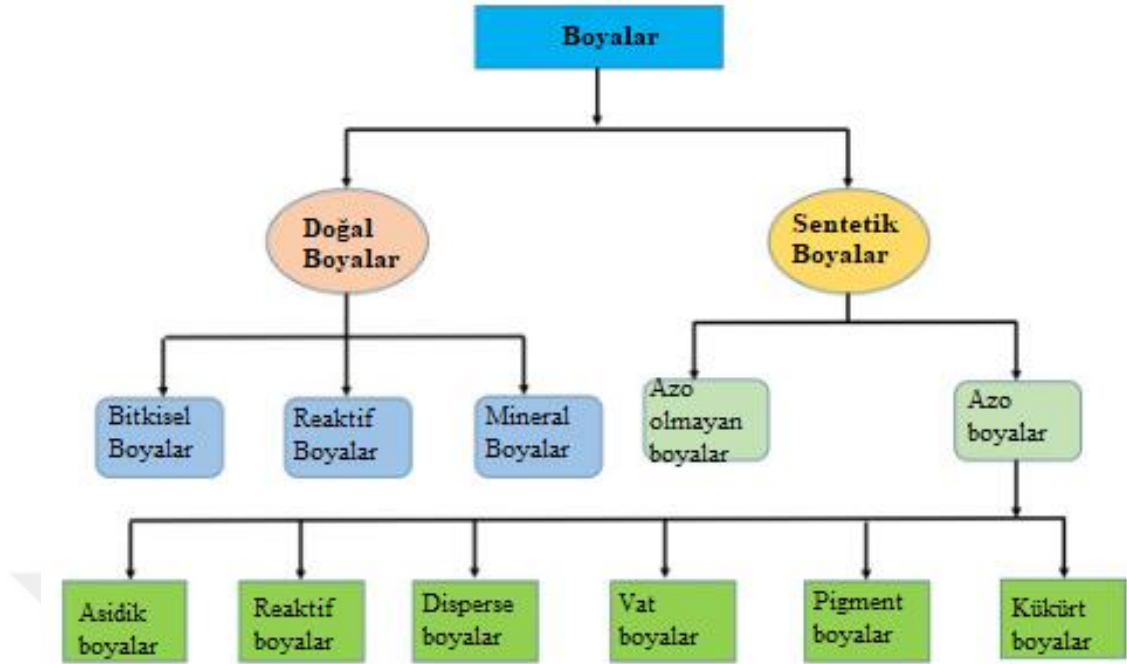
Tekstil atık suyunun karakterizasyonu ve içeriği tesislerin üretim metodlarına göre değişiklik göstermektedir. Bu yüzden de kirletici parametreler değişmektedir. Dolayısıyla, tekstil atık suyun arıtımında uygulanacak metodlar belirlenmeden önce atık suların kompozisyonu belirlenerek prosesin seçiminin yapılması önemlidir (Durgut, 2010). Tablo 2.1’de tekstil yaş işlemenin tüm aşamasında üretilen kirleticilerin sıralaması ve atık su özellikleri gösterilmiştir (Arslan, 1999; Baburşah, 2004; Durgut, 2010; Holkar vd., 2016;).

Tablo 2.1 Tekstil yaş işlemenin tüm aşamasında üretilen kirleticilerin sıralaması ve atık su özellikleri

Proses	Kullanılan Kimyasallar	Atıksu Karakteristikleri
Haşılama	Nişasta, selüloz, polivinil asetat, poliakrilat ve yapıştırıcı	Az atıksu hacmi, yüksek BOİ ve KOİ
Haşıl Sökme	Enzimler, asit ve alkali	Çok yüksek BOİ ve TKM (haşılama da nişasta kullanılmış ise)
Yıkama	Sıcak kostik soda, klor, peroksitler, silikat, sodyum bisüfit, deterjanlar	Kirletici yükünün %35 ve çıkış BOİ konsantrasyonunun %3 değeri
Ağartma	NaOCl, H ₂ O ₂ , H ₂ SO ₄ , HCl, kostik soda, sodyum bisüfit	Yüksek TKM, yüksek çözünmüş katılar ve orta dereceli BOİ
Merserizasyon	Konsantre kostik soda ve asit yıkama	Düşük BOİ ve TKM Nötralizasyondan önce oldukça alkali
Boyama	Boyalar ve kullanılan yardımcı kşmyasallar	Yüksek renk, TÇM, BOİ ve pH, toksikler
Apreleme	Pentaklorofenoller, etilklorofosfatlar	Düşük hacimde çeşitli bileşenler ve toksisite

2.1.3 Tekstil Endüstrisinde Boyar Maddeler

Boyama, durulama ve boya banyosu sürecinde yüksek miktarlarda su ihtiyacı gerektiren elyaflara renk ekleme işlemidir (Kuvancı, 2021). Tekstil endüstrisinde kullanılan birçok boya türü vardır. Tekstil endüstrisinde kullanılan çeşitli boyalar Şekil 2.2’de gösterilmiştir (Shabir vd., 2022).



Şekil 2.2 Tekstil endüstrisinde kullanılan çeşitli boyalar

Boyalar için yaygın olarak kullanılan iki sınıflandırma olup bunlar Tablo 2.2 ve Tablo 2.3'te gösterilmiştir. Birincisi uygulamaya ve boyama mekanizmasına göre (tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılır) en çok kullanılan boyalar Tablo 2.2'de gösterilmiştir (İsmail ve Sakai, 2021).

Tablo 2.2 Boya türlerinin tanımı

Boyanın Tipi	Tanım	Uygulanabilirlik
Reaktif	Liflerdeki nükleofilik bölgelerle kovalent bağ oluşturarak reaksiyona girebilen kromoforlar içeren boyalardır.	Pamuk, keten, yün ipek
Dispers	Suda çözünürlüğü düşük boyalardır. Suda dağılırken Van Der Waals kuvveti ile elyafa renk vererek nispeten düşük haslıklara neden olur	Naylon, akrilik, polyester
Direkt	Adsorpsiyon yoluyla kendisini liflere bağlayan kullanımı kolay boyalardır.	Pamuk, keten, suni ipek, yün ipek
Asit	pH 2-6 aralığındaki durumlarda uygulanan anyonik boyalardır. Renk, boya ve lifler arasındaki iyonik bağ yoluyla uygulanır.	İpek, yün, naylon
Bazik	Amin grubu içeren ve alkolde iyi çözünürlüğe sahip katyonik boyalar, boya macunu oluşturmak için sıklıkla etanol ile birlikte kullanılır. Boya ve liflerin negatif yüklü bileşeni arasındaki iyonik bağ yoluyla boyama, böylece doğal lifin çoğunluğu pozitif yüklü olduğundan uygulanabilirliği sınırlandırır.	Akrilik, suni ipek

Kimyasal yapılarına göre ayrılan sınıflandırma en avantajlı sınıflandırma metodlarından biridir. Karakteristik özelliklerinden dolayı boyaların hangi gruba ait olduğu kolayca tanımlanır. Örneğin çok yönlü, güçlü azo boyalar ya da pahalı, zayıf antrakinon boyalar gibi. Kimyasal grup yönetilebilir sayıdadır. Kromofor grupları boyarmaddenin ana temelidir (Karabaş, 2021). Tablo 2.3'te kromofor gruplarının bazı formülleri gösterilmiştir (İsmail ve Sakai, 2021).

Tablo 2.3 Kromofor gruplarının bazı formülleri

Fonksiyonel grup	Kimyasal yapı	Fonksiyonel grup	Kimyasal yapı
Azo		Vinil sülfon	
Tiyazol		Halo-Triazin	
Antrakinon		Oksazin	
Halo-pirimidin		Nitrodifenil amin	
Tiazin (1-4 Tiazin)		Halo Kinoksalin	
Akridin		Akrilamid	
Trifenilmetan		Ftalosiyenin	
Ksanten		Stilben	
Difenilmetan		Azin	

2.1.3.1 Reaktif boyar maddeler

Tekstil endüstrisinde kullanılan en popüler boyalardır. Çok yönlü uygulama, yüksek haslık seviyesi (rengin akmaya ve solmaya karşı direnci) ve gelişmiş bir renk skalası sunar. Reaktif boyaların yüksek haslık seviyesi, alkali koşullar altında özellikle selülozik bazlı lifler içindeki hidroksil grupları ile kovalent bir bağ oluşturma yeteneklerinden gelir. Bu boyarmadde grubu en güvenli boyalardan biridir (İsmail ve Sakai, 2021). Boyalar doğal olarak zehirlidir. Ancak reaktif boyaların haslıklarının yüksek olması nedeniyle boya toksisitesi riski önemli ölçüde azalmaktadır. Reaktif boyalarla boyanmış tekstil ürünlerine bağlı olarak bildirilen alerji vakası yoktur (Hunger ve Sewekow, 2002). Suda çözünürler. Kumaş ile arasında kovalent bağ oluşturabilen tek renklendirici gruptur. Bu boyarmadde grubu, yün, selülozik elyaf, poliamid ve ipek boyanmasında kullanılmaktadır (Uysal, 2010).

Selüloz liflerinin bu boyarmadde grubu olan reaktiflerle boyanmasında aşağıdaki yardımcı ve kimyasal maddeler kullanılır:

- Soğuk tampon-batch yöntemi, Sodyum silikat
- Alkali (kostik soda, sodyum karbonat ve bikarbonat)
- Tuz (ana olarak sodyum klorür ve sülfat)
- Sürekli işlemlerde dolgu sıvısına üre de eklenebilir (Kuvancı, 2021).

Reaktif tüm boyarmaddelerin ortak olan özelliği kromofor içeren renkli bir grup olması yanında, bir moleküle çözünürlük sağlayan ve bir de reaktif grup bulunmasıdır.

Çözünür Grup (Ç): Boyarmaddenin suda homojen olarak çözünmesine olanak sağlayan gruplardır. Özellikle sülfon grupları bunlara örnektir.

Renkli, Kromofor Grup (R): Boyarmaddenin renk veren kısmıdır.

Köprü Grubu (K): Reaktif gruba boyarmaddeyi bağlayan gruplardır. -CO, -NH₂ ve SO₂ bunlara örnektir.

Reaktif Grubu (X): Sübstitüsyon reaksiyonu sonrası yer değıştiren gruplardır. SO_2CH_3 , Cl^- ve H^+ bunlara örnektir.

Enerjiden kazanç sağlanması boyama işleminin soğukta bekletilmesi sayesinde olur. Bu boyarmadde grubunun mollekkülleri küçük olduğundan difüzyon hızı elyaf içerisinde büyüktür, böylece boyama süreci kısa zamanda biter. Bu boyarmaddelerle yapılan yün boyama, zayıf asit banyolarında nötr pH değeriinde yapılmaktadır (Uysal, 2010). Doğal olarak boyalar zehirlidir ancak reaktif boyarmaddelerin haslıklarının yüksek seviyede olması sebebiyle boya toksisitesi riski büyük miktarda azalmaktadır. Bu boyarmadde grubu ile boyanmış tekstil ürünlerinde sıfır alerji vakası bildirilmiştir. Bu sebeple reaktif boyalar, düşük maliyetleri ve yüksek uygulanabilirlikleri sayesinde iyi durumda kabul edilebilirler (Ismail ve Sakai, 2021).

2.1.3.2 Direkt boyar maddeler

Bu grubun piyasaya çıkan ilk boyası Böttiger tarafından 1984 tarihinde keşfedilmiş olan Kongo Kırmızısıdır. Bu boyalara ön işlem gerekmeden doğrudan boyama işlemi yapılmasından ötürü direkt boyarmaddeler ismi verilmiştir. Ancak bu avantajların dezavantajları da vardır: direkt boyalar genellikle vasat bir haslığa sahiptir ve özellikle reaktif boyalarla karşılaştırıldığında belirli tekstil ürünleri için haslık kriterlerini karşılamayabilir. Direkt boyalar, asit boyalara benzer bir yapıya sahiptir ancak daha büyüktür. Boyuttaki bu farklılık, onları selüloz için daha önemli kılar; bu nedenle direkt boyalara süstantif boyalar da denir (Koh, 2011; Sekar 2011). Kimyasal yapılarına göre direkt boyalar birkaç gruba ayrılabilir: azo, stilben, ftalosiyanın, tiyazol ve oksazin. Bu boyalar Van der Waals kuvvetleri, dipol-dipol etkileşimleri ve hidrojen bağları yoluyla liflere adsorbe edilir. Kolay uygulanabilirlik, boyama sırasında elyafın yıpranmaması ve ucuzluk bu boyarmaddelerin avantajlarındandır. Ancak verim parlak renklerde düşüktür. Selülozik elyafa direkt olarak bağlanabilirler. Genellikle bu yüzden selüloz asıllı elyafın boyanması esnasında kullanılırlar. Bir kısmı ise deri, kâğıt, ipeksi naylon, basit elyaf ve yünün boyanmasında kullanılmaktadır (Uysal, 2010).

2.1.3.3 Bazik boyar maddeler

Diğer boya türlerinden farklı olarak, bazik boyalar orijinal olarak renksizdir; renk sadece boya tuz halindeyken sergilenir. Organik bazların hidroklorür tuzları şeklinde olan bazik boyarmaddelerin, renkli kısmı ise katyon halindedir. Anyonik grup ihtiva eden liflere bağlanma sebepleri, proton alan (bazik) bir kimyasal yapıda olmalarındandır. En önemli kendine has özellikleri geniş renk şiddetleri ve parlak olmalarıdır. Bazik boyalar, asit boyalara kıyasla olağanüstü bir renk parlaklığı ve yoğunluğu verir. Ancak suda çözünürlükleri düşüktür ve alkali maddelerle temas halinde bozunabilirler. Bazik boyalar, reaksiyona girecekleri ve çökecekleri için direkt veya asit boyalar gibi diğer anyonik boyalarla birlikte kullanılamazlar (Benkhaya, 2020). Günümüzde, pamuk üzerinde parlak renkler reaktif boyarmaddeler sayesinde elde edildiğinden pamukla elyaf boyanmasında bazik boyarmaddelerin önemi azalmıştır. Lakin ışığa dayanıklılığı poliakrilonitril üzerinde çok iyi olduğundan ötürü orlan boyanması için yaygın şekilde kullanımı sürmektedir. Yün, pamuk ve ipek üzerinde yıkamaya ve ışığa karşı direnci çok düşüktür. 80-90°C’de boyamanın yapılması genellikle tannik ve asetik asit yardımıyla olmaktadır (Bozdoğan, 1984; Başer ve İnancı, 1990; Gezergen, 1998; Uysal, 2010).

2.1.3.4 Dispers boyar maddeler

Uygulamada, dispersanlar ya boyaların bileşeni olarak ya da boyama işlemi sırasında ayrı olarak eklenirler. Dispers boyalar, reaktif boyalardan daha düşük haslıklara sahip olsalar da, reaktif boyaların karşılaştığı sentetik liflerin çoğunda negatif yük birikimi ile karşılaşmazlar; bu, reaktif boyalara göre bir avantajdır (Ismail ve Sakai, 2021). Azo, antrakinin ve nitrodifenilamin, dispers boyalarda bulunan en yaygın kromofordur. Piyasadaki dispers boyaların yarısından fazlası, ana bileşenleri olarak azoik bileşiklere sahiptir; yarısı mono-azo boyalardır. Antrakinin, dispers boyaların en büyük ikinci bileşenidir. Bu grupta ayrıca floresan özelliklere sahip ve tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan birkaç çeşit dispers boya bulunmaktadır. Dispers boyaların bozunması diğer boyalara göre daha zordur (Saleem vd., 2020).

2.1.3.5 Asit boyar maddeler

“Asit” terimi, asidik koşullar (pH 2 – 6) altında gerçekleştirilen boyama işleminin koşullarından gelir. Tüm asit boyalar anyonik olduğundan, asit boyalara genellikle anyonik boyalar denir. Bununla birlikte, reaktif ve direkt boyaların çoğu aynı zamanda doğada anyonik olduğundan, tüm anyonik boyaların asit boyaları olmadığına dikkat etmek önemlidir. Ana ayırım, asit boyaların naylona uygulanabilmesidir. Reaktif boyalar naylonun amino uç grubu nedeniyle kovalent bağ oluşturmazken, direkt boyalar naylonun fiziksel yapısı tarafından engellenir. Asit boyalar ayrıca naylon ve asit boyalar arasındaki elektrostatik bağların ve koordinat bağlantılarının kombinasyonu nedeniyle dispers boyalara kıyasla naylonu renklendirmede daha iyi performans gösterir (Chakraborty, 2015).

Bu boyalar aralarında metal kompleks ve metalik olmayan boyalar şeklinde ikiye ayrılır. Işık geçirgenlikleri çoğunlukla mavi skala aralığında olup, yaş dayanıklılıkları iyi ile orta derece arasında değişmektedir. Suda çözünürlükleri bir veya birden fazla sülfonat grubun varlığından ötürüdür. Son derece fazla bir renk skalası sağlayan en büyük boya sınıfını simgeleyen azo kimyasal grubuna aittir. Mordan boyalara dayanan metal kompleks boyalar ile aralarındaki fark ise boya molekülünde mordan metalinin olması ve bundan kaynaklı ayrı bir mordanlama süreci gerektirmemesidir.

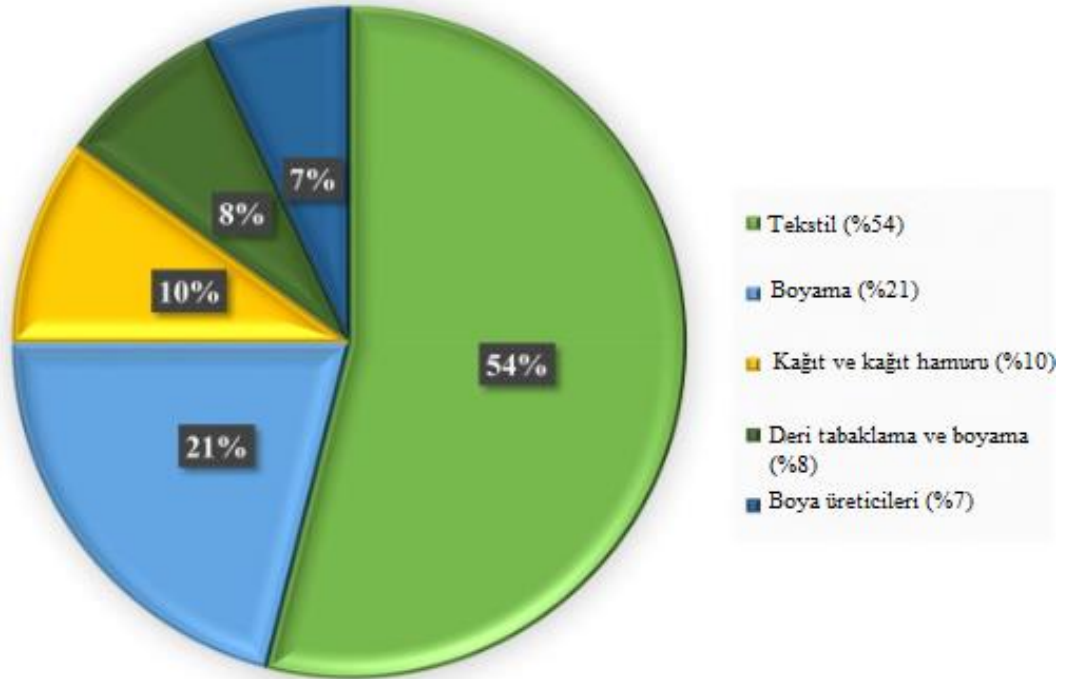
2.1.3.6 Mordan boyar maddeler

Mordan boyalar, metal tuzlarından (mordanlar) metal iyonları ile kararlı koordinasyon kompleksi oluşturmak için şelatlama bölgelerine sahip asit boyalardır. Mordanlar doğal boyama işleminin ayrılmaz bir parçası olarak düşünülebilir. Mordanlar sadece boyaya afinite vermekle kalmaz, birçok durumda farklı renkler üretir ve boyanın haslığını artırır. Kalıcı olan doğal boyalar, kumaşa sabitlenmek için mordant gerektirir ve ışığa maruz kaldığında veya yıkandığında rengin solmasını önler. Krom, alüminyum, demirin metal tuzları, kalay ve bakır metalik mordanlardandır. Tekstil liflerinin boyanması işleminde tanenler olarak sumach ve myrobalan kullanılmaktadır (Kuvancı, 2021).

