



**T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**FENTON PROSESİ İLE ATIKSULARDAN REAKTİF MAVİ 19
(RM19) BOYAR MADDESİNİN GİDERİMİNİN
ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ceyhun YİRMİBEŞ

DANIŞMAN

Dr. Öğr. Üyesi Ahmet KILIÇ

AKSARAY, 2020

Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 172301003 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi, **Ceyhun YİRMİBEŞ** tarafından hazırlanan “**FENTON PROSESİ İLE ATIKSULARDAN REAKTİF MAVİ 19 (RM19) BOYAR MADDESİNİN GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ / ~~OY ÇOKLUĞU~~ ile Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Ahmet KILIÇ

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum/~~onaylamıyorum~~ .



Üye: Prof. Dr. Bilal TUNÇSİPER

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum/~~onaylamıyorum~~ .



Üye: Prof. Dr. Mustafa IŞIK

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum/~~onaylamıyorum~~ .



Tez Savunma Tarihi: 06/01/2020

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Doç. Dr. Mehmet Ali HINIS
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

DOĞRULUK BEYANI

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmayı, akademik kurallara ve bilimsel etik, ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın yazdığımı, yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu, çalışmamda kullandığım verilerin orijinallliğini ve her türlü intihalden uzak olduğunu beyan ederim.

Enstitü tarafından belli bir zamana bağlı olmaksızın, tezimle ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildiririm.


Ceyhan YİRMİBEŞ

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam boyunca bana bilgi ve deneyimleriyle her zaman yol gösteren, çalışmalar konusunda beni cesaretlendiren, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, değerli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Ahmet KILIÇ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince her türlü imkânı sağlayan Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Başkanlığı'na,

Deneysel çalışmalarda ve analizlerde bilgi ve desteğini esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Alper ALVER'e,

Bilgi ve tecrübeleri ile destek olan Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı değerli hocalarıma,

İş hayatımın yanında yüksek lisans yapmam için beni teşvik eden ve çalışmalarım süresince manevi desteğini esirgemeyen değerli iş arkadaşlarıma,

Hayatımın her anında yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ceyhun YİRMİBEŞ

AKSARAY, 2020

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
1.1 Boya ve Boyar Maddeler.....	6
1.2 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması.....	6
1.2.1 Çözünürlüklerine göre boyar maddelerin sınıflandırılması.....	8
1.2.1.1 Suda çözünen boyar maddeler	8
1.2.1.2 Suda çözünmeyen boyar maddeler	9
1.2.2 Boyama özelliklerine göre boyar maddelerin sınıflandırılması	10
1.2.2.1 Asit boyar maddeler	10
1.2.2.2 Bazik boyar maddeler	10
1.2.2.3 Direkt (substantif) boyar maddeler	11
1.2.2.4 Reaktif boyar maddeler	11
1.2.2.5 İnkişaf boyar maddeler	12
1.2.2.6 Mordan boyar maddeler	13
1.2.2.7 Küpe boyar maddeler	13
1.2.2.8 Kükürt boyar maddeler	14
1.2.2.9 Dispers boyar maddeler	14
1.2.2.10 Metal-kompleks boyar maddeler	15
1.2.2.11 Vat boyar maddeler	15
1.2.2.12 Pigmentler	16
1.2.3 Kimyasal yapılarına göre boyar maddelerin sınıflandırılması	16
1.2.3.1 Azo boyar maddeler	16
1.2.3.2 Nitro ve nitrozo boyar maddeler	17
1.2.3.3 Polimetin boyar maddeler	17
1.2.3.4 Arilmetin boyar maddeler	18
1.2.3.5 Aza [18] annulen boyar maddeler	18
1.2.3.6 Karbonil boyar maddeler	18
1.2.3.7 Antrakinon boyar maddeler	18
1.3 Atıksulardan Boya Giderim Yöntemleri	20
1.3.1 Biyolojik yöntemler	21
1.3.2 Elektro-kimyasal yöntemler	22
1.3.3 Kimyasal-fiziksel yöntemler	24
1.3.3.1 Adsorpsiyon	24
1.3.3.2 Koagülasyon/flokülasyon	25
1.3.3.3 Membran filtrasyonu	27
1.3.3.4 Kimyasal çöktürme	28
1.3.3.5 İyon değişimi	29
1.3.3.6 İleri oksidasyon prosesleri (İOP)	30
2. KAYNAK ÖZETLERİ	49
3. MALZEME VE YÖNTEM	56
3.1 Kullanılan Malzemeler	56

3.2 Kullanılan Cihazlar ve Analiz Yöntemleri	56
3.3 Deneyisel Çalışmalar.....	57
3.3.1 Spektrofotometrik analizler	58
3.3.2 Toplam organik karbon (TOK) analizleri.....	59
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	60
4.1 Farklı pH'larda RM19 Giderimi	60
4.2 Farklı H ₂ O ₂ Dozlarında RM19 Giderimi.....	63
4.3 Farklı Fe ²⁺ Dozlarında RM19 Giderimi	66
4.4 Farklı RM19 Dozlarında Boyar Madde Giderimi	68
4.5 Fenton Deneyleri için Reaksiyon Kinetikleri	71
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	77
KAYNAKLAR	79
EKLER	91
EK A. RM19 Boyar Maddesinin Farklı Fenton Prosesi Koşullarında Giderim Çalışmalarının Kinetik Analizleri	92
ÖZGEÇMİŞ	101

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FENTON PROSESİ İLE ATIKSULARDAN REAKTİF MAVİ 19 (RM19) BOYAR MADDESİNİN GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI

Ceyhun YİRMİBEŞ

Aksaray Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Ahmet KILIÇ

ÖZET

Sentetik bileşiklerin imalatındaki karmaşıklığın artması, bu bileşiklerin çevresel ortamlarda daha dirençli ve uzun süre kararlılığını korumasına neden olmaktadır. Çoğunlukla sentetik olarak üretilen boyar maddeler de kararlılığı yüksek, biyolojik olarak ayrıştırılması zor kompleks aromatik moleküllerden oluşmaktadır. Bazı boyar maddeler ve bu maddelerin parçalanma ürünleri kanserojendir. Ayrıca boyar maddeler, atıksularda renk ve organik madde içeriği bakımından deşarj problemine neden olmaktadır.

Bu çalışmada, Reaktif Mavi 19 (RM19) boyar maddesinin ileri oksidasyon proseslerinden biri olan Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) prosesi ile atıksulardan giderimi incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda, Fenton prosesine başlangıç H_2O_2 , Fe^{2+} , RM19 konsantrasyonları ve pH parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Arıtım verimliliği, renk giderimi ve toplam organik karbon (TOK) konsantrasyonundaki azalma ile izlenmiştir. Renk giderimi için optimum şartlar pH 3, 100 mg/L H_2O_2 , 10 mg/L Fe^{2+} ve 100 mg/L RM19 başlangıç konsantrasyonları olarak belirlenmiştir. En yüksek TOK gideriminin ise pH 3'te 25 mg/L RM19, 100 mg/L H_2O_2 ve 10 mg/L Fe^{2+} başlangıç konsantrasyonlarında elde edildiği görülmüştür.

Fenton prosesi ile RM19 boyar maddesinin renk gideriminin yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiğine uygun olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, reaksiyon kinetiklerinin Bahnajady-Modirdhahla-Ghanbery (BMG) modelinde yüksek korelasyon katsayıları verdiği ve BMG kinetik modelini izlediği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Reaktif Mavi 19, RM19, Remazol Brilliant Blue R, RBBR, Fenton, Renk giderimi.

Ocak, 2020; 101 sayfa

M.Sc. THESIS

INVESTIGATION OF THE REMOVAL OF REACTIVE BLUE 19 (RB19) FROM WASTEWATERS BY FENTON PROCESS

Ceyhun YİRMİBEŞ

**Aksaray University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering**

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Ahmet KILIÇ

ABSTRACT

The increased complexity in the manufacture of synthetic compounds makes them more resistant and long-term stable in natural environments. Dyestuffs, which are mostly produced synthetically, are also composed of complex aromatic molecules with high stability and difficult to biodegrade. Some dyestuffs and their decomposition products are carcinogenic. In addition, dyes cause discharge problems in wastewater in terms of color and organic matter content.

In this study, the removal of Reactive Blue 19 (RB19) dyestuff from wastewaters by Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) process, which is one of the advanced oxidation processes, was investigated. In experimental studies, the effects of initial H_2O_2 , Fe^{2+} , RB19 concentrations and pH parameters on Fenton process were investigated. Treatment efficiency was monitored by decolorization and reduction in total organic carbon (TOC) concentration. Optimal conditions for color removal were determined as initial concentrations of 100 mg/L H_2O_2 , 10 mg/L Fe^{2+} and 100 mg/L RB19 at pH 3. The highest TOC removal was obtained at initial concentrations of 25 mg/L RB19, 100 mg/L H_2O_2 and 10 mg/L Fe^{2+} at pH 3.

Color removal of RB19 dyestuff by Fenton process was found to be suitable for pseudo second order kinetics. On the other hand, it was observed that the reaction kinetics give high correlation coefficients in the Bahnajady-Modirdhahla-Ghanbery (BMG) model and followed the BMG kinetic model.

Keywords: Reactive Blue 19, RB19, Remazol Brilliant Blue R, RBBR, Fenton, Color removal.

January, 2020; 101 pages

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Boya atıksularının çevreye etkilerinin şematik gösterimi.	5
Şekil 1.2. Atıksulardan boya giderim yöntemleri.	21
Şekil 3.1. Deney düzeneği.	58
Şekil 3.2. RM19 boyar maddesine ait spektrum.	58
Şekil 3.3. RM19 boyar maddesi için kalibrasyon grafiği.	59
Şekil 4.1. Farklı başlangıç pH değerlerinde renk giderimi ($[H_2O_2]_0=100$ mg/L, $[RM19]_0=100$ mg/L, $[Fe^{2+}]_0=10$ mg/L, karıştırma hızı=400 rpm).	61
Şekil 4.2. Farklı başlangıç pH değerlerinde TOK giderimi ($[H_2O_2]_0=100$ mg/L, $[RM19]_0=100$ mg/L, $[Fe^{2+}]_0=10$ mg/L, karıştırma hızı=400 rpm).	62
Şekil 4.3. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun renk giderim verimine etkisi ($[RM19]_0=100$ mg/L, $[Fe^{2+}]_0=10$ mg/L, pH=3, karıştırma hızı=400 rpm).	63
Şekil 4.4. Birim hidrojen peroksit başına renk giderimi ($[RM19]_0=100$ mg/L, $[Fe^{2+}]_0=10$ mg/L, pH=3, karıştırma hızı=400 rpm, t=60 dak.).	65
Şekil 4.5. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun TOK giderimine etkisi ($[RM19]_0=100$ mg/L, $[Fe^{2+}]_0=10$ mg/L, pH=3, karıştırma hızı=400 rpm).	65
Şekil 4.6. Farklı başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonunun renk giderimine etkisi ($[RM19]_0=100$ mg/L, $[H_2O_2]_0=100$ mg/L, pH=3, karıştırma hızı=400 rpm).	66
Şekil 4.7. Farklı Fe^{2+} konsantrasyonunun TOK giderimine etkisi ($[RM19]_0=100$ mg/L, $[H_2O_2]_0=100$ mg/L, pH=3, karıştırma hızı=400 rpm).	68
Şekil 4.8. Başlangıç boya konsantrasyonunun renk giderimine etkisi ($[H_2O_2]_0=100$ mg/L, $[Fe^{2+}]_0=10$ mg/L, pH=3, karıştırma hızı=400 rpm).	69
Şekil 4.9. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun TOK giderimine etkisi ($[H_2O_2]_0=100$ mg/L, $[Fe^{2+}]_0=10$ mg/L, pH=3, karıştırma hızı=400 rpm)..70	
Şekil 4.10. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında Fenton proseslerinin yalancı ikinci derece kinetik analizi ($[RM19]_0=100$ mg/L, $[Fe^{2+}]_0=10$ mg/L, pH=3, karıştırma hızı=400 rpm).	71
Şekil 4.11. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında Fenton proseslerinin BMG modeli kinetik analizi ($[RM19]_0=100$ mg/L, $[Fe^{2+}]_0=10$ mg/L, pH=3, karıştırma hızı=400 rpm).	73
Şekil 4.12. $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$ 'nin 1/m ve 1/b ile korelasyonu.	75
Şekil 4.13. pH'ın 1/m ve 1/b ile korelasyonu.	75
Şekil 4.14. $[RM19]$ 'un 1/m ve 1/b ile korelasyonu.	76

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması.	7
Çizelge 1.2. Boyar maddelerin sınıf, uygulama bilgileri ve kimyasal türleri.	19
Çizelge 1.3. Bazı oksidanların standart oksidasyon potansiyelleri.	31
Çizelge 1.4. Endüstriyel atıksulardan boya giderim yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları.	48
Çizelge 3.1. Reaktif Mavi 19 (RM19) boyar maddesine ait özellikler.	56
Çizelge 4.1. Farklı başlangıç pH, [RM19], [H ₂ O ₂] ve [Fe ²⁺] koşullarında 1. derece, yalancı (pseudo) 1. derece, 2. derece, yalancı (pseudo) 2. derece ve BMG modeli kinetik sabitleri.	73
Çizelge 4.2. 1/m ve 1/b değerlerine göre farklı çalışma koşullarının ([Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂], pH ve [RM19]) matematiksel denklemleri.	74

SİMGELER VE KISALTMALAR

AB	Avrupa Birliği
AKM	Askıda katı madde
AY23	C.I. Asit Sarı 23
BESs	Biyo-elektrokimyasal sistemler
BMG	Behnajady-Modirdhahla-Ghanbery kinetik modeli
BOİ	Biyolojik oksijen ihtiyacı
C.I.	Color Index – Renk İndeksi
EC	Effective concentration – Etkin konsantrasyon
EDTA	Etilendiamin tetra asetik asit
EPI-DMA	Epidoklorolidrin-dimetilamin
eV	Elektron volt
Fe-Lap-RD	Laponit kil bazlı Fe nanokompozit
IE	Ion exchange – İyon değişimi
HO•	Hidroksil radikali
IC	İnorganik karbon
İOP	İleri oksidasyon prosesleri
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı
MB	Methylene Blue – Metilen Mavi
MBR	Membran bioreaktör
MF	Mikrofiltrasyon
NF	Nanofiltrasyon
PAC	Poli-alüminyum klorür
PCBs	Poliklorlu bifeniller
PCP	Pentaklorofenol
PFC	Poliferrik klorür
pH	Power of Hydrogen – Hidrojenin gücü
RBBR	Remazol Brilliant Blue R – C.I. Reaktif Mavi 19
RM19	Reaktif Mavi 19
TC	Toplam karbon
TO	Ters ozmoz
TOK	Toplam organik karbon
UF	Ultrafiltrasyon
US	Ultrases
US EPA	Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı
UV	Ultraviyole – Morötesi ışık
VOC	Volatile organic compounds – Uçucu organik bileşikler
<i>hν</i>	Foton/Fotoliz
$\lambda_{maksimum}$	Maksimum dalga boyu

1. GİRİŞ

İnsanlar, hayatlarını devam ettirebilmeleri için gerekli olan gıda, temiz su, barınma, giyinme, ulaşım, haberleşme gibi temel ihtiyaçlarını üreterek karşılamaya başlamışlardır. İlk zamanlarda sadece kendi ihtiyaçlarını karşılamak için üreten insanoğlu, artan dünya nüfusu ve gelişen teknoloji ile birlikte sanayileşmeye başlamıştır. Dünya nüfusunun artışı ve teknolojinin her geçen gün daha da gelişmesine paralel olarak sanayi kuruluşları, fabrikalar ve diğer endüstriyel üretimler de artmaktadır (Çelekli vd., 2009). Küreselleşmenin sonucu olarak sanayileşme ve endüstriyel çeşitliliğin artışı, insanların taleplerini karşılamakla birlikte çevre sorunlarını da beraberinde getirmiştir.

Endüstriyel tesislerde üretimin yapılabilmesi için hava, su ve çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Üretim esnasında kullanılan bu kaynaklar zamanla kirlenmekte veya farklı maddelere dönüşmekte ve tekrar kullanılamaz atık oluşturmaktadır. Oluşan atıkların sanayi içerisinde depolanması ya da tamamen bertaraf edilmesi mümkün değildir. Bu nedenle atıkların sanayi alanlarından uzaklaştırılmasını sağlamak için arıtılarak zararsız maddelere dönüştürülmesi ve doğaya bırakılması gerekmektedir.