2.1.4 Boyar Maddenin Çevreye Etkileri

Boyar madde kullanımının en yaygın olduğu sektörler boyar madde üretim sanayileri ve tekstil endüstrileridir. İçerisinde bulunan çok çeşitli, koyu renkli kimyasallar, askıda kalmış katılar, çözünmüş organik maddeler ve boyar maddelerden ötürü arıtılması çok zor olan atık sulardır (Kutlu, 2021).

İçeriğinde boyar madde bulunan atık suların direkt olarak alıcı ortama deşarjı su içerisine oksijen girişini engeller ve aynı zamanda alıcı ortamın estetik görünümünün bozulmasına da neden olmaktadır. Bu sebeple, su ortamında meydana gelecek toksik yan ürünler sudaki yaşam için ciddi bir sorun teşkil etmektedir. Bu olumsuzluk doğal ortamın hem florasını hem de faunasının değişmesine neden olur. Alıcı ortama verilen renkli atık sular ışık geçirgenliğinin azalmasına neden olarak fotosentetik aktivitenin düşmesine sebep olmaktadır (Güneş, 2019). Çevreye en çok boya deşarjında bulunan endüstriler Şekil 2.3'te verilmiştir. Bu endüstrilerden %54'e varan oranla tekstil endüstrileri çevreye en çok boya deşarj eden endüstridir (Shabir vd., 2022).



Şekil 2.3 Boya deşarjının varlığından sorumlu endüstriler

Yapılan araştırma ve çalışmalar sonucunda, boyar maddelerin metabolizma üzerinde kanserojenik tesirleri olduğu saptanmıştır. Bunlara nitro bileşikler ve polisiklik

hidrokarbonlar vb bileşiklerin neden olduğu tespit edilmiştir. Boyar maddeler direkt şekilde temas olarak cilt hastalıkları ve alerjik hallere ve özellikle de mesane kanserine neden olmaktadır. Gözle temasları halinde özellikle de alkali boyar maddelerin göz kayıplarına neden olabileceği saptanmıştır (Yıldırım, 2017).

2.1.5 Tekstil Endüstrisi Atıksularında Kirletici Etkenler

Yüksek biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) ve kimyasal oksijen ihtiyacına (KOİ) sahip, askıda katıların fazla olduğu yoğun ve renkli atıksulardır. Kimyasal, fiziksel ve biyolojik olarak tekstil atıksuları temel kirletici parametreleri sıralanabilir.

Fiziksel Parametreler: Sıcaklık, renk, koku, çözünmemiş bileşikler, korozyon, çözünmüş oksijen, köpük, radyoaktivite.

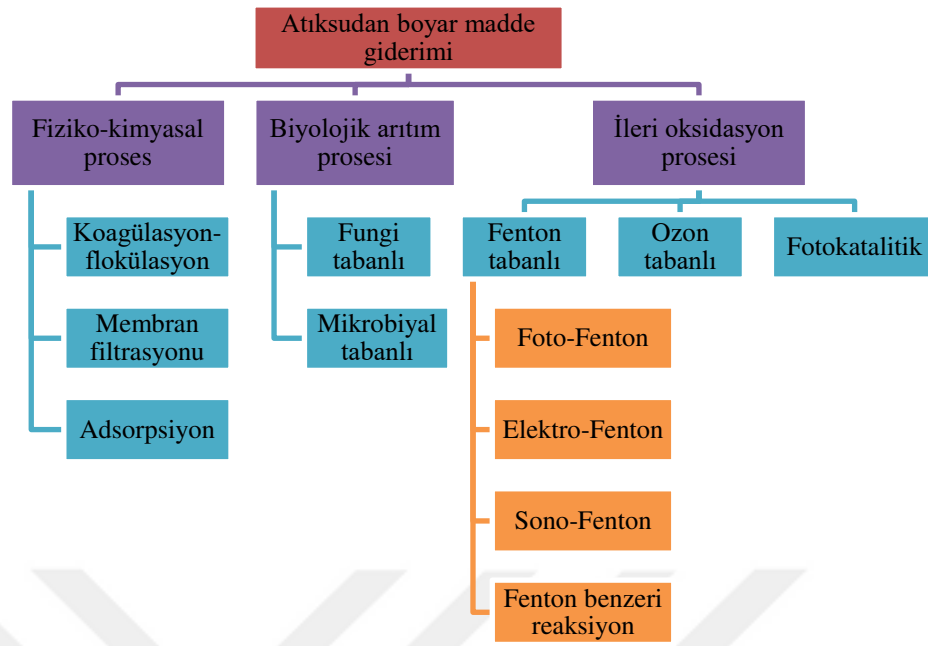
Kimyasal Parametreler: Alkalinite ve asidite, inorganik ve organik bileşikler, toplam organik karbon, pH, klor iyonu, kimyasal oksijen ihtiyacı, klor ihtiyacı, toplam çözünmüş tuzlar, yağ, fenol, sertlik (magnezyum ve kalsiyum), hidrokarbonlar ve spesifik iyonlar (Ba, As, CN, F, Sn, Cd, Ag, Cr)

Biyolojik Parametreler: Patojenik bakteriler, biyolojik oksijen ihtiyacı, kimyasal zehirlilik (Yılmaz, 2007).

2.1.6 Tekstil Atıksularının Arıtım Teknolojileri

Deşarj standartlarını sağlaması için, tekstil atık sularının genellikle birden fazla ana sürecin uygulanması gerekmektedir. Bu işlemlerin belirlenmesi için, işletme ve tesis giderleri, arazi ihtiyacı, istenilen çıkış suyu kalitesinin olması gibi hususlara dikkat edilmelidir (Uysal, 2010).

Bununla birlikte, her teknolojinin arıtım verimliliği, kullanılan farklı boya türleri için farklılıklar göstermektedir.



Şekil 2.4 Tekstil atık sularından renk giderme teknolojisi (İsmail ve Sakai, 2021).

2.1.6.1 Fiziksel arıtım yöntemleri

Su ekosistemlerinde biyolojik parçalanmanın olması için zaman en önemli parametredir. Çok uzun süreler bile bazı organik maddelerin parçalanmasının gerçekleşmesinde bile yeterli olmayabilir. Dolayısıyla böyle durumlarda fiziksel metotlara ihtiyaç duyulmaktadır. Fiziksel arıtım, kendi ağırlığı ile yüzeye çıkan veya dibe çöken katı maddeler ile yağ veya yüzücü maddelerin tutularak sudan uzaklaştırılmasıdır. Büyük maddeleri tutabilmek için ızgaralardan, kum veya benzer maddeler için kum tutuculardan, yüzebilen maddeleri ayırmak için ise yağ ayırıcılardan ve çöken maddeleri ayırmak içinse çöktürme havuzlarından yararlanılır. Fiziksel arıtım tekstil endüstrilerinde, dengeleme havuzları ile beraber kullanıldığında etkili olabilmektedir. Bu da atıksuyun özelliklerini ayarlamaya ve dengelemeye olanak sağlar. Fiziksel arıtım atıksuyun kirliliği gidermesinde yetersiz olduğu durumlarda ileri arıtım teknolojileri uygulanması gereklidir (Uysal, 2010).

Membran filtrasyon, adsorpsiyon ve iyon değişimi fiziksel arıtım yöntemlerine örnektir (Kutlu, 2021). Adsorpsiyon, özellikle adsorban ekonomik ve yaygın olarak mevcutsa, atık sudan safsızlıkları gidermek için çekici bir yaklaşımdır (Shabir vd, 2022). Membran bazlı prosesler, daha yüksek bozunma verimliliği, kirlilik yükü ve

yan ürün oluşumu olmaması, sürekli çalışması ve geleneksel stratejilere göre daha az enerji tüketimi nedeniyle kurulmuş ve kullanılmıştır. Membran sistemleri, sıvı basıncının kullanımına bağlı olarak yüksek moleküler ağırlıklı çözünen maddeleri ayırmak için polimerler, zeolitler ve seramikler gibi çeşitli malzemeleri uygular. Süzme işlemi üç temel mekanizma yoluyla gerçekleştirilebilir. Bunlar, yüklerin itilmesi, boyut dışlama veya fizikokimyasal etkileşimlerdir (Shabir vd., 2022).

2.1.6.2 Kimyasal arıtım yöntemleri

Tekstil atıksularının arıtılmasında en çok tercih edilen arıtım yöntemidir. Bu arıtım yönteminde kimyasal maddelerin yardımı ile atıksularda çökelme ve flokleşme işlemleri gerçekleştirilir. Çözünmüş maddeleri ve kolloidlerin giderimi arıtılmak istenen atık suya kimyasal madde ilavesinin yapılarak flokleşme oluşturmasıyla olur. Bu arıtımda kullanılan en yaygın kimyasallara $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, kireç ve $FeSO_4$ örnek verilebilir. Tuz konsantrasyonu, pH, sıcaklık, boyar madde konsantrasyonu bu yöntemi etkileyen faktörlerdir (Kutlu, 2021). Bu arıtım yönteminde, uygulanan tekniklerin yüksek bir bölümünün maliyetinin fazla olması, arıtım sonunda oluşan konsantre çamurun ortaya çıkardığı bertaraf sorunu ve fazla kimyasal madde kullanımı gibi dezavantajları bulunmaktadır. Kuvvetli oksitleyici ajanların meydana gelmesine dayanan ileri oksidasyon metotları örneğin hidroksil radikalleri, atıksudaki kitletici maddelerin arıtılmasına başarılı bir rol oynamaktadır. Etkili olan bu metodun maliyeti yüksek ve kullanımı sınırlıdır. Bir diğer dezavantaj ise kimyasal arıtımda ortaya çıkan yüksek enerji ihtiyaçlarıdır (Uysal, 2010).

2.1.6.3 Biyolojik arıtım yöntemleri

Atık su içerisindeki askıda katı ve çözünmüş organik maddelerin, mikroorganizmalar sayesinde parçalanarak çözünen veya gaz halinde atmosfere yayılabilen anorganik bileşiklere (kararlı) dönüşmesi ve çöken mikroorganizmaların oluşmasıdır. Diğer arıtım metotları ile karşılaştırıldığında en ekonomik arıtım prosesidir (Uysal, 2010). Biyolojik arıtım aynı zamanda biyoremedasyon olarak da anılmaktadır. Bakteri, mantar, maya ve alg gibi parçalanma ve sentetik olan boya çeşitlerini emme özelliğine sahip biyolojik materyaller kullanılmaktadır. Sentetik olan boyalarda kromofor içeren

grubun parçalanması ile az toksik bir inorganik bileşiğe dönüştürür ve rengin giderimi kısmında yardımcı olur. Azo boyaların ise iki aşamada gerçekleşen bir katabolizması vardır. İlk kısımda boyalar, aminleri meydana getiren azo bağlarının kırılması ile geçirilir, daha sonra ikinci kısımda ise aromatik aminler, oksijenli (aerobik) ortamda toksik olmayan küçük moleküllere katabolize yapılır (Kuvancı, 2021).

Biyolojik arıtım, endüstriyel faaliyetler sonunda meydana gelen atık suyun akarsu ve deniz gibi alıcı ortama verilmeden evvel bir yerde toplayıp, kontrollü ve hızlı bir şekilde biyokimyasal parçalanma yaparak giderimin sağlandığı prosestir. Mangan peroksidaz ve lignin peroksidaz boyarmadde indirgeyen enzimler olup, glikoz-2-oksidad ve glikoz-1-oksidad gibi fenoksidad ve lakkaz enzimleriyle, H₂O₂ oluşturan enzimlerdir. Aynı zamanda bu enzimler lignin degradasyonu için de kullanılır. Kimyasal ve fiziksel arıtım metotlarına göre biyolojik arıtım yöntemleri daha düşük bütçe gerektirmesi, deşarj edilen alıcı ortamlar için zararlı yan maddeler oluşturmadığından ve de daha az çamur ürettiğinden ötürü ideal çözüm metodu olarak kabul edilmektedir. Oksijene göre anaerobik ve aerobik şartlarda gerçekleşebilir (Kutlu, 2021).

2.1.7 Farklı Boyalar İçin İleri Oksidasyon Proseslerinin Bozunma Mekanizması

Çeşitli teknolojiler arasında, performansı ve dezavantajları göz önüne alındığında ileri oksidasyon prosesleri (AOP), fiziko-kimyasal süreç veya biyolojik süreç ile karşılaştırıldığında daha güçlü bir potansiyele sahiptir. Bununla birlikte, her bir boya, kromofordan ve hatta yan zincirden farklı bir yapıya sahiptir. Örneğin, aynı kromofor tipine sahip ancak daha fazla bağa sahip boyalar farklı bozunma mekanizmalarına sahip olabilir (Abidin vd, 2014). Sistemin kendisinin fiziksel durumunun farklı olması durumunda dikkatli olunmalıdır. Örnek vermek gerekirse, fotokatalitik sistemde yaygın olan bozunma yerine gerçekleşen adsorpsiyon ile belirli boyaların uzaklaştırılması olabilir (Liu vd, 2014; Peng vd, 2021). Boyaların çözünürlüğü de bozunma performansını etkileyebilir (Kim vd., 2004; Salazar vd, 2011). Yine de, bozunma mekanizmasını anlamak, başlangıçta bozunması zor olan bileşenleri ortadan kaldırmak için teknolojinin geliştirilmesine yol açacağından, çoğunlukla faydalı

olacaktır. Kalıcı olanı ikame etmek için kolay bozunur yan halkaya sahip boyaların olasılıklarının genişletilmesinde olduğu gibi, boyaların kendisinin gelişimi için de oldukça önemlidir (Dostanić vd, 2020; Ismail ve Sakai, 2021; Jiang vd, 2021).

2.1.7.1 Azo Boyaların Bozulması

AOP'ler kullanılarak azo boyaların bozunma mekanizması enzimatik bozunmadan oldukça farklıdır. Azo boyaların enzimatik bozunması genellikle azo-redüktaz kullanılarak N-N bağının bölünmesiyle olur (Eskandari vd., 2019; G. Guo vd., 2020; Zhuang vd., 2020). Ayrıca, lakkazın spesifik olmayan oksidasyon mekanizması yoluyla boyaların bozunmasında da rol oynaması mümkün olsa da (Kalme vd, 2009), N-N bağının bölünmesinin en baskın reaksiyon olduğu kabul edilir. Birden fazla N-N bağı olmasına ve yan halkalar ne olursa olsun reaksiyon yine aynı olacaktır. Reaksiyon, biyolojik ajanın genel performansını etkileyecek olan reaksiyon ortamından büyük ölçüde etkilenir (Kapoor vd., 2021). AOP'ler kullanılarak azo boyaların bozunması oldukça farklıdır. Her şeyden önce, yan zincirler bozunma verimliliğini büyük ölçüde etkileyecektir. Bu daha iyi uzaklaştırma, boyanın daha "reaktif" bölgesinin, yani sülfon bileşiğinin varlığına atfedilir. İkincisi, azo boyaların bozunması, enzimatik reaksiyonun yaptığı gibi N–N bağı yerine C–N bağının kopması nedeniyle meydana geldi, ancak ikincisi hala mümkün olabilir (Shen vd., 2017). En ilginç yanı, bu mekanizma, boyalar örneğin dispers ve reaktif boyalar gibi farklı gruplara ait olsa da benzerdir (Karimi-Shamsabadi ve Behpour, 2021a, b; Karimi Shamsabadi ve Behpour, 2021a, b; Wahab vd., 2018). Genel olarak, azo boyalarının renginin giderilmesi tipik olarak kolaydır. Ancak mineralizasyon boyaların yan zincirine bağlıdır. Yan zincir daha karmaşık veya daha az reaktif bölge içeriyorsa, mineralizasyon gerçekleşmeyebilir (Ghazalian vd., 2017; Wahab vd., 2018). Hidroksil radikalının daha güçlü etkisi de mineralizasyon performansını etkileyebilir.

2.2 Fenton Oksidasyon Prosesi

1894 yılında H. J. H. Fenton tarafından keşfedilmiştir. Fenton prosesi, asidik çözeltilerde hidroksil radikallerinin üretilmesi için Fe^{2+} iyonları ve H_2O_2 'nin kullanıldığı bir ileri oksidasyon prosesidir (Fenton, 1894). Fenton prosesinde meydana

gelen redoks reaksiyonları sonucunda oluşan hidroksil radikalleri sudaki kirleticileri gidermek için kullanır (Değermenci vd., 2014). Yakın zamanda, birçok tehlikeli organik maddelerin atıksudan uzaklaştırılmasında Fenton prosesi tercih edilmiştir (Bayhan ve Değermenci, 2017; Değermenci vd., 2019). Fenton reaksiyonundaki kirletici bozunma mekanizmasının yapısı Tablo 2.4’te verilmiştir.

Tablo 2.4 Fenton prosesinde kirletici bozunma reaksiyonları

Reaksiyon	Tanım
$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO^\bullet$	Peroksitin hidroksil radikallerine ayrışması ($HO^\bullet$)
$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO_2^\bullet$	Ferrik iyonların, hidroperoksil radikallerinin ($HO_2^\bullet$) oluşumu ile birlikte demir iyonlarına indirgendiği Fenton benzeri reaksiyon, hidroksil radikalinden daha az duyarlı bir radikal
$Kirletici + HO^\bullet \rightarrow \dots \rightarrow CO_2 + H_2O$	Organik kirleticilerin, son ürünleri CO_2 ve H_2O olan bir dizi karmaşık reaksiyon yoluyla hidroksil radikalleri tarafından ayrışması

Fenton oksidasyon prosesi ile atıksu arıtımının amacı, atıksuyun alıcı ortamlara deşarjından önce atıksularda ki kirleticilerin ve bunların toksisitesinin, giderilmesi veya en azından geleneksel bir kanalizasyon arıtmasına yeniden dahil edilebileceği ölçüde arıtılmasıdır. pH, H_2O_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve sıcaklık gibi parametreler Fenton prosesine etki eden işletme parametreleridir (Değermenci ve Akyol, 2020).

Fenton prosesinin pek çok avantajı olmasına rağmen dezavantajları sebebiyle uygulaması geride kalmıştır. Fenton prosesinin ana dezavantajı, optimal katalitik aktivitesinin pH 2 ila 4 aralığında olmakla birlikte genellikle optimum pH değeri 3 olarak verilmektedir olmasıdır (Bousalah vd., 2020; Gülcan, 2019; Nidheesh, 2015; Saleh vd., 2021). Çoğu durumda atık suyun pH’ı ya nötr ya da alkalidir. Bu nedenle, etkili Fenton reaksiyonları için çözelti pH’ını asidik şartlara (pH= 3) getirmek gerekir.