Endüstriyel üretim faaliyetlerinin çeşitliliğine göre üretim sonrası çeşitli özelliklere sahip atıksular oluşmaktadır. Endüstriyel atıksuların içeriğinde pestisitler, fenolik maddeler, boyar maddeler, yağlar, mumlar, tuzlar, çeşitli yardımcı maddeler ve yüzey aktif maddeler gibi basit inorganik maddelerden kompleks organik maddelere kadar çeşitli kirleticiler bulunabilir (Moran vd., 1997). Çoğunlukla sentetik olarak üretilen boyar maddeler, kararlılığı yüksek, biyolojik olarak ayrıştırılması zor kompleks aromatik moleküllerden oluşur (Ganesh vd., 1994; Manav, 2014). Bazı boyalar ve onların dönüşüm ürünleri kanserojendir. Örneğin, boya endüstrilerinde yaygın olarak kullanılan azo boyaların anaerobik şartlarda indirgenmesi sonucu potansiyel olarak tehlikeli aromatik aminler oluşur (Ito vd., 2016). Boyar maddeler, atıksularda renk ve organik madde içeriği oluşturduğundan deşarj problemine neden olmaktadır (Manu ve Chaudhari, 2002).

Sentetik boyalar tekstil, kâğıt hamuru ve kâğıt, kauçuk, plastik, kozmetik, otomotiv, yiyecek ve eczacılık gibi alanlarda çeşitli amaçlarda kullanılmaktadır (Franco vd.,

2018; Tunç vd., 2009). Dünyada 100000'den fazla boya üretilmektedir. Sentetik boyaların yaklaşık %10-15'i doğrudan sanayi atıksularıyla çevreye salınır ve çevreye salınan boyaların %50'si tam olarak doğrulanmaz (Sumandono vd., 2015). Kaykıoğlu ve Debik, (2006) dünyada yıllık 30 milyon ton tekstil ürünü üretimi için 10000 farklı boya çeşidinden yıllık ortalama 700000 tondan fazla boya üretildiğini ve kullanılan boyaların %10'luk kısmının arıtma tesisi çıkış sularında arıtılmadan deşarj edildiğini belirtmişlerdir. Tekstil endüstrilerinden salınan boya atıkları genellikle yüksek konsantrasyonlarda metal iyonları ve organik çözücüler içeren (Zhang vd., 2016), güçlü renk, yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), yüksek biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ), askıda katı maddeler (AKM) ve yüksek düzeyde değişken pH karakteristiklerine sahip atıksular üretir (Daneshvar vd., 2005; Palmieri vd., 2005). Bundan dolayı boya atıkları çeşitli balık türlerine toksik, kanserojen, mutajenik veya teratojenik kimyasallar içerebilir (Daneshvar vd., 2003).

Suda çözünürlüğü iyi olan ve çözünmeyen formlara kolaylıkla hidrolize edilebilen reaktif boyalar, boyama işlemlerinde yaygın olarak kullanılır ve kullanılan boyaların yaklaşık %20 ile 40'ı atıksu içinde kalır (Armağan vd., 2003).

Boyalar ve ağır metal iyonları, çevre kirliliğine neden olan ortak elementler arasındadır. Yapılan çalışmalarda, endüstriyel atıksularda çinko, bakır, nikel, cıva, kadmiyum, kurşun ve krom gibi birçok toksik metal iyonunun varlığı tespit edilmiştir (Fu ve Wang, 2011; Kobielska vd., 2018; Wen vd., 2018). Boyaların uygun bir şekilde arıtılmadan çevreye salınması, yüksek biyotoksisite, mutajenik ve kanserojen etkileri nedeniyle insanlar, sucul yaşam ve yaban hayatı için ciddi problemlere ve tehlikelere neden olur (Ghaedi vd., 2015; Itoh vd., 1996). İnsanlarda alerjik dermatite, cilt tahrişine, kanser ve mutasyonlara neden olabilir (Ertaş vd., 2010).

Atıksu içerisinde çok az miktarda da olsa boya bulunması, istenmeyen renk oluşumuna ve estetik problemlere neden olabilir. Suyun renk içermesi, çözünmüş oksijen miktarını düşürdüğünden yaşam alanındaki bitki örtüsü ve hayvanların ölümüne neden olur ve fotosentetik organizmalar tarafından oksijen üretimine olumsuz etkileri vardır (Afreen vd., 2018). Boyaların karmaşık kimyasal yapıları ve sentetik orijinli olmaları ışığa, suya, sıcaklığa ve birçok kimyasal maddeye maruz kaldığında solmaya karşı direnç oluşturur ve renk giderimini zorlaştırır.

Boyaların, kullanım alanları ve amacına göre katyonik, anyonik veya iyonik olmayan tiplerde asidik, bazik, dispers, azo, diazo, antrakınon, kükürt, indigo, trifenilmetil ve ftalosiyanın türevleri ve metal kompleksi gibi farklı yapısal çeşitleri vardır (Afreen vd., 2018; Robinson vd., 2001).

Sentetik boyalar, kromofor yapılarına göre sınıflandırılabilirler. Çeşitli alanlarda renklendirme ihtiyacını karşılamak için farklı ve stabil kimyasal yapılara sahip olduklarından geleneksel ve fiziksel işlemlerle genellikle bozunmaz veya giderilemezler (Palmieri vd., 2005; Robinson vd., 2001). Ayrıca sentetik boyaların birçoğu, mikro-biyolojik sistemlerde arıtmaya karşı oldukça dirençlidirler ve aktif çamur arıtımı gibi geleneksel biyolojik yöntemlerle atıksulardan giderilmeleri zordur (Palmieri vd., 2005; Wong ve Yuen, 1996).

Reaktif boyalar, vinil sülfon, klorotriazin, trikloropirimidin, diflorokloroprimidin gibi farklı reaktif gruplarla birleştirilen azo bazlı kromoforlardır. Azo reaktif boyaların karakteristiği ve rengi, bir veya daha fazla $-N=N-$ (azo) bağın varlığı ile ilgilidir. Parlak renkler, mükemmel renk haslığı, basit uygulama teknikleri ve düşük enerji tüketimine sahiptirler. Tekstil endüstrisinde yoğun olarak kullanılan azo boyalar yaklaşık %45'lik bir orana sahiptir. Reaktif boyalar suda çözünür ve atıksularda diğer boya sınıflarından daha yüksek konsantrasyonlarda bulunurlar. Esasen hidrolize formlarında bulunduklarından geleneksel arıtma yöntemleri ile kolayca giderilemezler (Tunç vd., 2009). Azo boyalar ve aminler gibi reaksiyon ürünleri kanserojen maddelerdir ve bunların atıksular ile tam olarak arıtılmadan çevreye salınması yalnızca sudaki yaşam için değil insan hayatı için de zararlıdır (Baskaralingam vd., 2007).

Reaktif antrakınon boyalar, kolay uygulanabilirlik ve düşük enerji gereksinimleri nedeniyle tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılırlar ve azo boyalardan sonra tekstil endüstrisinde en çok kullanılan boyalardır (Afreen vd., 2017; Aspland, 1997). Bu boyalar, kaynaşmış aromatik yapıları nedeniyle bozulmaya karşı dirençlidir (Banat vd., 1996).

Antrakınon boyaların çoğu toksik, kanserojen ve mutajeniktir (Ghaedi vd., 2015; Itoh vd., 1996). Reaktif Mavi 19 (Reactive Blue 19, RM19, Remazol Brilliant Blue R, RBBR, C.I. 61200) birçok endüstriyel alanda, özellikle de tekstil sektöründe kullanılan en önemli antrakınon boyalardan biridir. RM19, polimerik boyaların üretiminde