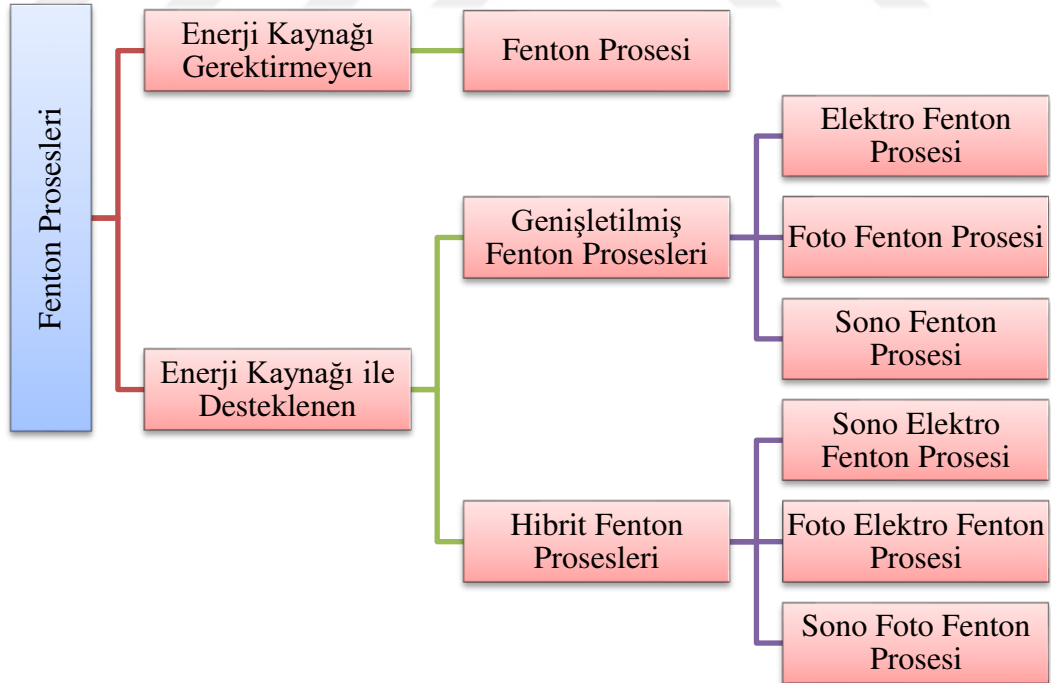
Diğer pH değerlerindeki duruma kıyasla asidik koşullardaki pH değerinde çözeltide daha yüksek konsantrasyonlarda demir ve demir iyonlarının varlığından söz edilebilir. Bir çözeltinin pH'ı, metallerin çözünürlüğü üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Fenton prosesinin bir diğer dezavantajı, daha yüksek miktarda demir çamuru üretilmesidir. Fenton prosesinde demir iyonlarının yavaş rejenerasyon hızı nedeniyle, reaksiyon süresi ile birlikte demir iyonlarının miktarı artar. Bu artan demir iyonları konsantrasyonu, çözünmeyen komplekslerin oluşumuna neden olur. Fenton reaksiyonları ile hidroksil iyonlarının konsantrasyonu artar ve çözeltinin pH'ını artırır dolayısıyla reaksiyon daha fazla demir çamuru üretimi ile sonuçlanır (El-Desoky vd., 2010; Neyens ve Baeyens, 2003; Pignatello vd., 2006; Wang, 2008).

Asidik ortamda ve yan ürün olarak toksik çamur oluşturması Fenton prosesinin en önemli sorunudur. Bu toksik çamur üretimi, radikal hidroksil türlerinin üretimi sırasında oksitlenen demiri geri dönüştürmek için işlem sırasında UV ışığı eklenerek kolayca çözülebilir. Asidik çalışma koşulunun üstesinden gelmek reaksiyonun doğal hali olduğu için oldukça zordur (Ismail ve Sakai, 2021). Bu metod günümüzde organik maddelerin parçalanmasında, biyolojik parçalanmanın artırılmasında, toksisitenin azaltılmasında, renk ve koku gideriminde kullanılmaktadır. Geniş sıcaklık aralıklarında çalışabilmesi, iletimin basit olması, koagülasyon ile oksidasyon prosesinin birleşmesi ile oluşması ve sulu ortamdaki oksijen konsantrasyonunu arttırması Fenton prosesinin bazı avantajları arasındadır. Tablo 2.5'te Fenton prosesinin avantaj ve dezavantajları hakkında bazı bilgiler verilmiştir (Kütükcüoğlu, 2011; Moradi vd., 2020).

Tablo 2.5 Fenton prosesinin avantaj ve dezavantajları

Avantajları	Dezavantajları
Nispeten ucuz ve basit ekipman gerektiren bir yöntemdir ve uygulaması kolaydır	Çoğu durumda atık suyun pH'ı ya nötr ya da alkalidir ancak Fenton prosesi düşük pH değerinde etkin olduğundan pH ayarlaması gerekir.
H ₂ O ₂ 'yi etkinleştirmek için enerji kullanmaya gerek yok	Demir iyonlarının kullanım hızı, geri kazanımından çok daha yüksektir.
Doğada demir katalizörlerinin kullanımında bir sınırlama yoktur	Çamur oluşumu nedeniyle tehlikeli atık oluşumu ve bunun uzaklaştırma maliyeti
İleri oksidasyon prosesleri arasında en yüksek reaksiyon hızına sahip olan procestir.	Tuz oluşumu nedeniyle korozyon meydana gelebilir
Bazı toksik bileşiklerin arıtılabilmesi	Kimyasal madde ilavesinden ötürü maliyet artışı
Reaktif boyalar hariç KOİ azalması	Köpük kontrolü

Fenton prosesinin verimliliğini arttırmak amacıyla UV ışığı, elektrik ve ultrases şeklinde harici enerji kaynakları Fenton prosesine eklenebilir. Bu durumda Fenton prosesleri Şekil 2.5'teki gibi sınıflandırılabilir.



Şekil 2.5 Fenton proseslerinin sınıflandırılması

Elektro Fenton prosesi, hidroksil radikallerinin üretimi için dışarıdan eklenen demir iyonlarını ve elektrolitik olarak üretilen hidrojen peroksiti kullanır. Hidrojen peroksit, oksijenin iki elektron indirgenmesiyle asidik çözeltide bir katot yüzeyinin yakınında üretilir (Omi vd., 2022). UV ışınlaması ve Fenton işleminin bir kombinasyonu photo Fenton prosesi olarak bilinir (Ulu vd., 2020). Sono Fenton prosesi, ultrases varlığı altında, akustik kavitasyon fenomeni yoluyla çözeltide daha yüksek miktarda hidroksil radikalleri ve diğer radikaller üretildiği proses olarak bilinir (Xu vd., 2020). Çeşitli Fenton proseslerinin avantajları Tablo 2.6’da verilmiştir.

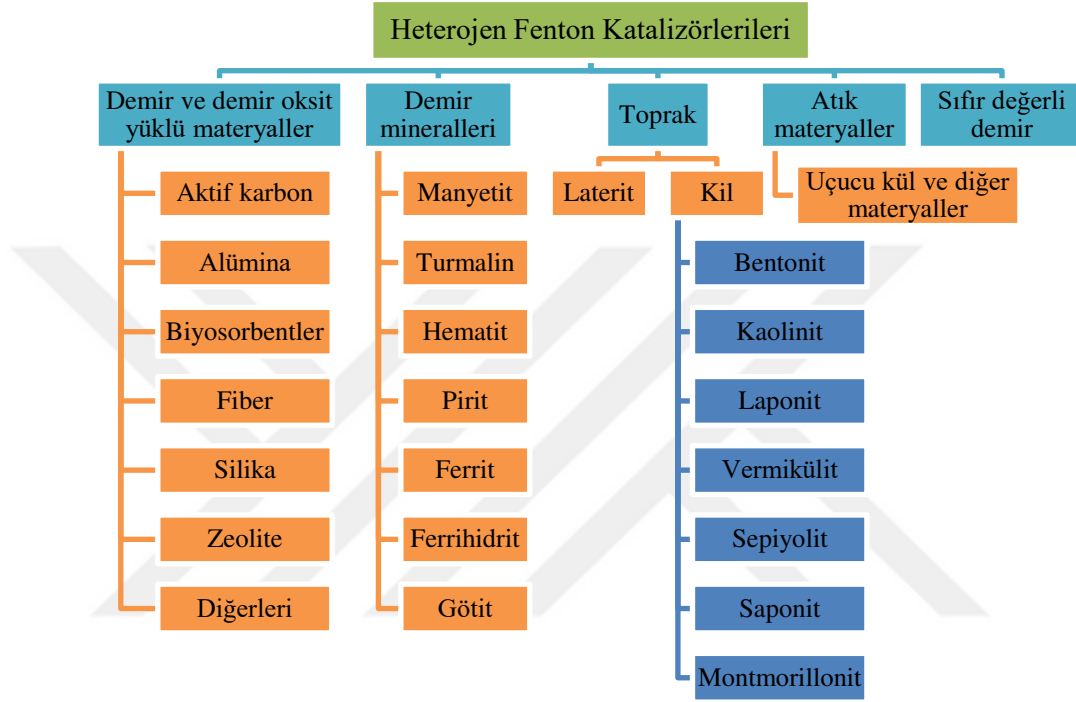
Tablo 2.6 Fenton proseslerinin avantajları

Prosesler	Avantajları
Fenton	Kısa reaksiyon süresi
	Karmaşık aparatlar ve basınçlı sistemler gerekli değildir
	Katalizörler ekonomiktir ve toksik değildir
	H ₂ O ₂ ’yi etkinleştirmek için enerji girişi gerekmez
Elektro Fenton	Elektrolitik hidrojen peroksit üretim
	Fe ³⁺ iyonlarının katodik indirgenmesiyle Fe ²⁺ iyonlarının rejenerasyonu
	Zararlı reaktiflerin olmaması
	Çevre dostu yöntem
	Çamur üretiminin olmaması
	Çözelti pH’ında, ayrışmadan daha baskın bir kirlenici giderme mekanizması olarak bozunma ile sonuçlanan önemsiz değişiklik
Foto-Fenton	Hidrojen peroksitin parçalanmasıyla ek hidroksil radikalleri üretimi
	UV ışığının varlığında Fe ²⁺ iyonlarının hızlı rejenerasyonu
	Geleneksel Fenton prosesine kıyasla demir çamuru oluşumu çok azdır
Sono-Fenton	Su ve oksijenden ek hidroksil radikalleri üretimi
	Fe ²⁺ iyonların geliştirilmiş rejenerasyon oranı
	Ultrases ile H ₂ O ₂ üretimi potansiyeli

2.2.1 Heterojen Fenton Katalizörler

Kirlenici giderimi için kullanılan Fenton prosesi homojen ve heterojen olmak üzere iki gruba ayrılır. Heterojen Fenton prosesinin avantajları (Moradi vd., 2020):

immobilizasyonuna odaklanmıştır. Demirin immobilizasyonu için kullanılan destekler çoğunlukla gözenekli yapıdadır. Kil, aktif karbon, alümina, silika, zeolit, lifler, biyosorbentler, hidrojeller vb. gibi çeşitli malzemeler demir ve demir oksitler için destek olarak kullanılır. Heterojen Fenton katalizörlerinin yeniden kullanılabilirliği ve kararlılığı da ekonomik etkileri açısından önemlidir.



Şekil 2.7 Heterojen Fenton katalizörlerinin sınıflandırılması

2.2.2 Heterojen Fenton Prosesini Etkileyen İşletme Parametreleri

2.2.2.1 Çözelti pH'ının etkisi

Boyar madde içeren atıksular çok çeşitli başlangıç pH değerlerine sahiptir ve çözelti pH'ı, Fenton proseslerinde boya giderme verimliliğini etkileyen önemli bir işletim parametresidir (Fu vd., 2010). Fenton reaksiyonu için optimum pH değeri birçok araştırmacı tarafından 3 civarında bulunmuştur. Hidroksil radikallerinin oksidasyon potansiyeli artan pH ile azalır. Yüksek pH değerlerinde aktif olmayan demir hidroksitlerin (örneğin demir-3-hidroksit) oluşumu nedeniyle azalır (Ji vd., 2011). Dolayısıyla kirleticinin giderimi Fenton prosesi ile değil, esas olarak koagülasyon veya sorpsiyon prosesinden kaynaklanmaktadır. Fenton proseslerinde kirleticinin maddenin parçalanması sonucu organik asitlerin oluşur ve çözeltinin pH'ında düşüş

gözlenebilir (Idel-aouad vd., 2011). Düşük pH'da ($\text{pH} < 2.0$), hidrojen peroksit ile Fe^{2+} reaksiyonu sonucu oluşan oksonyum iyonu (H_3O_2^+) nedeniyle kirletici giderimini yavaşlayabilir (Hassan ve Hammed, 2011). Ayrıca düşük pH'da fazla miktarda bulunan H^+ iyonları hidroksil radikali ile reaksiyona girerek kirletici giderimini yavaşlatabilir. Yüksek pH değerlerinde H_2O_2 moleküler oksijen ayrılarak hidroksil radikali üretimini engeller ve oksidasyon verimi azalır (Nidheesh vd., 2013).

2.2.2.2 H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi

Hidrojen peroksit miktarı heterojen Fenton proseslerinde organik bileşiklerin oksidasyonunda çok önemli bir rol oynar (Idel-aouad vd., 2011). H_2O_2 konsantrasyonunun çeşitli Fenton proseslerinde organik kirleticilerin giderimi üzerindeki etkisi Fe^{2+} konsantrasyonuna benzerdir. Genellikle organik kirleticilerin giderim etkinliği H_2O_2 konsantrasyonunun artmasıyla artar (Bayar ve Erdoğan, 2019). Ancak fazla miktarda kullanılması işletme maliyetlerini artırmakla kalmaz, aynı zamanda oluşan hidroksil radikalleri ile reaksiyona girerek kirleticilerin giderimi üzerinde olumsuz etkiye neden olur (Hu vd., 2018).

2.2.2.3 Kirletici konsantrasyonunun etkisi

Atıksular üretim proseslerinden kaynaklı farklı organik kirletici konsantrasyonlarına sahiptir. Bu nedenle organik kirleticilerin konsantrasyonu, organik kirleticilerin giderim etkinliğini etkileyen önemli bir parametredir. Başlangıç organik kirletici konsantrasyonundaki artış daha düşük giderim verimliliğine neden olur ve giderim süresini uzatır (García-Rodríguez vd., 2016).

2.2.2.4 Sıcaklığın etkisi

Atıksuyun arıtılmasında sıcaklık önemli bir etkiye sahiptir. Daha yüksek sıcaklıklar reaksiyonun aktivasyon enerjisinin üstesinden gelmek için daha fazla enerji sağlayabileceğinden, sıcaklığın artırılmasıyla arıtma verimliliği arttırılabilir (Wang vd., 2016).

2.2.2.5 Katalizör türü ve miktarı

Farklı Fenton proseslerinin benzer oksidasyon mekanizmasını takip ettiği bulunmuştur: Katalizörler organik kirleticilerin çoğunu parçalayabilen hidroksil radikallerini üretmek için H_2O_2 'nin ayrışmasını katalize eder (Zhang vd., 2019). Bu nedenle organik kirleticilerin giderim etkinliğini etkileyen oldukça önemli bir parametredir. Heterojen kataliz reaksiyonlarında hız, katalizör miktarı ile orantılı bir artış göstermektedir (Çobanoğlu, 2022). Hem heterojen hem de homojen Fenton oksidasyon proseslerinde katalizörün aşırı ilavesi kirletici giderimini azaltabilir (Wang vd., 2016). Homojen Fenton benzeri proseslerde yüksek Fe^{2+} konsantrasyonu büyük hacimli çamur oluşumuna neden olacaktır ve bu durum sonraki çamur arıtma proseslerine olan ihtiyacı arttıracaktır. Bu nedenle, hem heterojen hem de homojen Fenton oksidasyon proseslerinde katalizör miktarının optimizasyonu yapılmalıdır (Wang vd., 2016). $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, homojen Fenton prosesinde ticari olarak kullanılmasına rağmen, diğer tipte demirli katalizörler de kullanılabilir. Manyetit (Fe_3O_4), hematit (Fe_2O_3), götit ($\alpha-FeOOH$), pirit (FeS_2) gibi demir oksit mineralleri ve içeriğinde demir bulunan doğal killer organik kirleticilerin giderilmesinde kullanılabilir (Mirzaei vd., 2017).

2.2.2.6 Katalizörün sızması

Metalin bir katalizörden sızması önemli bir faktördür. Metal iyonlarının sürekli sızması, heterojen bir katalizörün deaktivasyonuna ve sızan metal iyonlarından kaynaklanan ikincil kirliliğe neden olur. Bir katalizörden metal iyonlarının sızması ayrıca çözelti pH'ına da bağlıdır (Nidheesh, 2015).

2.2.2.7 Katalizörün kararlılığı

Katalizörün kararlılığı veya yeniden kullanılabilirliği, heterojen Fenton proseslerinin homojen Fenton proseslerine göre en büyük avantajlarından biridir. Homojen bir Fenton prosesinde çamur oluşumundan dolayı çözültideki demir içeriği reaksiyon süresi ile azalır. Geri kalan demir iyonları suda homojen olarak çözüldükleri için onları ayırmak çok zordur. Ancak, heterojen Fenton prosesinde tüm katalizörler katıdır ve çözültiden ayrılması çok kolaydır (Nidheesh, 2015). Bir katalizörün etkinliğinin

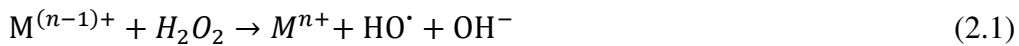
yanı sıra kararlılığı, endüstriyel uygulaması düşünüldüğünde çok önemlidir. Katalizörün yeniden kullanılabilirliği atık su arıtma maliyetini düşürür.

2.2.3 Heterojen Fenton Benzeri Katalizörler

Heterojen Fenton benzeri süreçler kullanılarak kalıcı organik kirleticilerin bozunması da son yıllarda büyük ilgi görmüştür. Krom, seryum, bakır, kobalt, mangan, rutenyum vb. gibi elementler birden fazla redoks durumuna sahiptir ve Denklem 2.1'de olduğu gibi geleneksel Fenton benzeri yollarla H_2O_2 'yi $HO^\bullet$ 'ye ayrıştırma yeteneğine sahiptir. Bu nedenle, yukarıdaki elementleri içeren bir katalizör, hidrojen peroksit ve organik kirleticilerin varlığında heterojen Fenton benzeri bir işleme tabi tutulur.

Dar çalışma pH aralığı ile sınırlı olan ve büyük miktarda demir çamuru üreten geleneksel Fenton prosesinin dezavantajlarının üstesinden gelmek için, heterojen Fenton prosesi geniş çapta çalışılmıştır. Heterojen Fenton reaksiyonunun anahtarı, geniş bir pH aralığında kullanılabilen ve ekstra enerji girişi olmadan kolayca ayrılabilen, yüksek katalitik aktiviteye sahip uzun vadeli kararlı heterojen Fenton katalizörlerini geliştirmektir (Dökkancı vd., 2010; Karthikeyan vd., 2011; Xue vd., 2018a, 2018b).

Zhou vd. (2014), yüksek spesifik yüzey alanlı manyetik gözenekli karbon mikrokürelere Fe^{+2} yükleyerek verimli bir heterojen Fenton katalizörü hazırladı. Hazırlanan verimli heterojen Fenton katalizörü, metilen mavisini (MM) atık sudan uzaklaştırmak için heterojen Fenton işleminde kullanıldı. Sonuçlar, MM'nin bozunma hızının pH 6,18'de 40 dakika içinde %90'ı aştığını gösterdi, bu da katalizörün nötr pH altında organiklerin bozunması için yüksek katalitik aktivite sergilediğini gösterdi. Özetle geleneksel Fenton prosesine göre kıyasla heterojen fenton prosesi geniş pH çalışma aralıklarına sahiptir (Zhang vd., 2019).



2.3 Killerin Sınıflandırması

Kil, alüminyum oksit/hidroksit levhalara bağlı silikat levhalardan oluşan katmanlı bir yapıya sahiptir ve bir veya daha fazla kil minerali içeren ince taneli bir topraktır (Hassan ve Hammed, 2011). Kil mineralleri esas olarak değişken miktarlarda demir, magnezyum, alkali metaller, alkalın toprak metalleri ve diğer katyonlarla birlikte sulu alüminyum fillosilikatlardan oluşur (Elkoca, 2011, Değermenci vd., 2022).

Killerin yapısında kalsit, kuvars, pirit ve feldspat gibi safsızlık mineralleri bulunur (Uysal, 2010). Kil minerallerinin ve minerali olmayan bileşiklerinin bileşimi, çözünebilir tuzlar, organik materyaller, kilin yapısı ve değişebilen iyonlar kilin özelliklerini etkileyen temel faktörlerdir. Kil, esas olarak ince taneli minerallerden oluşan, uygun su içeriğinde doğası gereği plastik olan ve kurutulduğunda veya pişirildiğinde sertleşecek olan, doğal olarak oluşan bir malzemeyi ifade eder. Kil mineralleri, ince parçacık boyutuna sahip sulu alüminosilikatlardır (Elkoca, 2011).

Kil, hem boyut hem de kayaç terimi olarak terminolojide kullanılmaktadır. Çok ince taneli, esas olarak magnezyum-alüminyum sulu silikatlarından meydana gelen, su ilave edildiğinde plastiklik kazanan doğal bir malzeme olarak da bilimsel terminolojide yer almaktadır. Grim (1968) tarafından kristal ve allofon (amorf) yapılı olanlar şeklinde iki sınıfa ayrılmaktadırlar. Zincir yapılı ve iki, üç, dört katmanlı olarak dört ana grupta kristal yapılı olan kil grupları toplanmaktadır (Tablo 2.7) (Temelli, 2005).

Tablo 2.7 Kil grupları

Katman sayısı	Grubu	Türü	Kimyasal formülü
2	Kaolin	Kaolinit Halloysit Dikit Nakrit Andellit Anaksit	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
3	Smektit	Montmorillonit Saponit Hektorit Nontronit Badellit	$5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO} \cdot 24\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O}, \text{CaO})$ $18\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 22\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O}, \text{CaO})$ $16\text{MgO} \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot 24\text{SiO}_2 \cdot 6(\text{F}, \text{H}_2\text{O})(\text{Na}_2\text{O})$ $6\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 22\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O}, \text{CaO})$ $13\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 38\text{SiO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O}, \text{CaO})$
	İllit veya Mika	İllit Muskovit Flogopit Biyotit	$(\text{A}_{14}\text{Fe}_4\text{Mg}_6)\text{O}_{20} \cdot (\text{OH}) \cdot 4\text{K}_y(\text{Si}_8 - \text{Yal}_y)$ $\text{K}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2 \cdot \text{K} \cdot \text{Mg}_3 \cdot \text{Al}(\text{SiO}_4)_3$ $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3 \cdot (\text{Al}, \text{Fe}) \cdot \text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot (\text{OH})_2$
4	Klorit	Atapuljit (Poligorskit) Allofan Sepiyolit (Zincir Yapılı)	$\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Al} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Smektit grup killeri, bu gruptaki killerin yapıları kaolinite benzer alüminyum silikat gibi olmalarına rağmen çok farklı görünmektedir. Kalsiyum, sodyum, demir, magnezyum elementlerini içerirler. Saponit, stevensit, montmorillonit vb bu grupta yer alırlar (Elkoca, 2011). Bentonit killeri bu grupta yer almaktadır. ABD Wyoming ili Ford-Benton civarında görülen kolloidal yapı gösteren ve plastisitesi fazla olan çeşitli bir kile bentonit ismi verilmiş. Fransa’da Montmorillon bölgesinde rastlanan ve aynı özellikleri gösteren diğer bir kile de montmorillionit ismi verilmiştir. Bu iki kil, kendileriyle aynı özellikleri gösteren smektit grubu killeri olarak bilinmektedir. Bentonitin %80’inden fazla montmorillonit killlerinden meydana gelmektedir. Montmorillonit kilinin ticari ismi olarak da bilinen bentonit kili, endüstride sıkça kullanılmaktadır (İşçi, 2015). Bentonit, genellikle iyi bilinen bir adsorban kildir, volkanik külün su mevcudiyetinde ayrışmasıyla oluşur. Bentonit, baskın katyonik elementine göre sodyum bentonit, potasyum bentonit, kalsiyum bentonit ve alüminyum bentonit olarak sınıflandırılır. Sütunlu bentonit, iyi bilinen bir heterojen Fenton katalizörüdür. Arora vd. (2010), gül bengalinin bozunması için bir foto-Fenton

katalizörü olarak hidroksil demir ile desteklenmiş bentonit kullanmış ve nötr pH'ta gözlemlenen optimal uzaklaştırma verimini sağlamıştır (Nidheesh, 2015).

Montmorillonitte, oktahedral tabakasındaki Al^{3+} ile Mg^{2+} 'nin yer değiştirmesi yoluyla negatif yüklü bir tabaka oluşur ve bu yük, interlamellar boşlukta adsorbe edilen hidratlı katyonlar tarafından dengelenir. Bu katyonlar kolayca ikame edilebilir. Bu nedenle, montmorillonitin hem katyon değiştirme yeteneği hem de negatif yükü, onu iyonik nanoparçacıkların bir değişim yöntemiyle gömülmesi için uygun hale getirir. Bu özellik, montmorillonite dayalı verimli heterojen Fenton katalizörlerinin oluşumuyla sonuçlanır (Nidheesh, 2015).

İllit grubu killeri, smektitlerden farkı potasyum içermeleridir. Bu gruba mika da denir. Muskovit grubun üyesidir (Elkoca, 2011). Primer bir mineral olan muskovitte, Alüminyum (Al) ile Silisyum (Si) iyonlarının %25'i yer değiştirmiştir. Magnezyum ile de oktahedron tabakasındaki Alüminyumun bir kısmı yer değiştirebilir. Muskovit'e göre illit, daha az K^+ içerir. Mika olmayan ve mika olan olarak illit grubu ikiye ayrılmaktadır. Mika olan illitler, K^+ iyonlarının mika tabakaları arasından eksilmeleriyle oluşurlar. Mika olmayan illitler ise primer minerallerinin iyon ve koloit halinde parçalanmasıyla meydana gelen ürünlerin tekrardan birleşme ile oluşurlar. Toprakta zamanla parçalanan illit minerallerinde H^+ iyonları ile K^+ iyonlarıyla yer değiştirir ve bağların zayıflamasıyla kristal şişebilir. Toprakta K^+ kaynağı olarak bu mineraller önem taşımaktadır (Batur, 2018)

Kaolinit grubu killeri, kaolinit ($2SiO_2$, Al_2O_3 , $2H_2O$) ana mineralidir. Saf kaolinit yatakları bulunmayıp, silisyum oksit, demiroksit, silika cinsinde mika türü yabancı maddeler bulunmaktadır. Kaolinit, katmanlı bir silikat kil mineralidir. Kimyasal formül $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ 'dir. İçinde bir tetrahedral tabaka oksijen atomları aracılığıyla bir oktahedral alümina oktahedra tabakasına bağlanır. Kaolinit, genellikle feldspat gibi alüminyum silikat minerallerinin kimyasal aşınmasıyla üretilen, düşük büzülme-şişme ve katyon değişim kapasiteleri sergileyen yumuşak, toprak beyazı bir mineraldir. Kaolin veya çin kili, kaolinit ile zenginleştirilmiş bir kayadır. Kaolinit ve kaolin, heterojen Fenton proseslerinde etkin destekler olarak kullanılmıştır (Nidheesh, 2015).

Klorit grubu killeri, yeşil renkte ve ince tane şekildedir. Demir(II), magnezyum, demir(III), alümina içerirler (Elkoca, 2011). Klorit minerali topraklarda fazlasıyla bulunan klorit mineralleri bazaltik, serpantin ve sedimenter kayaların parçalanması ile oluştuğu gibi toprakta da yer alabilir. Magmatik kayalarda, mika ve piroksen minerallerinin değişimi ile meydana gelir. Kristal biçimi levhamsı olup bazen de prizmatiktir. Tipi yeşil rengi ayırıcı özelliklerindendir (Batur, 2018).

Killer doğal, bol, ucuz ve çevre dostu olduğundan, killerin heterojen Fenton katalizörleri olarak kullanımı, toprak, yeraltı suyu, tortu ve endüstriyel atıkların dekontaminasyonu için umut verici bir alternatiftir (Hassan ve Hammed, 2011). Sulu bir ortamda fenolün giderimi amacıyla yapılan bir çalışmada, demir açısından zengin kırmızı kil heterojen Fenton katalizörü olarak kullanmış ve 6 saatlik temas süresinden sonra kirleticinin uzaklaştırdığını ve %70 toplam organik karbon gideriminin sağlanabileceğini gözlemlemişlerdir.

Bununla birlikte, kilin Fenton katalizörü olarak kullanımıyla ilgili bir problem, düşük demir konsantrasyonudur. Kil, daha fazla miktarda değişebilir katyon içermesine rağmen, kil minerallerindeki demir konsantrasyonunu katyon değiştirme yöntemleriyle artırmak çok zordur. Bu zorluk, sütunlama ve emprenye yöntemleri ile giderilebilir. Sütunlama, katmanlı bir bileşiğin, katman yapısını koruyarak termal olarak kararlı mikro ve/veya mezo gözenekli bir malzemeye dönüştürülmesi işlemidir. Sütunlu killeri, polikasyonların mika benzeri veya 2:1 tabaka yapılı katmanlı silikatların galerilerine eklenmesi yoluyla türetilen bir mikro gözenekli katı asitler sınıfıdır. Sütunlama maddesi, tabakalı bir bileşiğin bitişik tabakaları arasına eklenebilen, çözücünün çıkarılmasından sonra bitişik tabakalar arasındaki boşluğu koruyan ve tabakalar arasında deneysel olarak gözlemlenebilir bir gözenek yapısı üreten herhangi bir bileşiktir. Sütunlu kil sentezi için en yaygın olarak kullanılan sütunlama maddesi, özellikle montmorillonit, beidellit veya saponit gibi smektit killerin katmanları arasına katılan Keggin benzeri iyon $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ 'dır. Sütunlama işlemi üç adımdan oluşur. Çok değerlikli bir katyonun polimerizasyonu ve polikasyonun kilin ara katman boşluğuna eklenmesi bu süreçteki ilk iki adımdır. Son adım, yüksek termal kararlılığa ve geniş bir yüzey alanına sahip sabit bir metal oksit sütunu oluşturmak için sütunlama ajanını dehidrate eden ve dehidroksile eden bir kalsinasyon prosesi veya

interkalasyonlu kil mineralinin ısıtılması işlemidir. Kalsinasyon işleminden sonra oluşan sabit, sert metal oksit sütun olarak bilinir ve sütunlar kil katmanlarını destekleyerek çökmelerini önler. Sütunlu killere demir, sütunlama çözeltisine demir tuzları eklenerek ve ardından bir kalsinasyon işlemi ile eklenebilir (Nidheesh, 2015).

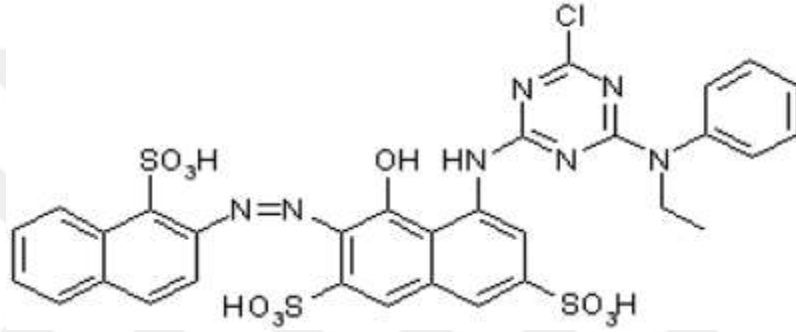
De Le'on vd. (2013), metilen mavisinin azaltılması için demir sütunlu kil sentezledi ve %87'den fazla boya giderimi gözlemledi. Yazarlar ayrıca demir sütunlu kilden çok az demir türü sızdığını gözlemlediler. Sürekli akışlı bir reaktörde 350 saatlik aktiviteden sonra bile Tatibouët

vd. (2005), %2'den daha az demir liçi gözlemlendi. Bu, demir sütunlu kilin ek bir avantajıdır. Emprenye, kile demir sokmanın diğer bir yöntemidir. İki tür emprenye yöntemi vardır: ıslak emprenye ve yeni başlayan ıslak emprenye. İlk yöntemde, bir demir tuzu çözeltisine kil eklenir ve suyu buharlaştırmak için bir süre ısıtılır. Daha iyi katalitik aktivite için kurutulmuş ürünün kalsinasyonu gereklidir. İkinci yöntem, birinci yöntemle benzer. Ancak ikinci yöntemde, demir tuzu çözeltisinin hacmi, kil parçacığının toplam gözenek hacmine eşittir. Hassan ve Hameed (2011), reaktif mavi 4 ve asit kırmızısı 1'in sulu çözeltiden oksidatif olarak uzaklaştırılması için demir içeren top kil hazırladı. 180 dakikalık reaksiyondan sonra, asit kırmızısı 1'in %99'u demir içeren bilyeli kil varlığında bozuldu. Ayrıca, aynı miktarda reaktif mavi 4, reaksiyonun 140 dakikası içinde bozuldu. (Nidheesh, 2015).

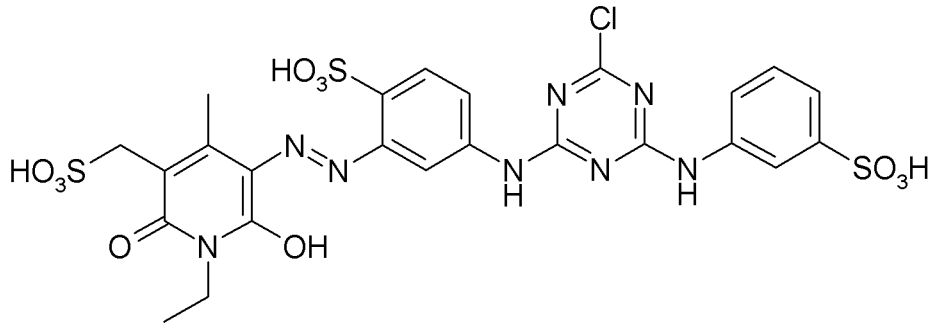
3. MATERYAL VE METOD

3.1 Kullanılan Kimyasallar Maddeler

Bu çalışmada boyar madde olarak Reaktif Kırmızı 218 (RK218) ve Reaktif Sarı 95 (RS95) kullanılmıştır. Hidrojen peroksit (H_2O_2 , 35%) Merck'ten sodyum hidroksit ($NaOH$, >99%) ve sülfürik asit (H_2SO_4 , 96%) Sigma-Aldrich'den satın alındı. RK218 ve RS95'in kimyasal yapıları sırasıyla Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Reaktif Kırmızı 218'in kimyasal yapısı (Han vd., 2010)



Şekil 3.2 Reaktif Sarı 95'in kimyasal yapısı

3.2 Sentetik Atık Su

Reaktif Kırmızı 218 ve Reaktif Sarı 95 içeren atık su istenen boyar madde konsantrasyonuna göre boyar maddenin hesaplanan miktarı saf su içerisine eklenmesi ile hazırlanmıştır. Boyar maddelerin stok çözeltisi, 1 L saf suya 1000 mg boyar madde eklenerek hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden, istenilen konsantrasyonlar uygun bir şekilde seyreltilerek kullanılmıştır.

3.3 Deneysel Prosedür

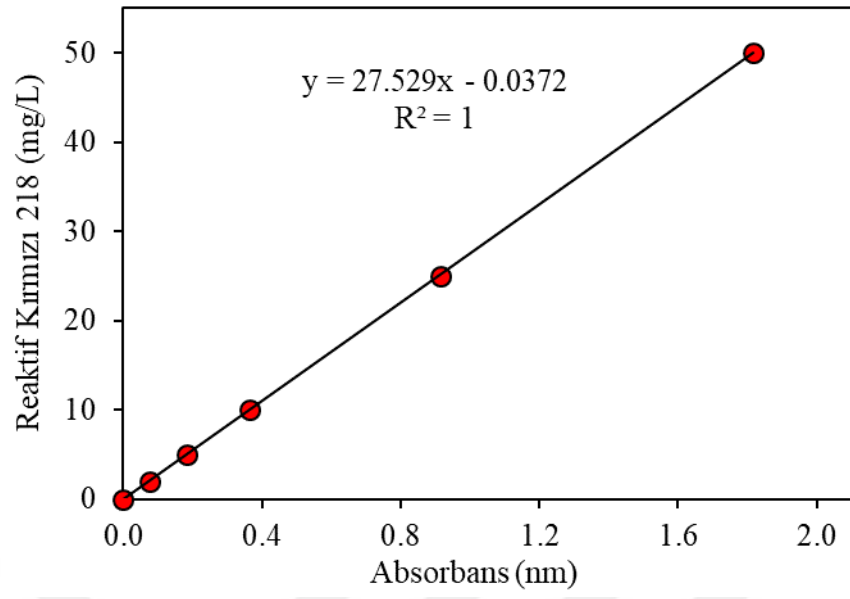
Deneylerde çift cidarlı cam reaktör kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan çözelti hacmi 250 mL'dir ve deneyel sistemde Şekil 3.3'te verilmiştir. Numuneler önceden belirlenmiş zaman aralıklarında alındı ve sodyum sülfid ilave edilerek hidrojen peroksit uzaklaştırılmıştır. Ardından 5000 rpm karıştırma hızında 5 dakika santrifüjlendikten sonra spektrofotometrede konsantrasyon değerleri ölçülmüştür.