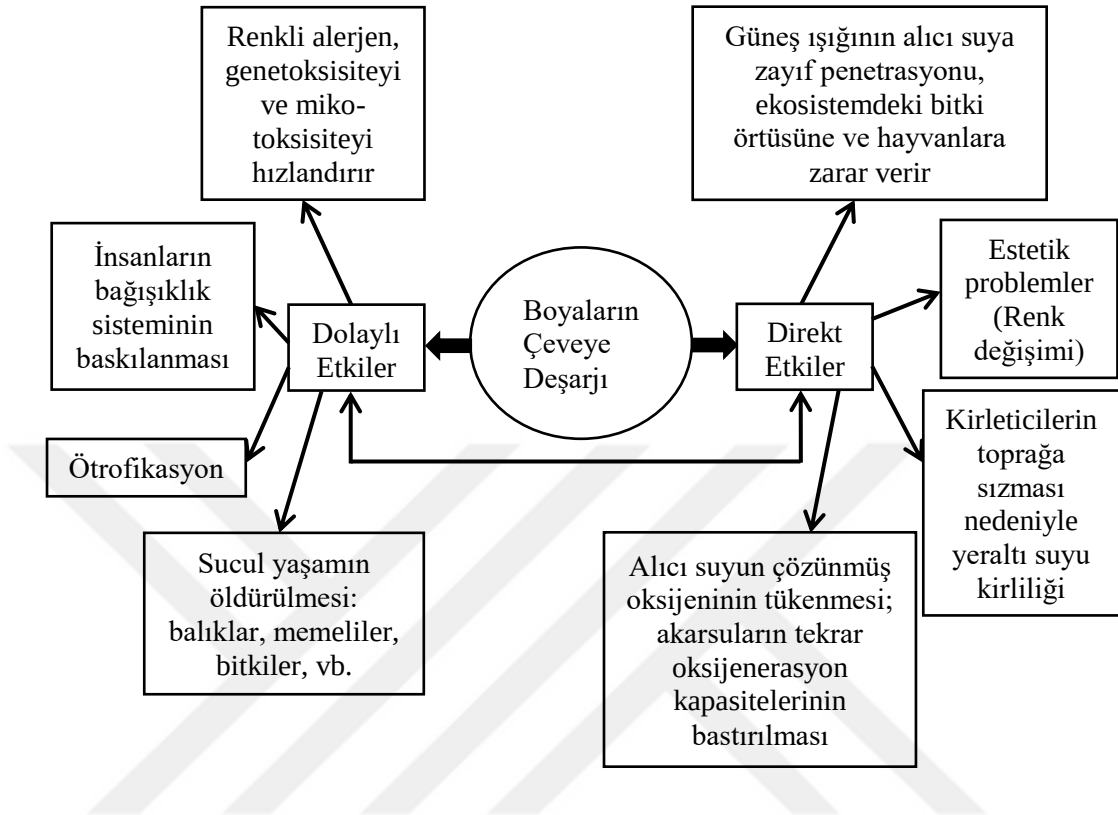
başlangıç maddesi olarak sıklıkla kullanılmaktadır. RM19 bir antrasen türevidir ve önemli bir toksik ve dirençli organik kirletici sınıfını temsil eder (Ada vd., 2009).

Bazı asit, bazik ve direkt azo boyaları balık, yengeç gibi kabuklular, algler ve bakteriler için toksik-akut toksik olarak sınıflandırılırlar. İyonik olmayan azo boyaları ise genellikle toksik veya potansiyel toksik boyalar olarak sınıflandırılmaktadır (Novotný vd., 2006). Örneğin, Metilen Mavi (Methylene Blue, MB) boyasının cilt ile sürekli teması, renk solması, kızarıklık veya kuruluğa neden olabilir. Gözle teması, tahriş, sulanma ve göz kapaklarında yanma hissini artırır, akut maruz kalma ise kalp atış hızının artmasına, kusma, şok, siyanoz, sarılık ve insanlarda doku nekrozuna neden olabilir (Pawar vd., 2018).

Günümüzde su kalitesinin önemi giderek artmaktadır ve sürekli artan su kirliliği problemleri başlıca araştırma konuları olmaktadır. Boyalar gibi yüksek derecede toksik ve tehlikeli kirleticilerin düzenlenmesi ve azaltılması, Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı (US EPA) gibi çevresel kurumlar ve kuruluşlar tarafından yapılan çalışmalar arasındadır (Vikrant vd., 2018). Toksik ve tehlikeli kirleticiler, ciddi kronik toksisitelerine göre US EPA tarafından yüksek oranda öncelikli kirletici maddeler olarak tanımlanmıştır (Bilal vd., 2019). Şekil 1.1’de boya içeren atıksuların çevreye deşarj edilmesi sonucu çevre üzerindeki etkileri şematik olarak gösterilmiştir.

Atıksulardan boya giderimi için ters ozmoz (TO), çöktürme, elektro-kimyasal çöktürme, koagülasyon, filtrasyon, foto-parçalama, iyon değişimi (IE), adsorpsiyon, kimyasal oksidasyon, ozonla oksidasyon gibi çeşitli arıtma yöntemleri geliştirilmiştir. Bu geleneksel fiziksel ve kimyasal yöntemler, atıksu arıtımında etkili olsalar da yöntemlerin kullanımlarına yönelik bazı dezavantajları da vardır. Yüksek enerji gereksinimi, yüksek miktarda çamur üretimi, uygulama koşulları, seçicilik ve kirletici çeşidine göre etkinliklerinin değişmesi, işletme ve bakım maliyeti gibi başlıca dezavantajlar arıtma yöntemlerinin kullanım alanlarını kısıtlamaktadır (Afreen vd., 2017; Aftabtalab vd., 2014; Barakat, 2011; Fu ve Wang, 2011; Rajasulochana ve Preethy, 2016; Robinson vd., 2001). Örneğin, ekonomik yaklaşımla kurulmuş iyi bilinen bir çökeltme tekniği çok miktarda çökelti çamuru üretir ve sonraki adım için ilave bir işlem gerektirir. Ters ozmoz ise metal iyonlarını azaltmada etkili bir yöntem olarak görülmektedir, ancak yüksek işletme maliyeti ve sınırlı pH aralığı gerektirmektedir. İyon değişimi, krom gibi ağır metalleri arıtmak için uygun bir

yöntemdir, ancak çok fazla çalışma yapılmamıştır ve uygun maliyetli bir teknik değildir (Zhu vd., 2013).



Şekil 1.1. Boya atıksularının çevreye etkilerinin şematik gösterimi (Nidheesh vd., 2013; Verma vd., 2012).

Sağlık Bakanlığı, 29.12.1994 tarihli ve 15488 sayılı genelge ile, aril aminler ve bunları içeren azo boyar maddelerin giyilecek eşya ve elbiselerin boyanmasında kullanılmasının insan sağlığına zarar verdiğini belirtmiş ve bunların deri, tekstil ve hazır giyim ürünlerinde kullanılmasını yasaklamıştır (Sağlık Bakanlığı, 1994: 15488).

Bu çalışmada polimerik boyaların üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılan, bir antrasen türevi olan ve genellikle toksik ve dirençli organo kirlenmelerin önemli bir sınıfını temsil eden C.I. Reaktif Mavi 19 (RM19) boyar maddesinin Fenton ileri oksidasyon prosesleri ile giderimi incelenmiştir. Fenton prosesi ile RM19 giderimine etki edebilecek pH, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, başlangıç katalizör konsantrasyonu, başlangıç H₂O₂ konsantrasyonu gibi parametreler üzerinde çalışmalar yapılarak optimum çalışma koşulları belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca, farklı koşullar altında gerçekleşen Fenton reaksiyonlarının kinetikleri incelenmiştir.

1.1 Boya ve Boyar Maddeler

Cisimlerin rengini değiştirmek için kullanılan kimyasallara boyar madde denilmektedir. Boyar maddelere çeşitli katkı maddeleri ilave edilmesiyle elde edilen kimyasallara ise boya denir. Boyar maddeler elyafa uygulanır, cisimlerle uygulama yapılan yüzeyde etkileşim olur ve yüzeyin yapısı değişir. Bu nedenle boyar maddeler, uygulandıkları yüzeylerden kazıma, silme veya yıkama gibi yöntemlerle giderilemezler. Boyalar ise genellikle malzemelerin yüzeylerine uygulanır ve uygulandığı yüzeyi hem renklendirir hem de dış etkenlerden korur. Uygulanan yüzeyden kazıma, silme veya yıkama gibi yöntemlerle daha kolay giderilebilirler (Şide, 2013).

Boylar, bir kromofor ve boyar maddeyi elyafa bağlayan fonksiyonel bir gruptan oluşurlar. Kromofor yapıya bağlı fonksiyonel gruplar boyanın rengini oluştururlar. Ayrıca, fonksiyonel gruplar suya bağlanır ve hidrolize neden olur (Sathishkumar vd., 2012).

1.2 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeler, kökenlerine göre doğal veya sentetik boyalar olarak sınıflandırılabilir. Kimyasal yapılarına göre anyonik, katyonik ve iyonik olmayan boyalar olarak sınıflara ayrılırlar. Bu üç grup ise kendi içlerinde direkt, asit, bazik, dispers, reaktif, akridin, antrakinon, kromoforik, azin ve nitrozo boyalar olarak sınıflandırılabilirler (Fu ve Viraraghavan, 2001; Husain, 2006; Robinson vd., 2001; Salas-Veizaga vd., 2013; Vikrant vd., 2018). Ayrıca, boyalar kullanım alanlarına göre vat boyalar, dispers boyalar, azoik boyalar, asit ve bazik boyalar, reaktif boyalar, metal-kompleks boyalar, mordan boyalar, direkt boyalar ve sülfür boyalar olarak ta sınıflandırılabilir (Soon ve Hameed, 2011; Vikrant vd., 2018). Çizelge 1.1’de suda çözünürlüklerine, boyama özelliklerine ve kimyasal yapılarına göre boyar maddelerin sınıflandırılması verilmiştir.