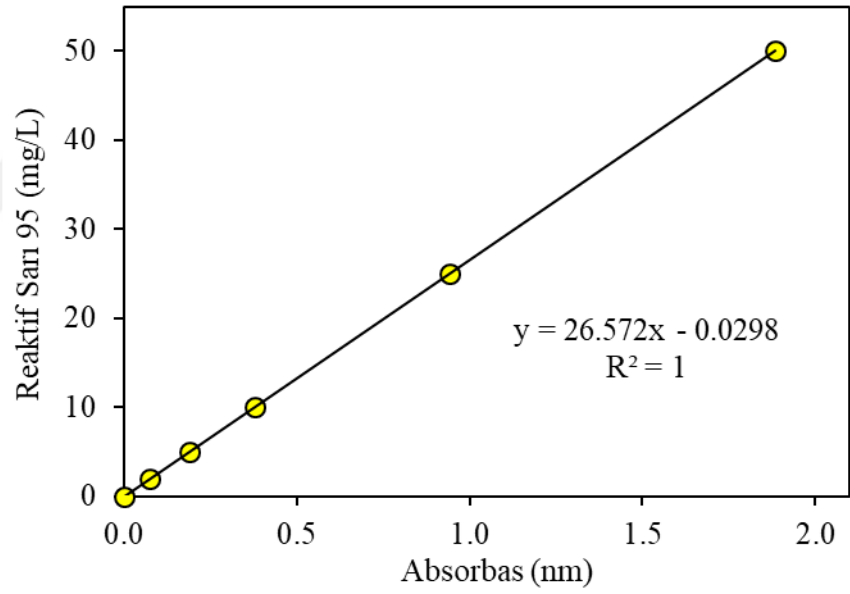
Şekil 3.3 Deneyel sistem

3.4 Kalibrasyon eğrisinin hazırlanması

1 gram RK218 ve RS95 boyaı ayrı ayrı 1000 mL saf su içerisinde çözölerek 1000 mg/L konsantrasyonda stok çözeltieler elde edildi. Bu stok çözeltielerden seyreltme yapılarak 50 mL için 0, 2, 5, 10, 25 ve 50 mg/L konsantrasyonlarında boyar madde içeren çözeltieler kalibrasyon eğrisi oluşturmak için hazırlandı. En yüksek absorbans değeri RK218 ve RS95 için sırasıyla 548 ve 420 nm olarak gözlendi. Belirlenen dalga boyunda hazırlanan kalibrasyon eğrieleri Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.4 RK218 kalibrasyon eğrisi



Şekil 3.5 RS95 kalibrasyon eğrisi

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1 Doğal Kilin Karakterizasyon Çalışmaları

4.1.1 XRF Analizi

Kastamonu'nun Tosya ilçesinden toplanan doğal kilin kimyasal bileşimlerini belirlemek için XRF analizi yapılmış ve sonuçlar Tablo 4.1'de verilmiştir. XRF sonuçları kilin ana bileşenlerinin SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , CaO ve Fe_2O_3 olduğunu göstermektedir. SiO_2 'nin %40,32 ile en yüksek ağırlık yüzdesine sahip olduğu bulunmuştur. Bunları sırasıyla %12,11 ile Fe_2O_3 , %11,32 ile Al_2O_3 , %11,18 ile MgO ve %10,44 ile CaO takip etmektedir. Eser miktarda sodyum, potasyum ve titanyum oksit bulunur. Ayrıca, SiO_2 ve Al_2O_3 içerikleri arasında bir korelasyon olmaması ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,6$), SiO_2 fazlalığının kuvars varlığından kaynaklandığını gösterir (Hadjltaief vd., 2014).

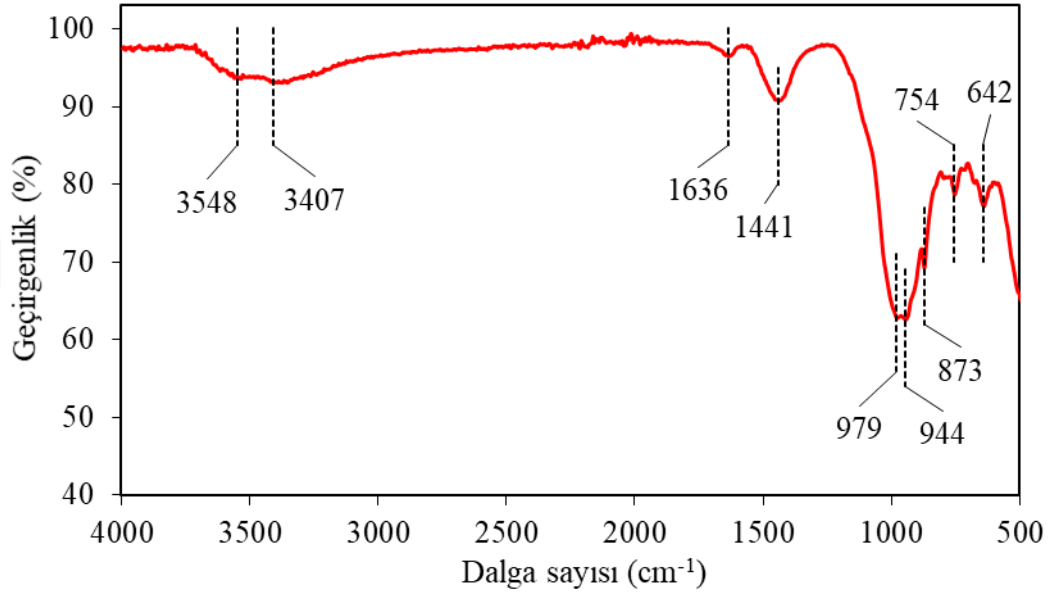
Tablo 4.1 Doğal kilin XRF ile belirlenen bileşimi (% ağırlık).

SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	TiO_2	K_2O	P_2O_5
40,32	12,11	11,32	11,18	10,44	1,96	1,88	1,02	0,25

4.1.2 FT-IR Analizi

FT-IR spektrumları killerin karakterizasyonu için kullanılmaktadır (Değermenci vd., 2022). Çalışma kapsamında kullanılan doğal kilin FT-IR spektrumu Şekil 4.1'de gösterilmektedir. $3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ arasındaki geniş bant civarında gözlenen pikler katmandan ve katmanlar arası su moleküllerinden O-H gerilme titreşimlerini ifade etmektedir (Wang vd., 2013). Bu aralıkta görülen pikler Al^{3+} , Fe^{2+} ve Mg^{2+} katyonlarıyla bağlı OH grubuna ve kristal yapılar üzerinde emilen H_2O moleküllerinin OH grubu germe titreşimini yansıtabilir (Ndzana vd., 2022). Yaklaşık 1636 cm^{-1} 'deki bant, kil içeriğinde bulunan Al ve Mg'a bağlı su molekülünün karakteristik bükülme titreşimidir (Alkaram vd., 2009; Gu vd., 2019). 1441 cm^{-1} ve 873 cm^{-1} 'deki pikler karbonat gerilme titreşimlerine karşılık gelir (Georgopoulos vd., 2021). 754 cm^{-1} , ve

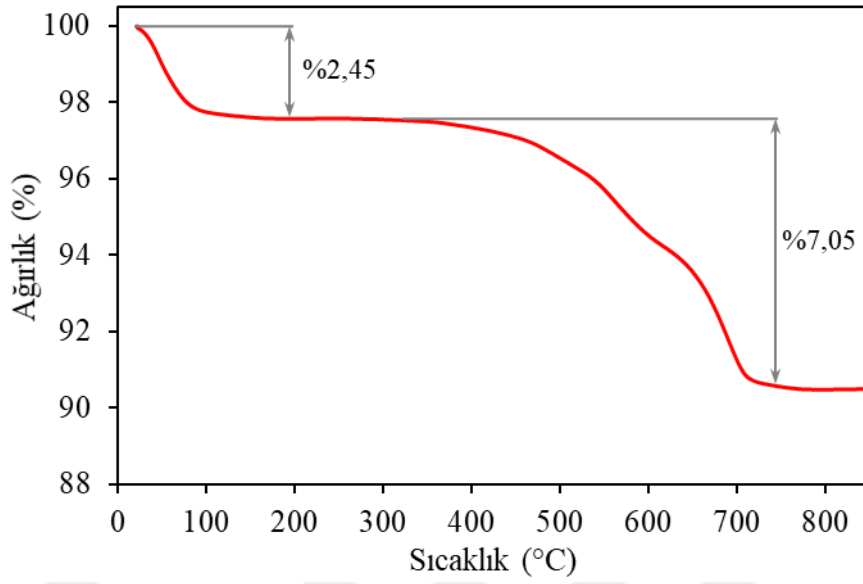
642 cm^{-1} 'deki pikler Si-O-Al bağlarının simetrik gerilme titreşimlerine karşılık gelir (Sedira vd., 2018). Silikatların en yoğun spektral özellikleri, SiO_4 tetrahedranın asimetrik gerilme titreşimlerine atfedilen 1100-900 cm^{-1} aralığında karmaşık bir bant grubu olarak görünür (Mostafa vd., 2009). Bu aralıkta tespit edilen 979 cm^{-1} ve 944 cm^{-1} pikleri Si-O-Si germe gerilme titreşimlerine atfedilir (Dincer vd., 2020).



Şekil 4.1 Doğal kilin FT-IR spektrumu

4.1.3 TGA Analizi

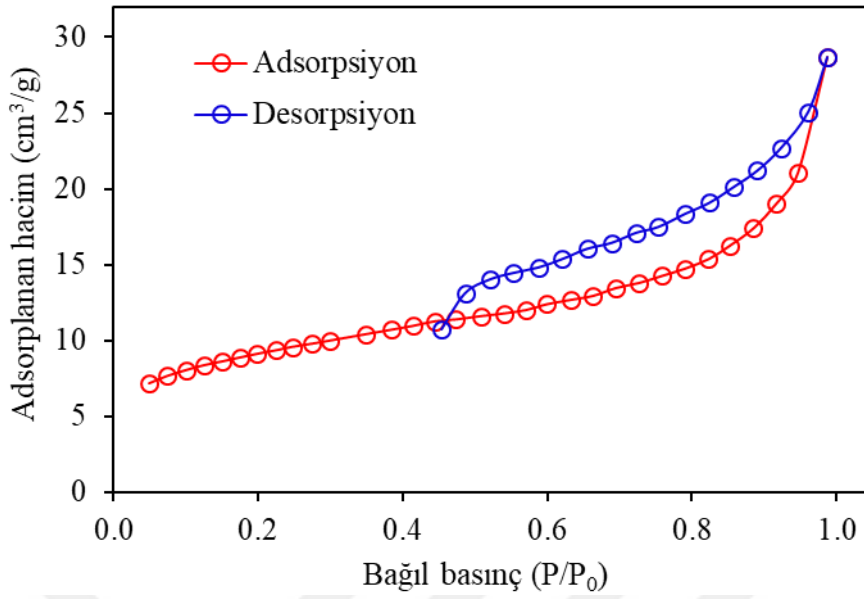
Termal analiz için yaklaşık 15 mg doğal kil örneği alümina potasına yerleştirildi ve daha sonra azot gazı akışında 5°C/dakika ısıtma hızıyla ısıtılmıştır. Doğal kilin termal stabilitesi 850°C'ye kadar TGA ile ölçülmüş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.2'de verilmiştir. İlk ağırlık kaybı 25-200°C sıcaklık arasında su moleküllerinin buharlaşmasından kaynaklandığı ve %2,45 ağırlık kaybı belirlenmiştir. İkinci ağırlık kaybı ise 300-750°C sıcaklık arasında olup %7,05 ağırlık kaybı görülmüştür.



Şekil 4.2 Doğal kilin termal analiz eğrisi

4.1.4 BET Analizi

Şekil 4.3 doğal kil için azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermini göstermektedir. Ölçülen adsorpsiyon izotermi IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) tarafından önerilen fiziksel adsorpsiyon izotermi sınıflandırmasına göre Tip IV ve H₃ tipi Histerez döngüsü olduğu söylenebilir (Thommes vd., 2015). Tip IV, kılcal yoğunlaşmanın daha yüksek bağıl basınçlarda meydana geldiği mezogözenekli malzemelerin özelliğidir. BET (Brunauer-Emmet-Teller) analizinden hesaplanan yüzey alanı 32,72 m²/g'dır. BJH (Barrett-Joyner-Halenda) analizinden belirlenen toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek yarıçapı sırasıyla 0.0444 cm³/g ve 2,72 nm'dir.



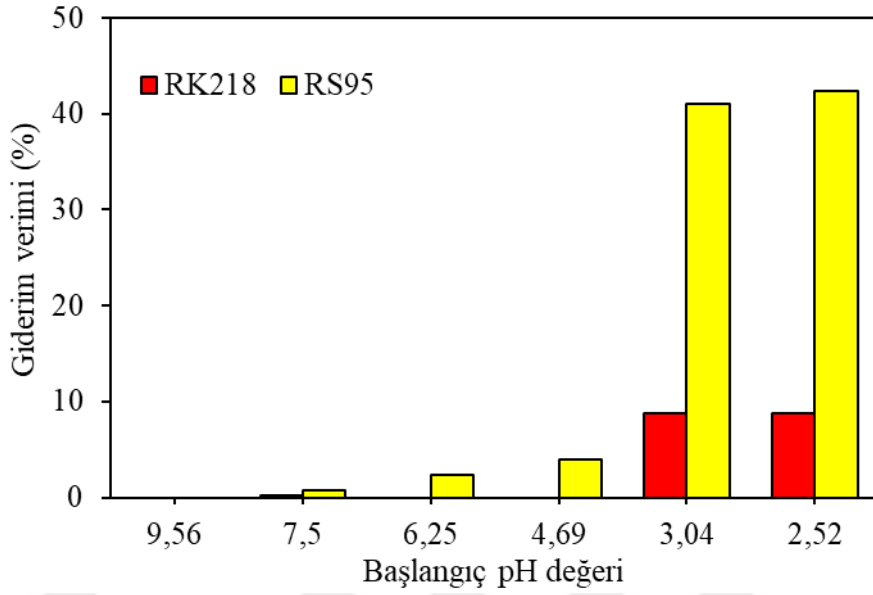
Şekil 4.3 Azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi

4.2 Heterojen Fenton Oksidasyon Prosesi ile Boyar Madde Giderim Çalışmaları

RK218 ve RS95 giderimi amacıyla uygulanan heterojen Fenton oksidasyon prosesinde katalizör olarak doğal kil kullanılmıştır. Çözelti pH'ı, kil (katalizör) miktarı, hidrojen peroksit dozajı, boyar madde konsantrasyonu ve çözelti sıcaklığının RK218 ve RS95 giderimine etkisi araştırılmıştır.

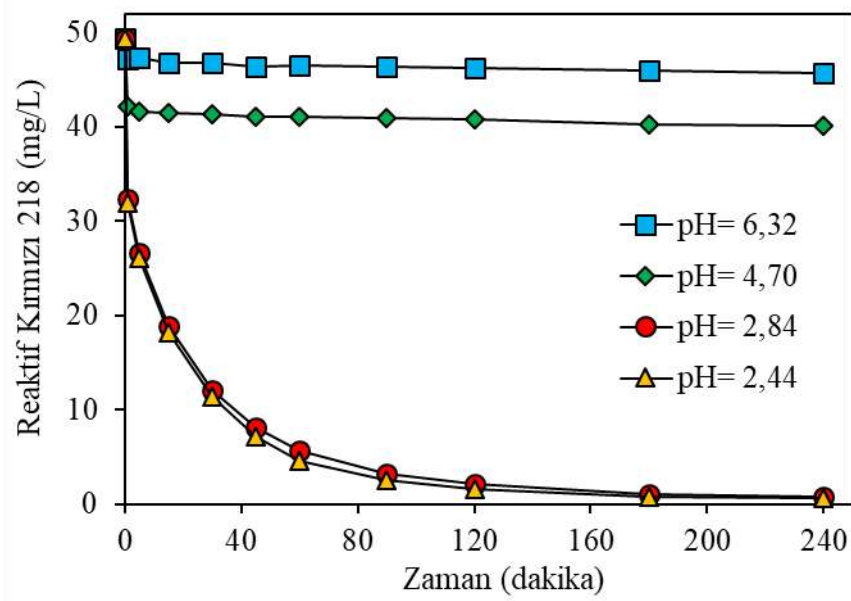
4.2.1 pH'ın Boyar Madde Giderimine Etkisi

Öncelikle doğal kilin farklı pH değerlerinde adsorpsiyon ile boyar madde giderimi sağlayıp sağlamadığını belirlemek amacıyla adsorpsiyon deneyleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.4'te verilmiştir. RK218'in pH değeri 3,04 ve 2,52'de adsorpsiyonla yaklaşık %9 giderim gözlenmiştir. pH değeri 3,04'ten büyük olan değerlerde RK218 giderimi gözlenmemiştir. Ancak RS95 için adsorpsiyon giderimleri RK218'den daha yüksektir. pH değeri 3,04 ve 2,52'de RS95 giderimleri %42 civarında bulunmuştur. pH değeri 4,69 ise %4 gibi çok düşük adsorpsiyon verimi gözlenmiştir. Her iki boya içinde bazik şartlarda adsorpsiyon ile giderim gözlenmemiştir.

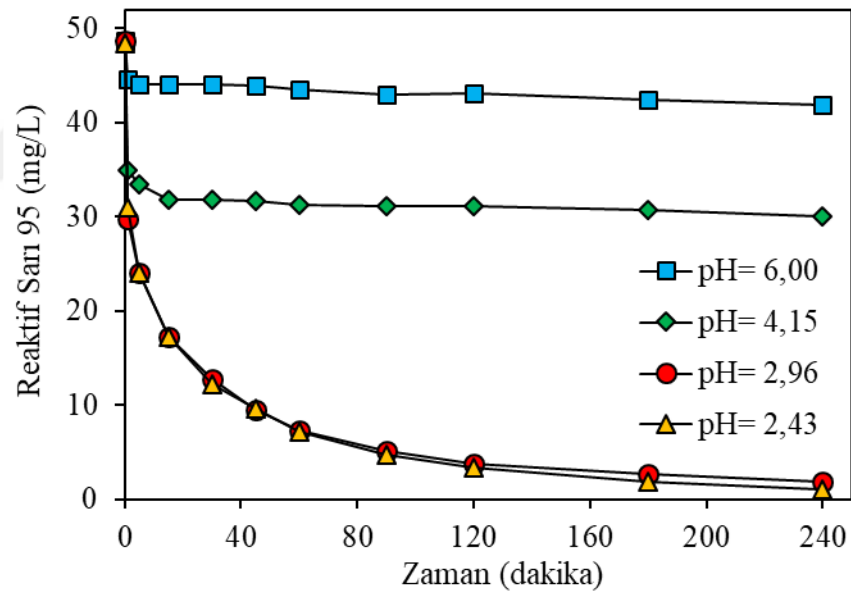


Şekil 4.4 Farklı pH değerlerinde adsorpsiyon ile boyar madde giderimi

Şekil 4.5'te RK218 ve Şekil 4.6'da RS95 için 240 dakika süren Fenton oksidasyon yöntemi ile pH'a bağlı grafikler gösterilmiştir. Deneyler oda sıcaklığında yapılmış olup (17,9°C – 18,9°C), başlangıç RK218 ve RS95 konsantrasyonları 50 mg/L'dir. Katalizör olarak kullanılan doğal kil miktarı 2,25 g, H₂O₂ miktarı 0,108 mL (5 mM) ve farklı pH değerleri için ilave edilen 1 M H₂SO₄ miktarları sırasıyla 0,7; 1,4; 2,1 ve 2,8 mL'dir. Deney süresi boyunca belli zamanlarda (0; 1; 5; 15; 30; 45; 60; 90; 120; 180; 240 dakika) numuneler alınmış ve sodyum sülfite ilave edildikten sonra 5 dakika 5000 rpm karıştırma hızında santrifüjlenmiştir. Daha sonra spektrofotometrede konsantrasyonları ölçülmüştür. RK218 için ilave edilen asit miktarları ile pH değerleri sırasıyla 6,32; 4,70; 2,84 ve 2,44 olarak ölçülmüştür. Bu pH değerleri için RK218 giderimleri ise 240 dakika sonunda sırasıyla %7,2; %18,6; %98,5 ve %98,7 olarak ölçülmüştür. RS95 için ilave edilen asit miktarları ile pH değerleri sırasıyla 6,00; 4,15; 2,96 ve 2,43 olarak ölçülmüş ve bu pH değerleri için RS95 giderimleri ise 240 dakika sonunda sırasıyla %13,9; %38,2; %97,9 ve %96,8 olduğu görülmüştür. Her iki boyar madde içinde düşük pH değerlerinde yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Bu durum ilave edilen H₂O₂'nin doğal kil içerisinde bulunan demir varlığında hidroksil radikallerinin oluşumuna bağlanmıştır. Bu sonuçlardan heterojen Fenton oksidasyon prosesinde pH değerinin çok önemli bir parametre olduğu ve RK218 için pH 2,84 (~3) ve RS95 için pH 2,96 (~3) optimum değer olarak belirlenmiştir. Bu değerleri sağlamak için ilave edilen 1 M'lık H₂SO₄ miktarı ise 2,25 g doğal kil için 2,1 mL'dir.