Çizelge 1.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması (Bayburt, 2013; Şide, 2013).

Çözünürlüklerine göre boyar maddeler	Boyama özelliklerine göre boyar maddeler	Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler
Suda çözünen boyar maddeler	Asit boyar maddeler	Azo boyar maddeler
Suda çözünmeyen boyar maddeler	Bazik boyar maddeler	Nitro ve nitrozo boyar maddeler
	Direkt boyar maddeler	Polimetin boyar maddeler
	Reaktif boyar maddeler	Arilmetin boyar maddeler
	İnkişaf boyar maddeler	Azo [18] Annulen boyar maddeler
	Mordan boyar maddeler	Karbonil boyar maddeler
	Küpe boyar maddeler	Antrakinin boyar maddeler
	Kükürt boyar maddeler	
	Dispers boyar maddeler	
	Metal-kompleks boyar maddeler	
	Vat boyar maddeler	
	Pigmentler	

Direkt boyalar, asit boyalar ve reaktif boyalar anyonik boyalardır. Bazik boyalar katyonik boyalar grubuna, sulu bir ortamda iyonize olmayan dispers boyalar ise iyonik olmayan boyalar grubuna girer. Anyonik ve iyonik olmayan boyalar genellikle kimyasal yapılarında azo gruplar veya antrakinin türleri içerir (Fu ve Viraraghavan, 2001; Mishra ve Tripathy, 1993; Robinson vd., 2001). Parlak renkli, suda çözünebilen reaktif boyalar ve asit boyalar, konvansiyonel geleneksel arıtma sistemlerinde ve biyolojik aktiviteye dayalı arıtma sistemlerinde yeteri kadar arıtılmadan geçme eğiliminde olduklarından en problemli olanlardır (Moran vd., 1997; Willmott vd., 1998).

Sentetik boyalar, doğal olarak bozunmaya karşı daha dirençlidir. Moleküler yapılarında alkil, halojen, nitro, hidroksil, sülfonik asit, diğer fonksiyoneller ve inorganik sodyum tuzları içeren kompleks aromatik amid grupları içerirler. Sentetik boyaların toplam üretiminin %12-15'i, kullanım alanlarındaki işlemlerden sonra boya atığı olarak kaybedilir (Soon ve Hameed, 2011).

Birçok boyanın, benzidin ve diğer aromatik bileşikler gibi bilinen kanserojen maddelerden yapılması endişe oluşturmaktadır. Azo boyaların indirgenerek

parçalanmaları toksik aminlerin oluşumuna neden olur. Antrakinon bazlı boyaların kaynaşmış aromatik yapıları bozulmaya karşı daha dirençli olduklarından atıksularda daha uzun süre renkli kalırlar. Azo ve antrakinon bazlı boyaların biyolojik olarak indirgenme çalışmalarında toksik aminler ve biyolojik birikme gibi sonuçlar ortaya çıkmıştır (Fu ve Viraraghavan, 2001; Robinson vd., 2001).

Mevcut Avrupa Birliği (AB) düzenlemelerine göre benzidin, 3,3-dimetoksibenzidin ve 3,3-dimetilbenzidine dayalı sentetik boyalar, kanserojen kategori 2 olarak sınıflandırılmıştır ve “insanlar için kanserojen gibi düşünülmesi gereken maddeler” olarak kabul edilir. Sentetik boyaların akut toksisitesi düşük olmasına rağmen, bazı boyalar için sağlık etkileri bilinmektedir (Soon ve Hameed, 2011).

Antrakinon boyalar, azo boyalardan sonra sentetik boyalar içerisinde en önemli sınıftır ve kâğıt hamuru ve kâğıt, tekstil ve boyar madde endüstrileri, damıtma tesisleri ve tabaklama endüstrilerinde yaygın olarak kullanılır (Afreen vd., 2017).

1.2.1 Çözünürlüklerine göre boyar maddelerin sınıflandırılması

Boyar maddeler, suda çözünme özelliklerine göre iki gruba ayrılırlar; suda çözünen ve suda çözünmeyen boyar maddeler.

1.2.1.1 Suda çözünen boyar maddeler

Anyonik boyaların, suda kolaylıkla iyonlaşabildikleri için çözünürlükleri yüksektir. Bu nedenle geleneksel yöntemlerle giderilmeleri zordur (Ahmad vd., 2015). Suda çözünebilen boyalara örnek olarak asit, mordan, metal-kompleks, direkt, bazik ve reaktif boyalar verilebilir (Gupta ve Suhas, 2009). Atıksulardan asit ve reaktif boyaların tamamen giderilmesinde biyolojik arıtma yöntemleri yetersiz kalmaktadır (Moran vd., 1997).

Katyonik boyalar, genellikle N atomu (amonyum tuzları) üzerinde, nadiren C (karbonyum), O (oksonyum) ve S (sülfon) atomları üzerinde pozitif yükler bulunduran tuzlardır. Günümüzde katyonik boyalar, poliakrilnitril elyafların boyanmasında kullanılan temel bir gruptur. Elyafa boya bağlanması, iyonik karakterdedir ve karardır (Wawrzkieicz, 2013). Katyonik boyalar, genelde bazik boyalar olarak

bilinirler ve akrilik, naylon, ipek ve yün boyamada yaygın olarak kullanılırlar (Marungrueng ve Pavasant, 2006).

Zwitter iyonik (çift iyonlu) boyaların yapı molekülünde asidik ve bazik gruplar birlikte bulunur ve bu yapılarından dolayı iç tuz oluşturabilirler. Boyama ortamının bazik veya nötr olma durumuna göre anyonik boyalar gibi davranırlar (Kurbanova vd., 1998).

1.2.1.2 Suda çözünmeyen boyar maddeler

Suda iyonlaşmayan, iyonik olmayan boyaların bulunduğu gruptur. Bu gruba giren boyaların suda çözünürlükleri iyi değildir ancak organik çözücülerde çözünürler (Hao vd., 2000). Suda çözünmeyen boyalara örnek olarak azoik, kükürt, vat ve dispers boyalar verilebilir (Gupta ve Suhas, 2009).

Suda çözünmeyen boyalar, boyama işlemi esnasında kullanılan çözücü maddelere göre isimlendirilmektedir (Koçyiğit, 2008).

- Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler
- Substrat (boyanan madde) yüzeyinde çözünen boyar maddeler
- Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler
- Polikondensasyon boyar maddeleri
- Elyaf içerisinde oluşturulan boyar maddeler
- Pigmentler

Suda çözünmeyen boyar maddeler, uygulama yapılan madde (substrat) yüzeyinde veya organik çözücülerde çözünerek uygulanabilirler ya da indirgenme maddeleri kullanılarak suda çözünebilir duruma getirilerek uygulanabilirler. Bunların yanında, farklı iki bileşenin elyaf içerisinde reaksiyona girmesi sonucu oluşan azoik boyalar ve ftalosiyaninler bu grupta yer alır (Manav, 2014).

Boyaların çoğu, uygulama esnasında elyafa bağlandığı için genellikle kullanım alanlarında tükenme özellikleri iyidir ve boyaların flokülasyon gibi fiziksel yollarla arıtılabildiği bildirilmiştir. Suda çözünmeyen boya sınıflarını içeren atıklara geleneksel bir atıksu arıtma işlemi uygulandığında rengin büyük kısmı biyokütle üzerine adsorbe olarak giderilir (Al-Degs vd., 2000). Ancak rengin tamamının giderilebilmesi için daha gelişmiş teknolojilere ihtiyaç duyulur.

1.2.2 Boyama özelliklerine göre boyar maddelerin sınıflandırılması

Boyama endüstrilerinde, boyar maddeleri kimyasal yapılarına göre değil de boyama özelliklerine veya uygulama şekillerine göre sınıflandırmak daha yaygındır. Boyar maddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması aşağıda açıklanmıştır.

1.2.2.1 Asit boyar maddeler

Asit boyalar, yapılarında bir veya daha fazla nitro, karboksi veya sülfonik asit gibi asidik fonksiyonel grupları içeren, farklı kromofor (renk taşıyıcı) gruplara sahip suda çözünür anyonik boyalardır. Boyalara bir sülfonik grup eklenerek suda çözünmeyen boyalar çözünür hale getirilir. Bu boyalara örnek olarak azo, antrakinin, trifenilmetan azin, ksanten, nitro ve nitrozo boyalar verilebilir (Gupta ve Suhas, 2009; Hao vd., 2000; Pandi vd., 2019).