Şekil 4.5 Reaktif Kırmızı 218 giderimine pH'nin etkisi (Boya konsantrasyonu= 50 mg/L; Kil miktarı= 2,25 g; H₂O₂= 0,108 mL; Hacim=250 mL; Sıcaklık= Oda sıcaklığı)

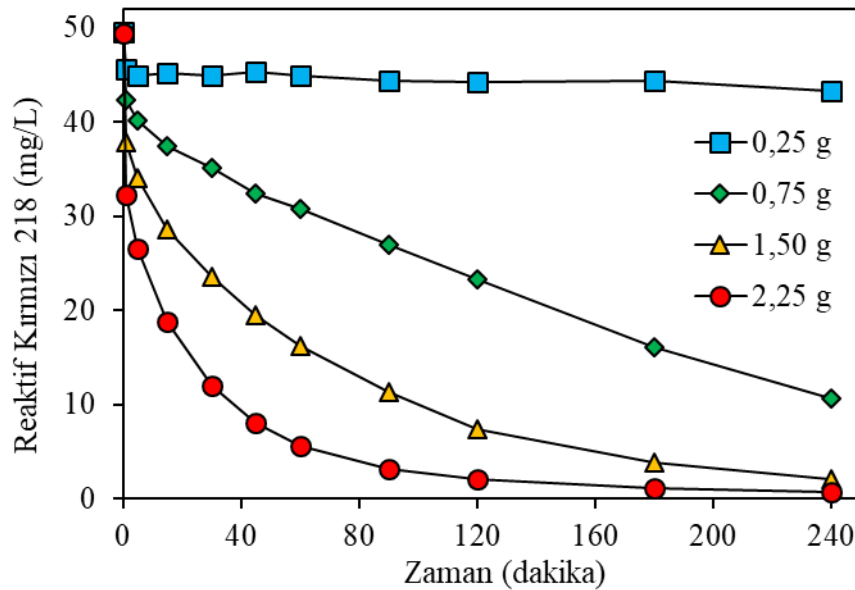


Şekil 4.6 Reaktif Sarı 95 giderimine pH'nin etkisi (Boya konsantrasyonu= 50 mg/L; Kil miktarı= 2,25 g; H₂O₂= 0,108 mL; Hacim=250 mL; Sıcaklık= Oda sıcaklığı)

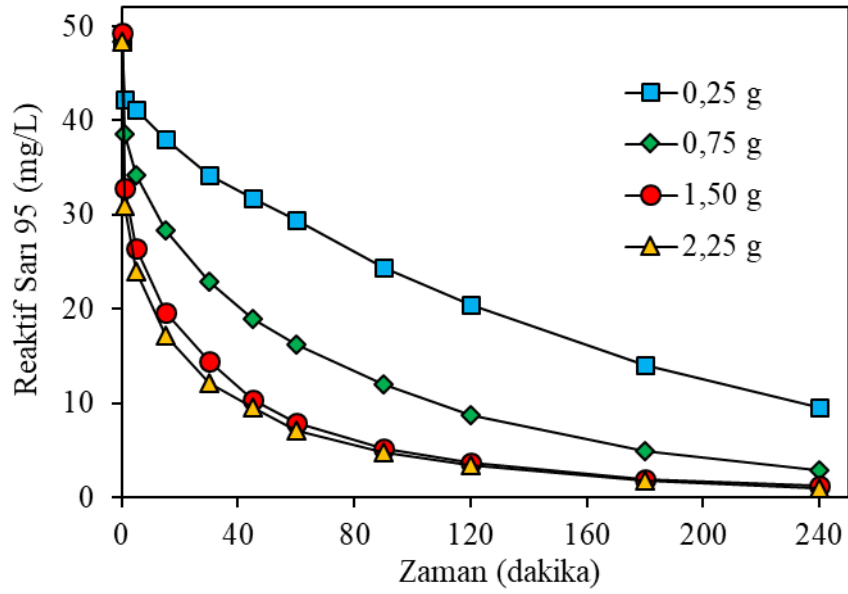
4.2.2 Kil Miktarının Boyar Madde Giderimine Etkisi

Heterojen Fenton oksidasyon prosesinde boyar madde gideriminde kullanılan kil miktarının etkisi RK218 için Şekil 4.7'de RS95 için Şekil 4.8'de verilmiştir. Deneyler oda sıcaklığında yapılmış olup, başlangıç RK218 ve RS95 konsantrasyonları 50 mg/L'dir. Katalizör olan doğal kil miktarları sırasıyla 0,25; 0,75; 1,50 ve 2,25 g'dır.

H₂O₂ dozajı ise 0,108 mL (5 mM)'dir. Çözeltilere ilave edilen kil miktarları ile çözelti pH değerleri 9,56 değerine kadar artmıştır. Bu durum kil içerisinde bulunan CaO'ya bağlanabilir. pH değerini yaklaşık 3'e getirmek için 0,25; 0,75; 1,50 ve 2,25 g kil için sırasıyla 0,6; 0,9; 1,6 ve 2,1 mL 1 M H₂SO₄ ilave edilmiştir. Belli zaman aralıklarında alınan numunelerde RK218 giderimleri 240 dakika sonunda sırasıyla %12,6; %78,5; %95,7 ve %98,5 olarak ölçülmüştür. RS95 için ilave edilen kil miktarları ile giderim verimleri ise sırasıyla %80,3; %93,9; %97,5 ve %97,9 olduğu görülmüştür. Sonuçlardan katalizör miktarının artırılması ile boyar madde giderimlerinin arttığı belirlenmiştir. Heterojen Fenton proseslerinde, Fe²⁺ iyonları veya Fe³⁺ iyonları ile hidrojen peroksit arasındaki reaksiyon, katalizörün spesifik alanına bağlı olarak katalizörlerin katı yüzeyinde gerçekleşir (Zhang vd., 2009). Dolayısıyla kil ilavesindeki artış daha yüksek alana karşılık gelmektedir. Bu artış hidroksil radikalleri oluşturmak için hidrojen peroksitin daha hızlı ayrışmasıyla sonuçlanacaktır (Hassan ve Hameed, 2011). RS95 giderimleri incelendiğinde 1,50 g ile 2,25 g katalizör kullanımı arasında önemli bir fark olmadığı söylenebilir. Dolayısıyla kullanılan katalizör (kil) miktarını 1,50 g'dan 2,25 g'a arttırmak RS95 gideriminde önemli bir değişim göstermemiştir. Ancak yapılan bir çalışmada demir konsantrasyonlarındaki artışların giderim verimliliğini azaltabileceği belirtildiğinden (Xu vd., 2016) daha yüksek katalizör (kil) miktarlarının etkisi araştırılmamıştır.



Şekil 4.7 Reaktif Kırmızı 218 giderimine kil miktarının etkisi (Boya konsantrasyonu= 50 mg/L; pH= ~3; H₂O₂= 0,108 mL; Hacim=250 mL; Sıcaklık= Oda sıcaklığı)

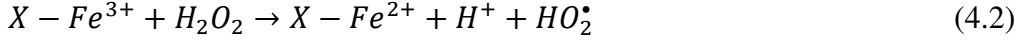
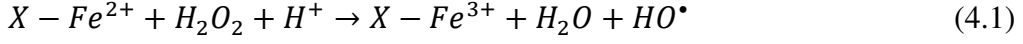


Şekil 4.8 Reaktif Sarı 95 giderimine kil miktarının etkisi (Boya konsantrasyonu= 50 mg/L; pH= ~3; H₂O₂= 0,108 mL; Hacim=250 mL; Sıcaklık= Oda sıcaklığı)

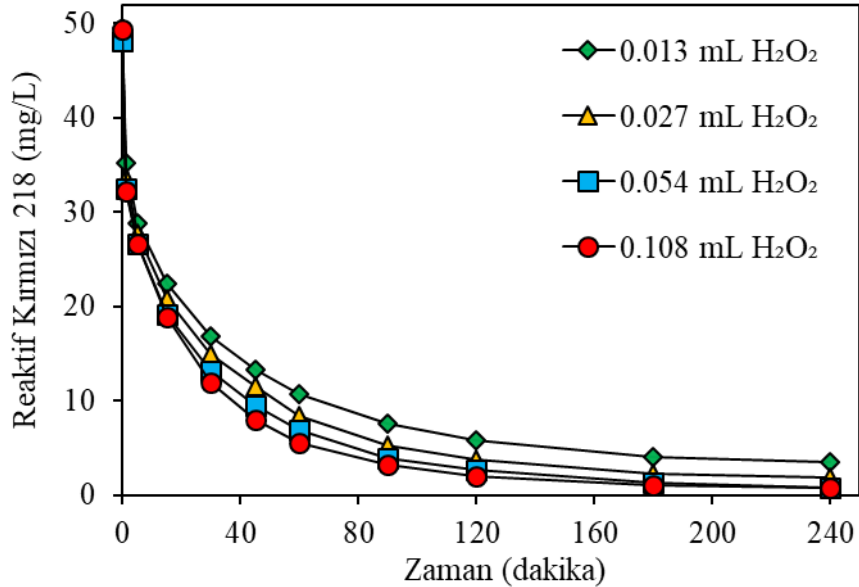
4.2.3 H₂O₂ Dozajının Boyar Madde Giderimine Etkisi

Heterojen Fenton oksidasyon prosesinde H₂O₂ dozajı boyar madde giderimi etkileyen parametrelerden biridir. H₂O₂ dozajının boyar madde giderimine olan etkisi RK218 için Şekil 4.9’da RS95 için Şekil 4.10’da verilmiştir. Deneyler oda sıcaklığında yapılmış olup, başlangıç RK218 ve RS95 konsantrasyonları 50 mg/L’dir. Katalizör (doğal kil) miktarı ise 2,25 g ve pH ayarlamak için kullanılan H₂SO₄ miktarı 2,1 mL’dir. H₂O₂ dozajları sırasıyla 0,013; 0,027; 0,054 ve 0,108 mL’dir. Hidrojen peroksit miktarındaki artış ile hem boyar madde giderme hızının hem de boyar madde giderme etkinliğinin her iki boya içinde arttığı görülmektedir. Hidrojen peroksit konsantrasyonunun artması, daha fazla hidroksil radikalının üretilmesine yol açacaktır (Denklem 4.1 ve 4.2). Ancak boyar madde giderim etkinliği hidrojen peroksit uygulandığı kadar artmamıştır. İlave edilen H₂O₂ miktarları için RK218 giderimleri 240 dakika sonunda sırasıyla %92,8; %96,3; %98,3 ve %98,5 olarak ölçülmüştür. RS95 giderim verimleri ise ilave edilen H₂O₂ miktarları ile sırasıyla %81,7; %91,7; %96,8 ve %97,9 olduğu görülmüştür. Yüksek konsantrasyonlar H₂O₂ varlığında ise hidroksil radikallerinden daha az oksitleme kapasitesine sahip olan hidroperoksil radikali üretimi (Denklem 4.3) ve hidroksil radikallerinin süpürülmesi (Denklem 4.4)

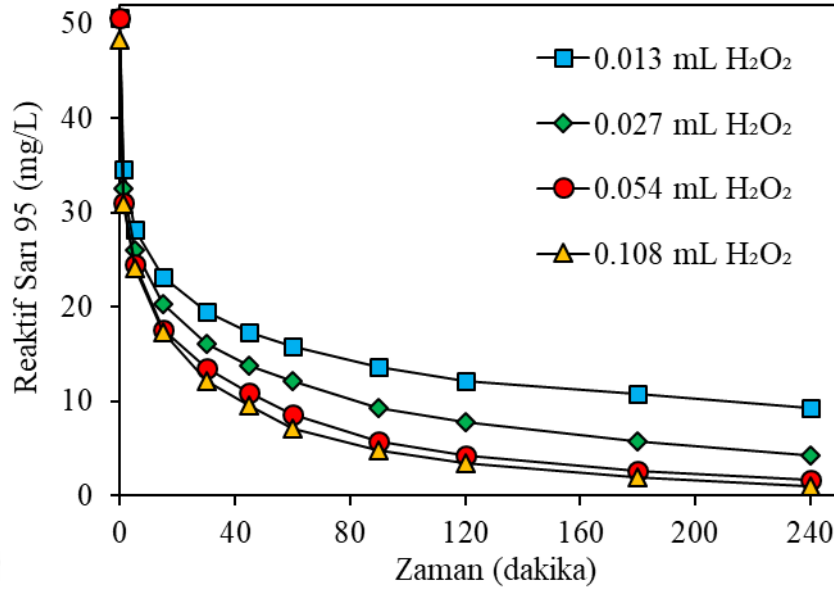
kaynaklı giderim verimlerinin azalması neden olabilir. Bu nedenle her iki boyar madde içinde H_2O_2 miktarı 0,108 mL olarak belirlenmiştir.



Dikkat edilmesi gereken diğer bir nokta ise H_2O_2 'nin ağartıcı özelliği nedeniyle boyar madde giderimine katkı sağlayabilir. Bu nedenle sadece H_2O_2 'nin etkisi 0,108 mL H_2O_2 dozajı için test edilmiştir (doğal kil olmadan). 4 saat sonunda RK218 giderimi %4 olarak bulunmuştur. Dolayısıyla RK218'in en yüksek H_2O_2 dozajında önemsenmeyecek bir etkiye sahip olduğu söylenebilir. Ancak RS95 giderimine bakıldığında ise 4 saat sonunda %40 giderim gerçekleşmiş olup H_2O_2 dozajının RS95 gideriminde önemli bir etkiye sahip olduğu söylenebilir.



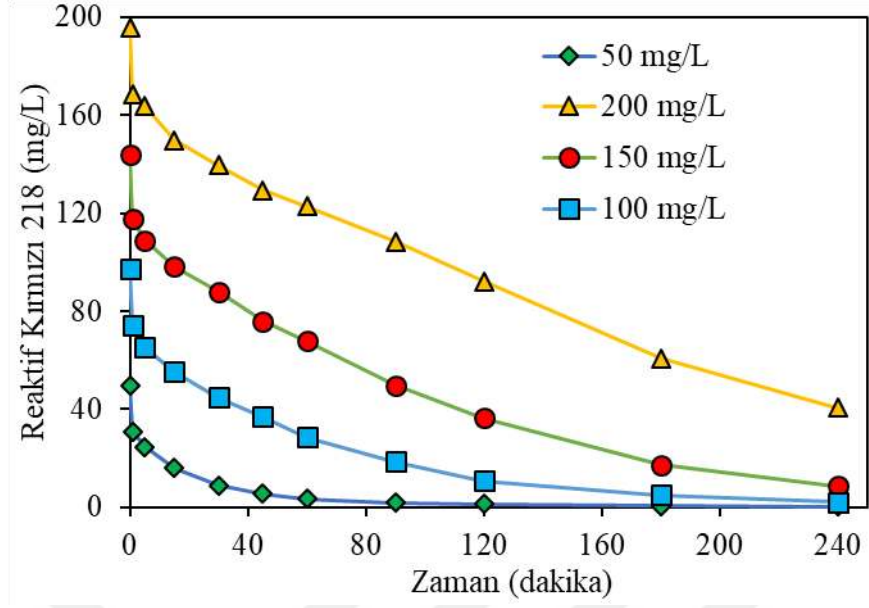
Şekil 4.9 Reaktif Kırmızı 218 giderimine H_2O_2 dozajının etkisi (Boya konsantrasyonu= 50 mg/L; pH= ~3; Kil miktarı 2,25 gr; Hacim=250 mL; Sıcaklık= Oda sıcaklığı)



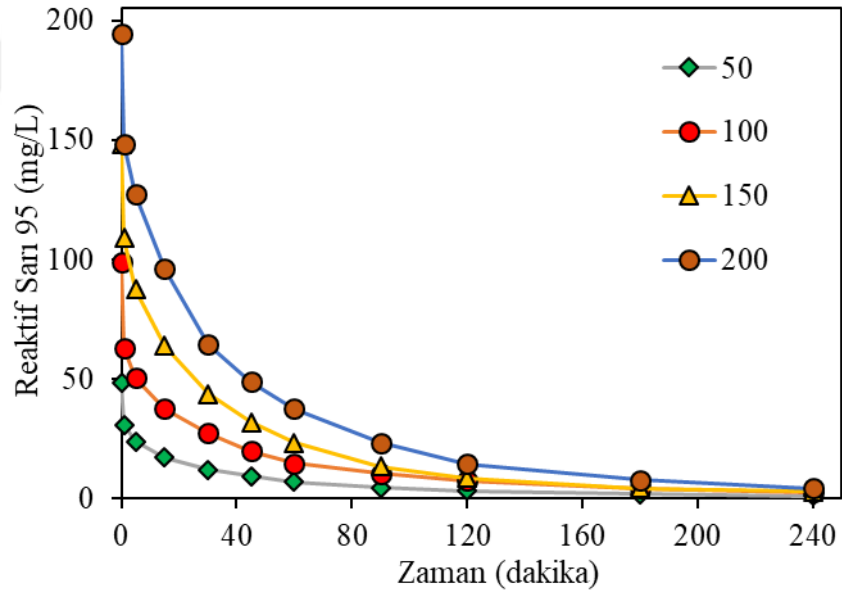
Şekil 4.10 Reaktif Sarı 95 giderimine H₂O₂ dozajının etkisi (Boya konsantrasyonu= 50 mg/L; pH= ~3; Kil miktarı 2,25 gr; Hacim=250 mL; Sıcaklık= Oda sıcaklığı)

4.2.4 Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi

Boyar madde konsantrasyonunun giderime olan etkisi RK218 için Şekil 4.11’de RS95 için Şekil 4.12’de verilmiştir. Deneyler oda sıcaklığında yapılmış olup, başlangıç konsantrasyonları RK218 ve RS95 için 50; 100; 150 ve 200 mg/L’dir. Katalizör (doğal kil) miktarı 2,25 g H₂O₂ dozajı 0,108 mL ve H₂SO₄ miktarı 2,1 mL’dir. Her iki boyar madde için de başlangıç boya konsantrasyonunun artmasıyla giderim hızlarının azaldığı belirlenmiştir. Hidrojen peroksit ve katalizör (kil) miktarı sabit olduğundan oluşan hidroksil radikali de sabittir. Başlangıç boya konsantrasyonunun artması, boya molekülleri ve hidroksil radikalleri arasındaki reaksiyon olasılığını azaltacaktır. Ek olarak boyar maddenin oksidasyonu sonucu oluşan ara ürünlerin oksidasyonu hidroksil radikallerinin rekabetçi tüketimine yol açabilir. Hidroksil radikallerinin paralel tüketimine rağmen, farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında RS95 giderim hızları RK218’den yüksektir. Belirli boya konsantrasyonlarında RK218 için giderimler 240 dakika sonunda sırasıyla %98,5; %97,9; %94,0 ve %79,2 olarak ölçülmüştür. RS95 için farklı boya konsantrasyonlarındaki giderimler ise sırasıyla %97,9; %97,2; %98,0 ve %97,8 olduğu görülmüştür.



Şekil 4.11 Reaktif Kırmızı 218 giderimine başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi ($H_2O_2 = 0,108$ mL, pH= ~3; Kıl miktarı 2,25 gr; Hacim=250 mL; Sıcaklık= Oda sıcaklığı)

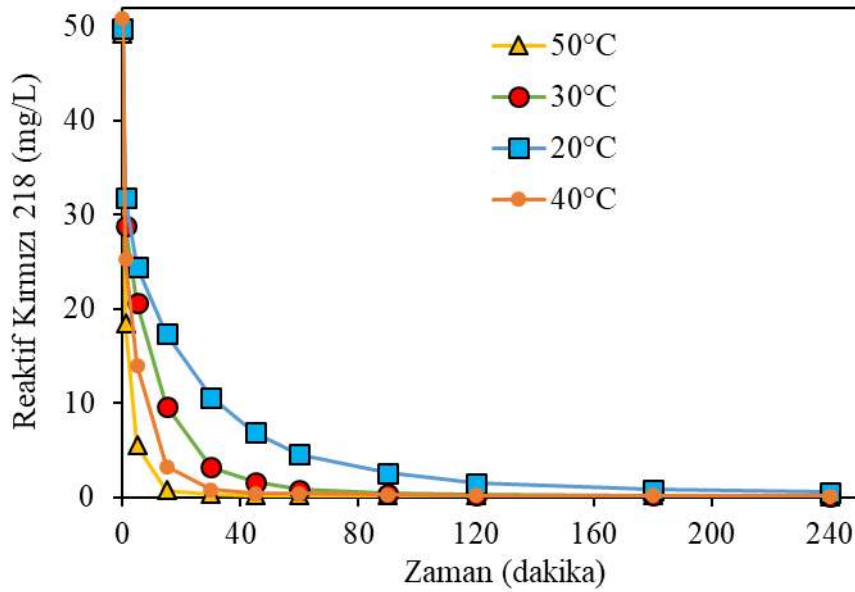


Şekil 4.12 Reaktif Sarı 95 giderimine başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi ($H_2O_2 = 0,108$ mL, pH= ~3; Kıl miktarı 2,25 gr; Hacim=250 mL; Sıcaklık= Oda sıcaklığı)

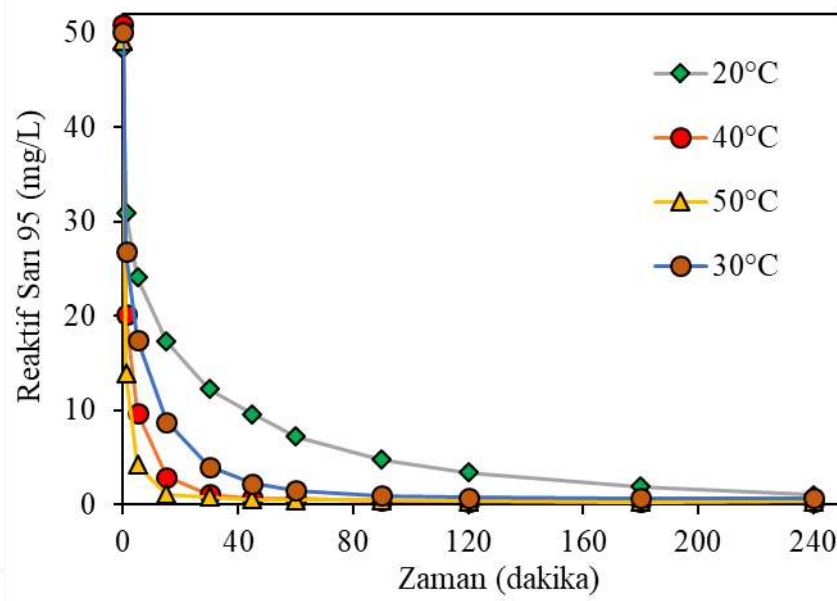
4.2.5 Sıcaklığın Boyar Madde Gideriminde Etkisi

Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te Fenton oksidasyon yöntemi ile RK218 ve RS95 için 240 dakika süren sıcaklık değişimine bağlı grafikler gösterilmiştir. Sıcaklık değerleri 20;

30; 40 ve 50°C olup başlangıç konsantrasyonları RK218 ve RS95 için 50 mg/L, katalizör (kil) miktarı 2,25 g, H₂O₂ miktarı 0,108 mL ve H₂SO₄ miktarı 2,1 mL'dir. RK218 için artan sıcaklık ile giderim verimleri sırasıyla %98,5; %99,7; %99,7 ve %99,8 olarak bulunmuştur. RS95 için ise giderim verimleri sırasıyla %97,9; %98,7; %99,4 ve %99,3 olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlardan boyar madde gideriminin reaksiyon sıcaklığından önemli ölçüde etkilendiğini ve boyar madde gideriminin sıcaklıktaki artışla hızlandığını göstermiştir. Bunun nedeni, daha yüksek sıcaklığın hidrojen peroksit ile katalizör arasındaki reaksiyon hızını artırarak hidroksil radikali veya yüksek değerlikli demir türleri gibi oksitleyici türlerin oluşum hızını arttırmasıdır (Xu vd., 2009; Hassan ve Haneed, 2011; Yao vd., 2016). Daha yüksek reaksiyon sıcaklığı, reaktif moleküllerin aktivasyon enerjisi bariyerini aşması için daha fazla enerji sağlayabilir (Shin vd., 2021). Ancak yapılan bir çalışmada yüksek sıcaklık değerlerinde hidrojen peroksitin termal olarak oksijen ve suya ayrışması nedeniyle giderim performansında azalma olabileceği bildirilmiştir (Idel-aouad vd., 2011; Dutta vd., 2001).



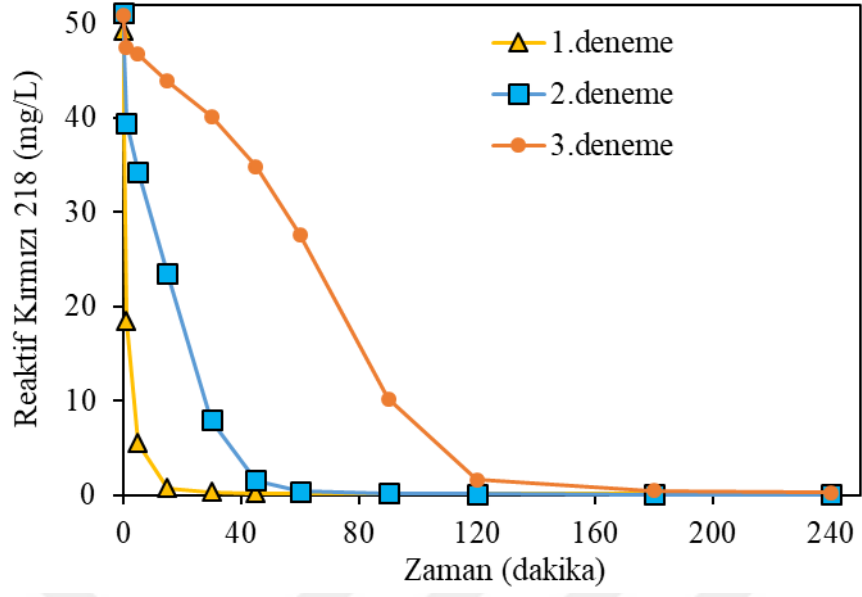
Şekil 4.13 Reaktif Kırmızı 218 giderimine sıcaklığın etkisi (H₂O₂= 0,108 mL, pH= ~3; Kil miktarı 2,25 gr; Hacim=250 mL; Boya konsantrasyonu= 50 mg/L)



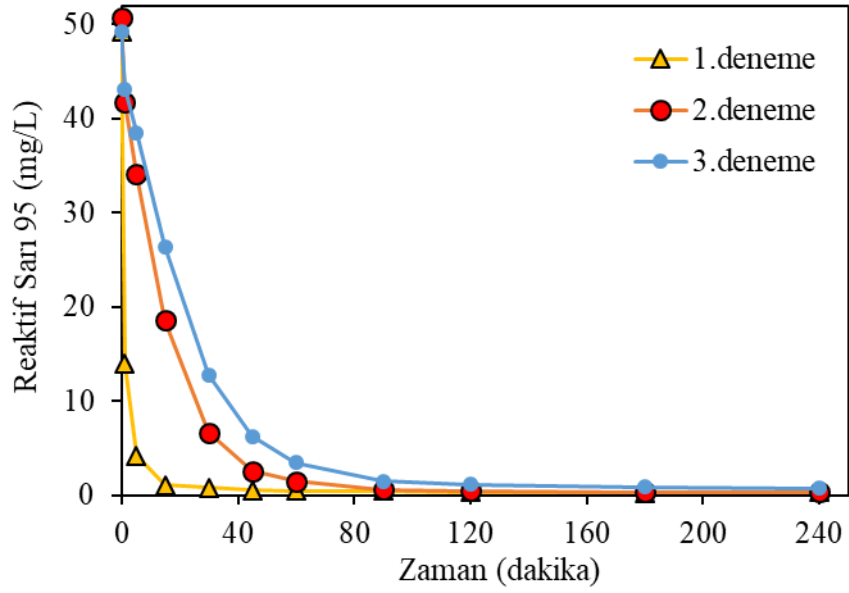
Şekil 4.14 Reaktif Sarı 95 giderimine sıcaklığın etkisi ($H_2O_2 = 0,108$ mL, pH= ~3; Kil miktarı 2,25 gr; Hacim=250 mL; Boya konsantrasyonu= 50 mg/L)

4.2.6 Tekrar Kullanılabilirlik Deneyleri

Doğal kilin tekrar kullanılabilirliği ile ilgili yapılan deneylerde RK218 ve RS95 için elde edilen bulgular Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da verilmiştir. Her iki boyar madde içinde 240 dakika sonunda giderim verimleri tüm tekrarlar için hemen hemen aynıdır. Ancak giderim hızları bakımından her iki boyar madde içinde tekrar kullanım sayısının artışı ile giderim hızlarının azaldığı elde edilen verilerden açıkça görülmektedir.



Şekil 4.15 Doğal kilin tekrar kullanılabilirlik deneyleri sonucunda elde edilen RK218 giderimleri (Sıcaklık= 50°C; H₂O₂= 0,108 mL, pH= ~3; Kil miktarı 2,25 gr; Hacim=250 mL; Boya konsantrasyonu= 50 mg/L)



Şekil 4.16 Doğal kilin tekrar kullanılabilirlik deneyleri sonucunda elde edilen RS95 giderimleri (Sıcaklık= 50°C; H₂O₂= 0,108 mL, pH= ~3; Kil miktarı 2,25 gr; Hacim=250 mL; Boya konsantrasyonu= 50 mg/L)

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, Fenton prosesi ile RK218 ve RS95'in giderilmesi amacıyla heterojen bir katalizör olarak doğal kil kullanımı araştırılmıştır. Sonuçlar, her iki boyanın da giderilmesi için yüksek performans göstermiştir. Heterojen Fenton prosesinde boyar madde giderimine etki eden parametrelerden başlangıç pH değeri, kullanılan kil miktarı, H₂O₂ dozajı, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, sıcaklık ve tekrar kullanılabilirliğin etkileri ve bu parametrelerin seviyeleri araştırılmıştır.

Doğal kilin farklı pH değerlerinde adsorpsiyon ile boyar madde giderimleri incelendiğinde pH değeri yaklaşık 3 için RK218 gideriminin %9, RS95 gideriminin ise %42 olduğu belirlenmiştir. Heterojen Fenton prosesi ile aynı pH değeri için RK218 giderimi 240 dakika sonunda %98,5'e; RS95 gideriminin ise %97,9'a ulaştığı görülmüştür.

Doğal kil içerisinde bulunan CaO nedeniyle çözeltiye ilave edilen katalizör (doğal kil) ile pH değerleri 9,56 değerine kadar artmıştır. pH değerini yaklaşık 3'e getirmek için 0,25; 0,75; 1,50 ve 2,25 g doğla kil için sırasıyla 0,6; 0,9; 1,6 ve 2,1 mL 1 M H₂SO₄ ilave edilmiştir. Her iki boyar madde içinde ilave edilen kil miktarlarının artışı boyar madde giderim hızlarının artmasına neden olmuştur. Ancak RS95 için 1,50 g ile 2,25 g katalizör kullanımı arasında önemli bir fark olmadığı sonucuna varılmıştır.

Hidrojen peroksit dozajının artması, daha fazla hidroksil radikalının üretilmesine yol açacağından dolayı hem boyar madde giderme hızı hem de boyar madde giderme etkinliği artmıştır. Ancak boyar madde giderim etkinliği hidrojen peroksit uygulandığı kadar artmamıştır. Her iki boyar madde içinde H₂O₂ miktarı 0,108 mL olarak belirlenmiştir.

Her iki boyar madde için de başlangıç boya konsantrasyonunun artmasıyla giderim hızlarının azaldığı belirlenmiştir. RK218 giderimleri boyar madde konsantrasyonunun artışıyla azalarak sırasıyla %98,5; %97,9; %94,0 ve %79,2 olarak ölçülmüştür. RS95 giderim hızları RK218'e göre daha az etkilenmiştir.

Sıcaklığın artışıyla boyar madde gideriminin önemli ölçüde etkilendiği ve boyar madde gideriminin sıcaklıktaki artışla her iki boyar madde içinde hızlandığı belirlenmiştir.

Doğal kilin tekrar kullanılabilirliği ile ilgili yapılan deneylerde hem RK218 hem de RS95 için 240 dakika sonunda giderim verimleri üç kullanım sonunda da hemen hemen aynıdır. Ancak giderim hızları bakımından her iki boyar madde içinde tekrar kullanım sayısının artışı ile giderim hızlarının azaldığı belirlenmiştir.

Bu çalışmada, atıksulardan boyar madde giderimi için katalizör olarak doğal kil başarıyla kullanılmıştır. Çalışmanın avantajı olarak, doğal kil kullanılmasının Fenton işleminin maliyetini düşürebileceği ve tekrar kullanımı ile atık çamur sorununun üstesinden gelmek için bir çözüm olabileceği söylenebilir.

KAYNAKLAR

- Abidin, C. Z. A., Fahmi, M. R., Fazara, M. A. U., & Nadhirah, S. N. (2014, October). Degradation characteristic of monoazo, diazo and anthraquinone dye by UV/H₂O₂ process. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1621, No. 1, pp. 271-277). American Institute of Physics.
- Alkaram, U. F., Mukhlis, A. A., & Al-Dujaili, A. H. (2009). The removal of phenol from aqueous solutions by adsorption using surfactant-modified bentonite and kaolinite. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3), 324-332. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.03.153
- Angı, A., Sanlı, D., Erkey, C., & Birer, Ö. (2014). Catalytic activity of copper (II) oxide prepared via ultrasound assisted Fenton-like reaction. *Ultrasonics sonochemistry*, 21(2), 854-859.
- Arslan, I., Balcioglu, I. A., & Tuhkanen, T. (1999). Advanced oxidation of synthetic dyehouse effluent by O₃, H₂O₂/O₃ and H₂O₂/UV processes. *Environmental Technology*, 20(9), 921-931.
- Arora, R., Chanderia, K., Punjabi, P. B., & Sharma, V. K. (2010). Synthesis, characterization of hydroxyl-Fe-pillared-bentonite and its use in heterogeneous photo-fenton degradation of rose Bengal. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2(2), 627-636.
- Ayar, E. (2009). Bentonit Kili Kullanılarak Su Ortamından Fosforun Adsorbsiyon ile Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta.
- Baburşah, S. (2004). Tekstil Endüstrisi Atıksularının Gerikazanımı Ve Yeniden Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Başer, İ. ve İnancı, M. (1990). *Boyarmadde Kimyası*, Marmara Üniversitesi Yayınları, I. Baskı, İstanbul, 217s.
- Batur, M. Ş. (2018). Siirt Çevresinde Bulunan Doğal Kil Mineralleri ile Atık Sulardan Bakır, Kurşun ve Kadmiyumun Giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi. *Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Bayar, S., & Erdogan, M. (2019). Removal of COD and color from Reactive Red 45 azo dye wastewater using Fenton and Fenton-like oxidation processes: Kinetic studies. *Applied Ecology And Environmental Research*, 17, 1517-1529. doi: 10.15666/aeer/1702_15171529
- Bayhan, Y. K., & Değermenci, G. D. (2017). Investigation of kinetic and removal of organic matter from cosmetic wastewaters by fenton process. *Journal of the*

Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 32(1), 181-188. doi: 10.17341/gazimmfd.300609

- Benkhaya, S., M'rabet, S., & El Harfi, A. (2020). A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, 115, 107891. doi: 10.1016/j.inoche.2020.107891
- Bousalah, D., Zazoua, H., Boudjemaa, A., Benmounah, A., & Bachari, K. (2020). Degradation of Indigotine food dye by Fenton and photo-Fenton processes. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-14. doi: 10.1080/03067319.2020.1786546
- Bozdoğan A., 1984, Atıksulardaki tekstil boyarmaddeleri renginin devrettirilen koagülant (CaO-MgCO₃) ile giderilmesi, Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 109 s.
- Carriazo, J., Guélou, E., Barrault, J., Tatibouët, J. M., Molina, R., & Moreno, S. (2005). Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al-Ce-Fe. *Water research*, 39(16), 3891-3899.
- Chakraborty, J. N. (2015). Dyeing with acid dye. In *Fundamentals and Practices in Colouration of Textiles* (pp. 199-208). WPI Publishing.
- Çobanoğlu, K. (2022). Fotokimyasal İleri Oksidasyon Prosesleri ve Sol-Jel Yöntemiyle Sentezlenen Fotokatalizör ile Azo Boyar Madde Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, *Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kastamonu.
- De León, M. A., Sergio, M., & Bussi, J. (2013). Iron-pillared clays as catalysts for dye removal by the heterogeneous photo-Fenton technique. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 110(1), 101-117.
- Değermenci, G. D., Değermenci, N., Emin, N., & Aşıkuzun, E. (2022). Characterization of Mg-rich natural serpentine clay mineral and removal of reactive blue 19 from aqueous solutions. *EQA-International Journal of Environmental Quality*, 47, 40-55. doi: 0.6092/issn.2281-4485/14033
- Değermenci, G. D., Bayhan, Y. K., & Değermenci, N. (2014). Yüksek Organik Madde İçeren Endüstriyel Bir Atıksuyun Fenton Prosesi ile Arıtılabilirliğinin Araştırılması. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 4(2), 17-22.
- Değermenci, N., & Akyol, K. (2020). Decolorization of the Reactive Blue 19 from aqueous solutions with the Fenton oxidation process and modeling with deep neural networks. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231(2), 1-13. doi: 10.1007/s11270-020-4402-8
- Değermenci, N., Değermenci, G. D., & Ulu, H. B. (2019). Decolorization of reactive azo dye from aqueous solutions with Fenton oxidation process: effect of system parameters and kinetic study. *Desalination and Water Treatment*, 169, 363-371. doi: 10.5004/dwt.2019.24672