Asit boyalar, naylon, yün, ipek, poliamid, modifiye akrilikler ve bir dereceye kadar kâğıt, deri, mürekkep püskürtmeli baskı, yiyecek, sabun ve kozmetik sektörlerinde kullanılırlar (Greluk ve Hubicki, 2011; Gupta ve Suhas, 2009).

1.2.2.2 Bazik boyar maddeler

Bazik boyaların yapılarında serbest amino gruplar bulunur ve katyonik boyalar grubuna aittirler. Yüksek parlaklık ve renk yoğunluğuna sahip bazik boyalar, çok düşük konsantrasyonlarda bile yüksek oranda görünür (Fu ve Viraraghavan, 2001). Bazik boyalar sınıfına diazahemisiyanin, triarilmetan, siyanin, hemisiyanin, tiazin, oksazin ve akrinin boyalar girerler (Gupta ve Suhas, 2009).

Bu boyalar önceleri ipek, yün ve tanen-mordant pamukların boyanmasında kullanılmaktaydı. Günümüzde ise boyaların kullanım alanları kâğıt, poliakrilonitril, modifiye naylonlar, modifiye polyesterler, katyon boyanabilir polietilen ve bir dereceye kadar tıp sektörüdür (Gupta ve Suhas, 2009).

Bazik boyalar, en zehirli maddelerden biri olarak kabul edilir. İnsan ve hayvanların gözlerinde kalıcı yaralanmalara neden olabilecek göz yanıklarına sebep olabilirler. Solunmasında, kısa sürede hızlı veya zor nefes almanıza neden olabilir. Ağız yoluyla

yutulması durumunda yanma hissi verirken, bulantı, kusma, bol terleme, zihinsel karışıklığa yol açabilir (Wawrzkievicz, 2013).

1.2.2.3 Direkt (substantif) boyar maddeler

Direkt boyalar, çoğunlukla azo boyaların sülfonik asitlerinin suda çözünür tuzlarıdır ve anyonik boya sınıfındandır (Hao vd., 2000). Bu tuzların güçlü elektrolit özellikleri vardır ve su banyolarında neredeyse tamamen renkli anyonlara ve sodyum katyonlarına ayrışır. Boya anyonları, selüloz makromolekülleri ile büyük ölçüde Van der Waals kuvvetleriyle birleşir (Wawrzkievicz, 2011). Yapılarında bir veya daha fazla azo bağı ($-N=N-$) içeren aromatik bileşikler, diazonyum tuzlarının sırasıyla aminler, fenoller veya naftol ile birleştirilmesiyle elde edilirler (Pandi vd., 2018).

Direkt boya moleküllerinin düz yapısı ve büyük kütleleri, ilişkili iyonların oluşumuna neden olur. Birleşme derecesi artan sıcaklıkla azaldığından dolayı kumaş boyama yüksek bir sıcaklıkta gerçekleştirilir. Boya banyosunun alkalizasyonu, parçalanma ile ilişkilidir. Bu nedenle renklendirici banyoya sıklıkla sodyum karbonat eklenir. Hatta pamuğun egzoz direkt boyanması, büyük miktarlarda sülfat, klor tuzları gibi tuzlar gerektirir (Wawrzkievicz, 2011).

Direkt boyalar, pamuk ve suni ipek, kâğıt, deri ve bir dereceye kadar naylonun boyanmasında kullanılır (Gupta ve Suhas, 2009).

Direkt boyaların birçoğu toksik, kanserojen ve mutajenik etkilere sahiptir ve renk gideriminde de oldukça dirençlidir (Eichlerová vd., 2005).

1.2.2.4 Reaktif boyar maddeler

Dünya genelinde üretilen tekstil boyalarının neredeyse %45'i reaktif boyalar grubudur. Reaktif boyalar, parlak renk, suda solmaya dayanıklılık, düşük enerji tüketimi ve basit uygulama teknikleri gibi özelliklerinden dolayı selülozik elyaflar ve viskon-suni ipek elyafların boyanmasında tercih edilmektedir (Ahmad ve Alrozi, 2010; Tunç vd., 2009). Ayrıca az miktarda da olsa yün ve naylon boyamada da kullanılmaktadırlar (Gupta ve Suhas, 2009).

Reaktif boyalar, anyonik boyalar grubuna girerler ve kovalent bağlarla kumaşlara yapışacak şekilde tasarlanmış tek renklendiricilerdir. Boyalar ilk önce selüloz üzerine absorbe edilir ve sonra elyaf ile reaksiyona girerler (Al-Degs vd., 2000). Reaktif boyaların içeriğindeki bir veya daha fazla reaktif grup, selüloz elyaflarındaki (hidroksil grup), protein elyaflarındaki (amino, hidroksil, merkaptan grupları) ve poliamidlerdeki (amino grup) oksijen, azot ve/veya sülfür atomları ile kovalent bağlar oluşturur (Constantin vd., 2013). Boya molekülü ile elyaf arasındaki reaksiyon sonucu oluşan kovalent bağ, diğer boya sınıflarında oluşan boya ile selüloz arasındaki fizyokimyasal bağdan çok daha dayanıklıdır (Ahmad ve Alrozi, 2010; Al-Degs vd., 2000).

Reaktif boyalar genellikle yapılarındaki azot-azot ($-N=N-$) çift bağları ile karakterize edilirler ve azo boyalarının rengi bu azo bağına ve ilişkili kromoforlara bağlıdır (Al-Degs vd., 2000; Tunç vd., 2009). Yapılarındaki aromatik ve heterosiklik gruplara göre çok çeşitli kimyasal yapıları vardır (Ahmad ve Rahman, 2011). Bu boyaların temel kimyasal sınıfları, azo (metalize azo dâhil), antrakinin, trifendioksazinem ftalosiyenin, formazan, triarilmetan, vb. kromoforik gruplar ve vinil sülfon, klorotriazin, trikloropirimidin, vb. reaktif gruplar içerirler (Greluk ve Hubicki, 2013a).

Azo boyalar, suda yüksek derecede çözünürler ve en geniş renk çeşitliliğine sahiptirler. Aromatik yapılarından dolayı genellikle aerobik biyolojik bozunmaya karşı direnç gösterirler. Reaktif boyalar üzerindeki fonksiyonel gruplar, boyama işlemi sırasında su ile bağ oluştururlar ve boyaların çoğu hidrolize olurlar. Kullanılan boyaların %10-%50'si boyama banyosu atıksuyunda kalır, buradan da atıksu hatlarına bırakılırlar (Ahmad ve Alrozi, 2011; Hao vd., 2000; Husain, 2006). Reaktif boyaların büyük miktarlarda kullanılması ve aromatik aminler gibi reaksiyon ürünleri yüksek derecede kanserojendir. Doğaya salınan toksik boya atıksuları, sadece sucul ortamlar için değil insan hayatı için de tehlike oluşturur (Ahmad ve Alrozi, 2010).

1.2.2.5 İnkişaf boyar maddeler

İnkişaf boyar maddeler, elyaf üzerine emdirilen bir bileşenin daha sonra bağlanma bileşikleri denilen ikinci bir bileşenle reaksiyona sokulması ile suda çözünmeyen boyar maddelere dönüştürülmesi ile elde edilirler. Oluşumu elyaf üzerinde gerçekleşen ve nihai şekline dönüştürülebilen bütün boyalar bu gruba girer. Naftol-AS ve selülozik elyaf boyamada sıklıkla kullanılan ftalosiyenin boyar maddeler, inkişaf boyar

maddeler grubundandır (Başer ve İnancı, 1990). Boyama işlemi için inkişaf boyar maddelerin reaksiyonlarının düşük sıcaklıkta gerçekleşmesi bir avantaj sağlamaktadır (Chatwal, 2009) ve bu reaksiyonlar ile neredeyse bütün renk çeşitlerini elde etmek mümkündür (Kurbanova vd., 1998).

1.2.2.6 Mordan boyar maddeler

Mordan boyaları, esasen metale edilmemiş asit boyalarına benzerler ancak yün elyafı içerisinde bir metal iyonu ile stabil, koordinasyon kompleksi oluşturmalarını sağlayan $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$ gibi yapılar içerirler (Burkinshaw ve Kumar, 2009). Bu boyalar, yüklü metal iyonlarının varlığında renksel dayanımı yüksek olan kompleksler oluşturmak için güçlü bir şekilde bağlı şelatlar gibi davranır. Kromoforların şelatlanması, uygulama yapılan tekstil elyaflarına mükemmel ışık haslığı ve ıslak haslık sağlar (Millington vd., 2007).

Eski çağlarda yaygın olarak alum ($K_2O_4Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$), demir ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) ve bakır ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) mordantları kullanılırken, 18. yüzyılda kalay ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) ve krom ($K_2Cr_2O_7$ veya $Na_2Cr_2O_7$) mordantları kullanılmaya başlandı (Campanella vd., 2018). Mordan boyalar, günümüzde genellikle yün ve ipek boyamada kullanılmaktadır (Burkinshaw ve Kumar, 2009; Guzel ve Akgerman, 2000).

1.2.2.7 Küpe boyar maddeler

Küpe boyar maddelerinin yapısında karbonil grubu ve en az iki oksijen atomu bulunur (Çelebi, 2013). Suda çözünemeyen küpe boyar maddeler selülozik elyafa direkt uygulanamaz. Sodyum ditiyonat ($Na_2S_2O_4$) gibi indirgenme maddeleri ile indirgenme reaksiyonuna girerek suda çözünebilir hale getirilirler ve elyafa emdirilirler. Sonrasında havadaki oksijenle oksidasyon reaksiyonları ile yükseltgenerek suda çözünmeyen pigmentlere dönüştürülerek elyafa tutturulurlar (Çelebi, 2013; Koçyiğit, 2008; Şide, 2013).

Küpe boyar maddeleri iri, ince ve çok ince toz şeklinde çeşitli boyutlarda bulunabilirler. Suyu ve yıkamaya, ışığa ve sürtünmeye karşı yüksek haslık sergilerler (Çelebi, 2013). Küpe boyar maddelerin kullanım alanları genellikle selülozik elyafın nadiren de olsa protein elyafın boyanması ve ikinci baskı işlemleridir (Çelebi, 2013; Koçyiğit, 2008).

1.2.2.8 Kükürt boyar maddeler

Sülfür (S) veya sodyum sülfidin (Na_2SO_3) amino ve nitro grubu içeren organik bileşiklerle yüksek sıcaklık altında verdiği reaksiyonlar sonucunda kükürt boyar maddeleri oluşur (Şide, 2013). Polimer halka yapısında heterosiklik kükürt içeren aromatiklerdir (Bayburt, 2013).

Suda çözünmeyen kükürt boyar maddeleri, vat boyar maddelerde olduğu gibi indirgenme reaksiyonları ile suda çözünür forma dönüştürülürler ve 100°C civarında sıcaklıklarda elyafa uygulanırlar (Şide, 2013).

Kükürt boyaları, genellikle pamuk ve suni ipek boyamada kullanılırlar ve sınırlı miktarlarda da olsa poliamid lifleri, ipek, deri, kâğıt ve ahşap boyamada kullanımları vardır. Ara yapılarının olması nedeniyle kükürt boyaları nispeten küçük bir gruptur. Ancak, düşük maliyetli ve iyi yıkama haslığına sahip olmaları, kükürt boyalarını ekonomik açıdan önemli kılmaktadır (Gupta ve Suhas, 2009).

1.2.2.9 Dispers boyar maddeler

Dispers boyalar iyonik olmayan aromatik bileşiklerdir. Bu boyaların suda çözünürlükleri iyi değildir ancak organik çözücülerde çözünürler. Sulu dispersiyondan hidrofobik liflere uygulama için iyonik olmayan boyalar olarak üretilirler. Polisiklik dispers boyaların yük ve hidrofobik özellikleri ile çözelti pH'ı, boyama işlemlerinde ve sonraki arıtım işlemlerinde bu boyaların çevresel etkisini açıklayabilir (Hao vd., 2000). Dispers boyalar genellikle azo, antrakınon, stiril, nitro ve benzodifuranon grupları içerirler (Gupta ve Suhas, 2009). Azo ve antrakınon boyalar bu grubun çoğunluğunu oluştururlar. Ticari dispers boyalar ayrıca yardımcı maddeler, özellikle dağıtıcılar içerirler (Golob ve Tušek, 1999).

Yüzey aktif maddeler tarafından boya moleküllerinin miseller içerisinde çözülmesi yoluyla moleküler olarak dağılmış bir boya rezervuarı oluşturulur. Ayrıca, hazırlanan dispersiyonu stabilize etmek ve boya partiküllerinin yeniden kristalleşmesini ve birikmesini önlemek için dağıtıcı ve stabilize edici maddelerin ilave edilmesi gerekir (Golob ve Tušek, 1999).

Püskürterek boyama işleminde dispers boyalar, değişik boyutlarda boya parçacıklarının denge dağılımını içeren stabil bir sulu dispersiyondan uygulanır. Boyama yardımcılarının varlığında daha yüksek uygulama sıcaklığında, boyama işlemi boyunca dispers boyalar sırayla çözünürler. Uygulama esnasında, başlangıçta sadece moleküler durumdaki boyalar elyaf yüzeyine adsorbe edilir ve daha sonra polyester elyafa aktarılır (Golob ve Tušek, 1999). Dispers boyalar, genellikle polyester üzerine ve bir dereceye kadar naylon, selüloz, selüloz asetat ve akrilik elyaflara uygulanırlar (Gupta ve Suhas, 2009).

1.2.2.10 Metal-kompleks boyar maddeler

Metal-kompleks boyalar, tekstil boyama, renkli fotoğrafçılık, kozmetik, kâğıt baskı, ilaç, gıda ve diğer endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır ve kullanımı sürekli artmaktadır. Yün boyama endüstrilerinde kullanılan boyaların %30'u, poliamid boyama endüstrilerinde kullanılan boyaların ise %40'ını metal-kompleksi boyaların oluşturduğu tahmin edilmektedir (Vikrant vd., 2018; Xiao vd., 2012).

Metal-kompleks boyalar, içeriğinde krom, bakır, nikel ve kobalt gibi boya molekülü ve kumaş arasındaki yüzey kimyasını değiştiren geçiş metallerinin bulunması nedeniyle üstün ışık ve yıkama haslığı sergilerler. Örneğin, yün ve halı endüstrileri, boyama işlemleri için çoğunlukla krom içerikli metal-kompleks boyaları kullanır. Metal-kompleks azo boyaları, kullanılan asit boyaların yaklaşık %31'ini ve direkt boyaların ise yaklaşık %5'ini kapsar (Hao vd., 2000).

Metal-kompleks boyaların içeriğinde bulunan geçiş metalleri, toksik veya kanserojen özellikler taşıyabilir. Fu ve Viraraghavan, (2001) metal-kompleksi boyaların çoğunlukla kanserojen olan kroma dayandığını belirtmiştir. Ayrıca, boyama sırasında atıksulara geçen metal iyonları, biyolojik arıtım yöntemlerinin uygulandığı arıtım işlemlerinde inhibe edici özellik gösterebilir (Hao vd., 2000).

1.2.2.11 Vat boyar maddeler

Vat boyar maddeler, suda çözünmeyen ancak sodyum hidroksit (NaOH) ile indirgenme reaksiyonuna girerek suda çözünebilir boyar maddelerdir. Yaygın olarak iplik boyamasında kullanılırlar. İndirgenme reaksiyonu sonrasında selüloz liflere Van der Waals bağlarıyla bağlanırlar ve sonrasında hidrojen peroksit (H₂O₂) ile

oksitlenerek suda çözünmeyen formlara dönüştürülürler. Vat boyaların neredeyse tamamı antrakinon ve indigo boyalardır (Bayburt, 2013).

1.2.2.12 Pigmentler

Pigmentler, doğal, sentetik, organik veya inorganik yapılarda olabilirler. Pigmentler ile boyar maddeler arasındaki en büyük fark, pigmentlerin suda çözünmemeleridir (Chatwal, 2009). Substrat yüzeyleri veya elyaf ile affiniteleri yoktur, bu nedenle pigmentlerin emülsiyonları oluşturularak uygulama yapılır (Şide, 2013).

Pigmentler, suda çözünmeyen tuzlar veya iyonik olmayan bileşiklerdir. Elyaf veya substrat ile absorpsiyon veya kimyasal bağ yapamadıklarından dolayı sentetik reçineler gibi bağlayıcı maddeler ile elyafa bağlanırlar. Boyama esnasında kendi kristal veya partikül yapılarını korurlar. Genellikle azo veya metal-kompleks ftalosiyanın pigmentler kullanılır (Başer ve İnancı, 1990). Açık renkli pigment boyar maddelerin ışık ve yıkama haslıkları yüksek olmasına rağmen koyu renkli pigmentlerin elde edilmesi çok zordur. Ayrıca, pigmentlerin sürtünme haslıkları düşüktür, hava etkisiyle elyafa bağlayıcı film parçalanabilir ve bağlayıcı film kumaşa sertlik verir. Bu dezavantajlar, pigment boyar maddelerin kullanımını zorlaştırmaktadır (Çelebi, 2013; Manav, 2014).