- Djeffal, L., Abderrahmane, S., Benzina, M., Fourmentin, M., Siffert, S., & Fourmentin, S. (2014). Efficient degradation of phenol using natural clay as heterogeneous Fenton-like catalyst. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(5), 3331-3338.
- Dincer, B. Y., Balci, S., & Tomul, F. (2020). In-situ mesoporous silica pillared clay synthesis and effect of titanium and iron incorporation to structural properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 305, 110342. doi: 10.1016/j.micromeso.2020.110342
- Dostanić, J., Huš, M., Lončarević, D., 2020. Substituents in hidroksil radikalazo piridon boylarının aracılı bozunması: reaksiyon mekanizması üzerine teorik yaklaşımlar. *J. Çevre. bilim (Çin)* 98, 14–21. doi: 10.1016/j.jes.2020.05.022.
- Durgut, M. (2021). Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Fenton Prosesleri ile Arıtılabilirliğinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir.
- Dutta, K., Mukhopadhyay, S., Bhattacharjee, S., & Chaudhuri, B. (2001). Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. *Journal of Hazardous Materials*, 84(1), 57-71. doi: 10.1016/S0304-3894(01)00202-3
- Dükkancı, M., Gündüz, G., Yılmaz, S., Prihod'ko, R.V., 2010. Heterogeneous Fenton-like degradation of rhodamine 6G in water using CuFeZSM-5 zeolite catalyst prepared by hydrothermal synthesis. *J. Hazard. Mater.* 181 (1), 343–350
- Elkoca, M. T. (2011). Astrazon Kırmızısı (Astrazon Red 3rn) Boyar Maddesinin Montmorillonit Kili ile Adsorpsiyonunun İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum.
- El-Desoky, H. S., Ghoneim, M. M., El-Sheikh, R., & Zidan, N. M. (2010). Oxidation of Levafix CA reactive azo-dyes in industrial wastewater of textile dyeing by electro-generated Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3), 858-865. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.10.089
- Es-Sahbany, H., Berradi, M., Nkhili, S., Hsissou, R., Allaoui, M., Loutfi, M., ... & El Youbi, M. S. (2019). Removal of heavy metals (nickel) contained in wastewater-models by the adsorption technique on natural clay. *Materials Today: Proceedings*, 13, 866-875. doi: 10.1016/j.matpr.2019.04.050
- Eskandari, F., Shahnava, B., & Mashreghi, M. (2019). Optimization of complete RB-5 azo dye decolorization using novel cold-adapted and mesophilic bacterial consortia. *Journal of environmental management*, 241, 91-98.
- Fenton, H. J. H. (1894). Oxidation of Tartaric Acid in Presence of Iron. *Journal of the Chemical Society Transactions*, 65, 899-910. doi: 10.1039/CT8946500899
- Fu, F., Wang, Q., & Tang, B. (2010). Effective degradation of CI Acid Red 73 by advanced Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3), 17-22. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.009

- García-Rodríguez, O., Bañuelos, J. A., El-Ghenymy, A., Godínez, L. A., Brillas, E., & Rodríguez-Valadez, F. J. (2016). Use of a carbon felt–iron oxide air-diffusion cathode for the mineralization of Malachite Green dye by heterogeneous electro-Fenton and UVA photoelectro-Fenton processes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 767, 40-48. doi: 10.1016/j.jelechem.2016.01.035
- Georgopoulos, G., Badogiannis, E., Tsivilis, S., & Perraki, M. (2021). Thermally and mechanically treated Greek palygorskite clay as a pozzolanic material. *Applied Clay Science*, 215, 106306. doi: 10.1016/j.clay.2021.106306
- Gezerger, A.S., 1998, Tekstil sanayi atıksularının arıtılması üzerine bir araştırma, Yüksek Lisans tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, 91 s.
- Ghaly, A.E., Ananthashankar, R., Alhattab, M., vasudevan ramakrishnan, V., 2014. Production, characterization and treatment of textile effluents: a critical review. *J. Chem. Eng. Process Technol.* 5.
- Gu, Z., Gao, M., Luo, Z., Lu, L., Ye, Y., & Liu, Y. (2014). Bis-pyridinium dibromides modified organo-bentonite for the removal of aniline from wastewater: A positive role of π – π polar interaction. *Applied Surface Science*, 290, 107-115. doi: 10.1016/j.apsusc.2013.11.008
- Guo, G., Li, X., Tian, F., Liu, T., Yang, F., Ding, K., Liu, C., Chen, J., Wang, C., 2020a. Azo dye decolorization by a halotolerant consortium under microaerophilic conditions. *Chemosphere* 244, 125510. doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125510.
- Gülcan, H. (2019). Antibiyotiklerin Fotokimyasal İleri Oksidasyon Prosesleri ile Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Güneş, A. (2019). Metilen Mavisi Tekstil Boyar Maddesinin Doğal Sarı Kil Kullanılarak Adsorpsiyon Prosesi ile Arıtımının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum.
- Güzel, M. (2018). Mardin-Derik Kili Üzerine Bazı Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyon Denge Çalışmaları. Yüksek Lisan Tezi, *Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Van.
- Hadjltaief, H. B., Da Costa, P., Beaunier, P., Gálvez, M. E., & Zina, M. B. (2014). Fe-clay-plate as a heterogeneous catalyst in photo-Fenton oxidation of phenol as probe molecule for water treatment. *Applied Clay Science*, 91, 46-54. doi: 10.1016/j.clay.2014.01.020
- Han, H. K., Kang, H. J., & Lee, J. H. (2010). Crystallization Kinetics of Reactive Dye (Reactive Red 218) in Salting-out Crystallization System. *Korean Chemical Engineering Research*, 48(6), 712-716.

- Hassan, H., & Hameed, B. H. (2011). Fe–clay as effective heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of Reactive Blue 4. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 912-918. doi: 10.1016/j.cej.2011.04.040
- Holkar, C. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V., Mahamuni, N. M., & Pandit, A. B. (2016). A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches. *Journal of environmental management*, 182, 351-366.
- Hu, C., Huang, D., Zeng, G., Cheng, M., Gong, X., Wang, R., ... & Liu, Y. (2018). The combination of Fenton process and *Phanerochaete chrysosporium* for the removal of bisphenol A in river sediments: mechanism related to extracellular enzyme, organic acid and iron. *Chemical Engineering Journal*, 338, 432-439. doi: 10.1016/j.cej.2018.01.068
- Hunger, K., & Sewekow (2002). Health and safety aspects. *Industrial dyes: Chemistry, properties, applications*, 625-641. doi: 10.1002/3527602011.ch8
- Idel-aouad, R., Valiente, M., Yaacoubi, A., Tanouti, B., & López-Mesas, M. (2011). Rapid decolourization and mineralization of the azo dye CI Acid Red 14 by heterogeneous Fenton reaction. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 745-750. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.11.056
- Ismail, G. A., & Sakai, H. (2021). Review on effect of different type of dyes on advanced oxidation processes (AOPs) for textile color removal. *Chemosphere*, 132906. doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.132906
- İşçi, Y. (2015). Farklı Kil Minerallerinin Nanokompozitlere Etkisi ve Vermiküler/Polimer Nanokompozitlerinin Özellikleri. Doktora Tezi. *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Ji, F., Li, C., Zhang, J., & Deng, L. (2011). Efficient decolorization of dye pollutants with $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ as a reusable heterogeneous Fenton-like catalyst. *Desalination*, 269(1-3), 284-290. doi: 10.1016/j.desal.2010.11.015
- Jiang, H., Guo, G., Chen, W., Cui, Z., 2021. Reactive dyeing of synthetic fibers employing dyes containing a diazirine moiety. *Dyes Pigments* 194 (January), 109555. doi: 10.1016/j.dyepig.2021.109555.
- Joshi, M., Bansal, R., Purwar, R., 2004. Colour removal from textile effluents. *Indian J. Fiber Textil Res.* 29 (2), 239–259.
- Kalme, S., Jadhav, S., Jadhav, M., Govindwar, S., 2009. Textile dye degrading laccase from *Pseudomonas desmolyticum* NCIM 2112. *Enzym. Microb. Technol.* 44 (2), 65–71. doi: 10.1016/j.enzmictec.2008.10.005.
- Karabaş, B. (2021). Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonla Boyar Madde Giderimi İçin *Palmyra* (*Washingtonia Filifera*) Ağacından Elde Edilen Liflerin Kullanımının Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana

- Karthikeyan, S., Titus, A., Gnanamani, A., Mandal, A.B., Sekaran, G., 2011. Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes. *Desalination* 281, 438–445.
- Kausar, A., Iqbal, M., Javed, A., Aftab, K., Bhatti, H. N., & Nouren, S. (2018). Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 256, 395–407. doi: 10.1016/j.molliq.2018.02.034
- Karimi Shamsabadi, M., Behpour, M., 2021a. Comparing photocatalytic activity consisting of Sb₂S₃ and Ag₂S on the TiO₂–SiO₂/TiO₂ nanotube arrays-support for improved visible-light-induced photocatalytic degradation of a binary mixture of basic blue 41 and basic red 46 dyes. *Int. J. Hydrogen Energy* 46 (53), 26989–27013. doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.05.199.
- Karimi Shamsabadi, M., Behpour, M., 2021b. Fabricated CuO–ZnO/nanozeolite X heterostructure with enhanced photocatalytic performance: mechanism investigation and degradation pathway. *Mater. Sci. Eng. B: Solid State Mater. Adv. Technol.* 269 (April). doi: 10.1016/j.mseb.2021.115170.
- Kim, T.H., Park, C., Yang, J., Kim, S., 2004. Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation. *J. Hazard Mater.* 112 (1–2), 95–103. doi: 10.1016/j.jhazmat.2004.04.008
- Koh, J. (2011). Dyeing of cellulosic fibres. In Handbook of textile and industrial dyeing (pp. 129–146). Volume 2 in Woodhead Publishing Series in Textiles. doi: 10.1533/9780857094919.1.129
- Kutlu, G. G. (2021). Sulu Çözeltilerden Bazı Boyar Maddelerin Gideriminde Atık Döküm Kumlarının Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, *Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü*, Eskişehir.
- Kuvancı, A. A. (2021). Tekstil Endüstrisi Boyar Maddelerinin Sulu Çözeltilerinden Fenton Yöntemi ile Renk Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü*, Samsun.
- Kütükcüoğlu, Ş. B. (2011). Azo Boyar Maddelerinin Fenton Prosesi ile Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir.
- Liu, L., Zhang, J., Tan, Y., Jiang, Y., Hu, M., Li, S., & Zhai, Q. (2014). Rapid decolorization of anthraquinone and triphenylmethane dye using chloroperoxidase: Catalytic mechanism, analysis of products and degradation route. *Chemical Engineering Journal*, 244, 9–18.
- Mirzaei, A., Chen, Z., Haghighat, F., & Yerushalmi, L. (2017). Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes—A review. *Chemosphere*, 174, 665–688. doi: 10.1016/S0304-3894(02)00282-0
- Moradi, M., Elahinia, A., Vasseghian, Y., Dragoi, E. N., Omid, F., & Khaneghah, A. M. (2020). A review on pollutants removal by Sono-photo-Fenton processes.

Journal of Environmental Chemical Engineering, 8(5), 104330. doi: 10.1016/j.jece.2020.104330

- Mostafa, N. Y., Kishar, E. A., & Abo-El-Enein, S. A. (2009). FTIR study and cation exchange capacity of Fe³⁺-and Mg²⁺-substituted calcium silicate hydrates. *Journal of Alloys and Compounds*, 473(1-2), 538-542. doi: 10.1016/j.jallcom.2008.06.029
- Ndzana, G. M., Zhang, Y., Yao, S., Hamer, U., & Zhang, B. (2022). The adsorption capacity of root exudate organic carbon onto clay mineral surface changes depending on clay mineral types and organic carbon composition. *Rhizosphere*, 100545. doi: 10.1016/j.rhisph.2022.100545
- Nidheesh, P. V. (2015). Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review. *RSC Advances*, 5(51), 40552-40577. doi: 10.1039/C5RA02023A
- Nidheesh, P. V., Gandhimathi, R., & Ramesh, S. T. (2013). Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(4), 2099-2132. doi: 10.1007/s11356-012-1385-z
- Omi, F. R., Rastgar, M., & Sadrzadeh, M. (2022). Synergistic effect of thermal dehydrating on the emerging contaminants removal via Electro-Fenton. *Journal of Cleaner Production*, 356, 131880. doi: 10.1016/j.jclepro.2022.131880
- Paredes-Quevedo, L. C., González-Cañedo, C., Torres-Luna, J. A., & Carriazo, J. G. (2021). Removal of a textile azo-dye (Basic Red 46) in water by efficient adsorption on a natural clay. *Water, Air, & Soil Pollution*, 232(1), 1-19. doi: 10.1007/s11270-020-04968-2
- Peng, C., Chen, L., Wu, X., Wei, X., Tehrim, A., Dai, M., Xu, S., 2021. Identification of adsorption or degradation mechanism for the removal of different ionic dyes with iron-carbon micro-electrolysis process. *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (4), 105690. doi: 10.1016/j.jece.2021.105690
- Pignatello, J. J., Oliveros, E., & MacKay, A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36(1), 1-84. doi: 10.1080/10643380500326564
- Rizzi, V., Gubitosa, J., Fini, P., Romita, R., Agostiano, A., Nuzzo, S., & Cosma, P. (2020). Commercial bentonite clay as low-cost and recyclable “natural” adsorbent for the Carbendazim removal/recover from water: overview on the adsorption process and preliminary photodegradation considerations. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 602, 125060. doi: 10.1016/j.colsurfa.2020.125060
- Salazar, R., Garcia-Segura, S., Ureta-Zanartu, M.S., Brillas, E., 2011. Degradation of disperse azo dyes from waters by solar photoelectro-Fenton. *Electrochim. Acta* 56 (18), 6371–6379. doi: 10.1016/j.electacta.2011.05.021.

- Saleem, M. A., Pei, L., Saleem, M. F., Shahid, S., & Wang, J. (2020). Sustainable dyeing of nylon with disperse dyes in Decamethylcyclopentasiloxane waterless dyeing system. *Journal of Cleaner Production*, 276, 123258. doi: 10.1016/j.jclepro.2020.123258
- Sedira, N., Castro-Gomes, J., & Magrinho, M. (2018). Red clay brick and tungsten mining waste-based alkali-activated binder: Microstructural and mechanical properties. *Construction and Building Materials*, 190, 1034-1048. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.09.153
- Sekar, N. (2011). Direct dyes. In *Handbook of textile and industrial dyeing Principles, Processes and Types of Dyes* (pp. 425-445). Volume 1 in Woodhead Publishing Series in Textiles. doi: 10.1533/9780857093974.2.425
- Shabir, M., Yasin, M., Hussain, M., Shafiq, I., Akhter, P., Nizami, A. S., ... & Park, Y. K. (2022). A review on recent advances in the treatment of dye-polluted wastewater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 112, 1-19. doi: 10.1016/j.jiec.2022.05.013
- Shen, Y., Xu, Q., Wei, R., Ma, J., & Wang, Y. (2017). Mechanism and dynamic study of reactive red X-3B dye degradation by ultrasonic-assisted ozone oxidation process. *Ultrasonics Sonochemistry*, 38, 681-692.
- Shin, J., Bae, S., & Chon, K. (2021). Fenton oxidation of synthetic food dyes by Fe-embedded coffee biochar catalysts prepared at different pyrolysis temperatures: a mechanism study. *Chemical Engineering Journal*, 421, 129943. doi: 10.1016/j.cej.2021.129943
- Temelli, T. Y. (2005). Bazı doğal kil minerallerinin aktivasyonunun ağır metal iyonu tutma kapasitesine etkisi. Doktora Tezi, Yüksek Lisans Tezi. *İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 87(9-10), 1051-1069. doi: 10.1515/pac-2014-1117
- Ulu, H. B., Değermenci, N., & Dilek, F. B. (2020). Removal of chloridazon pesticide from waters by Fenton and photo-Fenton processes. *Desalination and Water Treatment*, 194, 429-438. doi: 10.5004/dwt.2020.25905
- Uysal, R. (2010). Sulu Ortamdan Asit Kırmızısı 88 (AK88) Boyar Maddesinin Giderimi için Montmorillonit Türü Kil Mineralinin Adsorpsiyon Özelliklerinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir.
- Wang, S. (2008). A comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. *Dyes and Pigments*, 76(3), 714-720. doi: 10.1016/j.dyepig.2007.01.012

- Wang, X., Bai, Z., Zhao, D., Chai, Y., Guo, M., & Zhang, J. (2013). New synthetic route to Mg–Al–CO₃ layered double hydroxide using magnesite. *Materials Research Bulletin*, 48(3), 1228-1232. doi: 10.1016/j.materresbull.2012.11.096
- Wang, N., Zheng, T., Zhang, G., & Wang, P. (2016). A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 762-787. doi: 10.1016/j.jece.2015.12.016
- Wahab, O. O., Olasunkanmi, L. O., Govender, K. K., & Govender, P. P. (2018). A DFT study of disperse yellow 119 degradation mechanism by hydroxyl radical attack. *ChemistrySelect*, 3(46), 12988-12997.
- West, A. O., Nolan, J. M., & Scott, J. T. (2016). Optical water quality and human perceptions: a synthesis. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Water*, 3(2), 167-180.
- Xu, H. Y., Prasad, M., & Liu, Y. (2009). Schorl: A novel catalyst in mineral-catalyzed Fenton-like system for dyeing wastewater discoloration. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1-3), 1186-1192. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.10.108
- Xu, H., Yu, T., Guo, X., & Wang, J. (2016). Fe³⁺/H₂O₂ Fenton degradation of wastewater containing dye under UV irradiation. *Desalination and Water Treatment*, 57(38), 18028-18037. doi: 10.1080/19443994.2015.1088804
- Xu, L., Zhang, X., Han, J., Gong, H., Meng, L., Mei, X., ... & Gan, L. (2020). Degradation of emerging contaminants by sono-Fenton process with in situ generated H₂O₂ and the improvement by P25-mediated visible light irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 391, 122229. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122229
- Xue, W.J., Huang, D.L., Zeng, G.M., Wan, J., Zhang, C., Xu, R., Cheng, M., Deng, R., 2018a. Nanoscale zero-valent iron coated with rhamnolipid as an effective stabilizer for immobilization of Cd and Pb in river sediments. *J. Hazard. Mater.* 341, 381–389.
- Xue, W.J., Peng, Z.W., Huang, D.L., Zeng, G.M., Wan, J., Xu, R., Cheng, M., Zhang, C., Jiang, D.N., Hu, Z.X., 2018b. Nanoremediation of cadmium contaminated river sediments: microbial response and organic carbon changes. *Journal of hazardous materials*. 359, 290–299
- Yao, Y., Chen, H., Qin, J., Wu, G., Lian, C., Zhang, J., & Wang, S. (2016). Iron encapsulated in boron and nitrogen codoped carbon nanotubes as synergistic catalysts for Fenton-like reaction. *Water Research*, 101, 281-291. doi: 10.1016/j.watres.2016.05.065
- Yıldırım, A. (2017). Çitosan/Kil Kompozitlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Uygulamaları. Doktora Tezi, *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Diyarbakır.
- Yılmaz, N. (2007). Doğal Kil Minerali Bentonit ile Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sivas.

- Zhang, H., Fu, H., & Zhang, D. (2009). Degradation of CI Acid Orange 7 by ultrasound enhanced heterogeneous Fenton-like process. *Journal of Hazardous Materials*, 172(2-3), 654-660. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.07.047
- Zhang, M. H., Dong, H., Zhao, L., Wang, D. X., & Meng, D. (2019). A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. *Science of the Total Environment*, 670, 110-121. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.180
- Zhang, H., Wang, J., Xie, K., Pei, L., & Hou, A. (2020). Synthesis of novel green reactive dyes and relationship between their structures and printing properties. *Dyes and Pigments*, 174, 108079.
- Zhou, L.C., Shao, Y.M., Liu, J.R., Ye, Z.F., Zhang, H., Ma, J.J., Jia, Y., Gao, W.J., Li, Y.F., 2014. Preparation and characterization of magnetic porous carbon microspheres for removal of methylene blue by a heterogeneous Fenton reaction. *Appl. Mater. Interfaces* 6, 7275–7285.