1.2.3 Kimyasal yapılarına göre boyar maddelerin sınıflandırılması

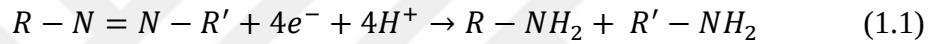
Boyar maddeleri sınıflandırmanın bir diğer yöntemi de kimyasal yapılarına göre sınıflandırmaktır. Kimyasal yapılarındaki aromatik halka, kromofor yapı ve bunlara bağlı fonksiyonel gruplar, boyar maddelerin sınıflandırılmasında büyük önem taşır.

1.2.3.1 Azo boyar maddeler

Azo boyalar, kolay sentezlenebilen ve kullanıma elverişli stabil yapıları sayesinde en yaygın kullanılan reaktif boyalardır (Liu vd., 2017). Boyar madde türleri arasında en çok kullanılan türlerdir ve üretildiği bilinen toplam boya yapılarının %60'ından fazlasını (Fu ve Viraraghavan, 2001; Salas-Veizaga vd., 2013), üretilen tüm tekstil boyalarının ise yaklaşık %70'ini oluştururlar (Hao vd., 2000). Kolay uygulanabilirliği, yüksek fotolitik stabiliteleri, çok çeşitli parlak renk tonlarının olması, elyaflar üzerinde

kuvvetli kovalent bağlar oluşturmaları ve minimum enerji gereksinimleri, azo boyaların diğer boyalara göre daha çok tercih edilme nedenleridir (Vikrant vd., 2018).

Azo boyalar, yapılarındaki aromatik sistemlere bağlı bir veya daha fazla azo grup ($-N=N-$) içeren boyalardır ve dispers boyaların bir sınıfıdır (Franco vd., 2018). Bir azo boyanın rengi ve yoğunluğu, azo molekülüne farklı azo yapıları entegre edilerek modifiye edilebilir (Hao vd., 2000). Aromatik yapılarının kompleks oluşu ve azo bağlar arasındaki elektron eksikliği, azo boyalarını stabil yapar ve biyolojik olarak bozunmaya karşı dirençli kılar (Liu vd., 2017). Azo bağının ($-N=N-$) indirgenme ile bölünmesi, boyanın renginin bozulması için yeterlidir ancak boyanın aromatik yapılarının parçalanmaması, Denklem 1.1'de gösterilen yüksek derecede toksik aromatik aminlerin oluşmasına ve toksik seviyelerde birikmelere neden olur (Pandi vd., 2018; Vikrant vd., 2018).



R ve R' boya moleküllerindeki aromatik yapıdır.

1.2.3.2 Nitro ve nitrozo boyar maddeler

Bu gruptaki boyar maddelerin kimyasal yapılarında nitro ve nitrozo grupları ile $-OH$, $-NR_2$ gibi elektron donörü gruplar bulunur. Nitrozo boyar maddelerinin kromofor yapısı $-N=O$ grubu veya bazen $=N-OH$ şeklinde olabilir. HNO_2 ile fenol veya naftollerin reaksiyona girmesi sonucunda nitrozo yapılar oluşur (Chetwal, 2009). Nitro boyar maddelerin kromofor yapısı ise $-NO_2$ grubudur. Çoğunlukla asidik boyar maddeler olan nitro boyar maddeler, sarımsı bir renk verirler. Nitro boyar maddelerin ışık direncinin düşük olması önemli bir dezavantajdır (Şide, 2013).

1.2.3.3 Polimetin boyar maddeler

Polimetin boyar maddeler anyonik, katyonik veya nötral bir yapıya sahiptirler ve geniş bir grup oluştururlar. Yapısal farklılıkları ve optik özellikleri çok çeşitlilik gösterir. Düşük ışık hasıllıkları, tekstil endüstrisinde kullanımını sınırlamaktadır (Başer ve İnancı, 1990). Fotoğrafçılıkta tekstil ürünlerine göre daha yaygın kullanılmaktadır (Şide, 2013).

1.2.3.4 Arilmetin boyar maddeler

Arilmetin boyar maddelerin kimyasal formülleri genel olarak $Ar-X=Ar$ şeklinde ifade edilir. Formüldeki X, $-CH=$ şeklinde diarilkarbonyum bileşiklerin bulunduğu grubu veya $-N=$ grubunu temsil eder ve X'in $-C(Ar)=$ şeklinde olduğu bileşikler triarilkarbonyum olarak adlandırılmaktadır (Başer ve İnancıcı, 1990).

1.2.3.5 Aza [18] annulen boyar maddeler

Aza [18] annulen boyar maddeler, 18π elektronu içeren, konjuge çift bağlar ve siklik bir yapıya sahiptir. Hemoglobin, klorofil ve ftalosiyanınlar bu gruptaki boyar maddelerdendir (Şide, 2013).

1.2.3.6 Karbonil boyar maddeler

Kimyasal yapılarında konjuge çift bağlar ve çift bağlara konjuge olmuş minimum iki karbonil grubu içeren boyar maddelerdir. Yapısal olarak, hafif sarı renkli antrakinin boyar maddeler ve tamamı mavi renkli doğal indigo boyar maddesinden türetilmiş indigo boyar maddeler olarak gruplandırılırlar (Şide, 2013).

1.2.3.7 Antrakinin boyar maddeler

Antrakinin boyalar, azo boyalardan sonra en çok kullanılan boya gruplarından ve neredeyse tüm görünür spektrumda geniş bir renk çeşitliliğine sahiptirler. Pamuklu ve selüloz elyafların, hidrofobik ve sentetik malzemelerin renklendirilmesi amacıyla çeşitli boyama endüstrilerinde kullanılırlar (Novotný vd., 2006). Antrakinin boyaların en çok kullanılan renkleri mor, mavi ve yeşil tonlarıdır ve azo boyalara göre ışık haslıkları daha yüksektir (Christie, 2001; Osma vd., 2010).

Antrakinin yapısı, birçok dispers ve vat boyaların kromofor yapısını oluşturur. Elektron donörü veya elektron alıcı grupları ile yapılarında bulunan karboksil veya sülfonik gruplarının çeşidi, kullanılan farklı arıtım tekniklerinde boyaların giderim derecesini önemli ölçüde etkiler (Hao vd., 2000).

Genel olarak boyar maddelerin sınıf, uygulama bilgileri ve kimyasal türleri Çizelge 1.2'de verilmiştir.

Çizelge 1.2. Boyar maddelerin sınıfı, uygulama bilgileri ve kimyasal türleri (Husain, 2006; Sahu ve Singh, 2019).

Boya sınıfı	Ana uygulamaları	Genel bilgiler	Kimyasal türleri
Reaktif	Tüm selülozik ürünler için kullanılır (örme kumaş), pamuk, yün, ipek ve naylon	Kolay uygulama; ortalama fiyat, iyi haslık, anyonik bileşikler, suda çözünürlük yüksek	Azo, antrakinon, formazan, oksazin ve bazik
Dispers	Polyester, asetat, naylon, poliamid, akrilik ve plastikler	Uygulamada yetenek gerektirir (taşıyıcı veya yüksek sıcaklık), iyi haslık, suda çözünürlüğü sınırlı	Azo, antrakinon, nitro, stiril ve benzodifuranon
Asit	Yün, ipek, kâğıt, mürekkepler, naylon ve deri	Kolay uygulama, zayıf haslık, anyonik bileşikler, suda çözünürlük yüksek	Azo (önceden metalize edilmiş dâhil), nitro ve nitrozo, ksantan, trifenilmetan, azin ve antrakinon
Bazik	Akrilik, yün, polyester, deri, kâğıt, poliakrilonitril modifiye naylon ve mürekkepler	Düzgün yayılmayı sağlamak ve elde olumsuz etki vermesini önlemek için dikkatli uygulama gerektirir, katyonik, suda çözünürlük yüksek	Siyanin, ksantan, hemisiyanin, diazahemisiyanin, triarilmetan, azin, akridin, oksazin, azo ve antrakinon
Vat	Pamuk, yün ve suni ipek	Uygulaması zor, pahalı, indigo ve sülfürlü vat türleri hariç iyi haslık, suda çözünmez	Antrakinon (polisiklik kinonlar dâhil) ve indigolar
Kükürt	Koyu renk tonlarda ağır selüloz ürünleri, pamuk ve suni ipek	Uygulaması zor, ucuz, zayıf haslık, suda çözünmez	Belirsiz yapılar
Mordan	Yün, deri ve anodize alüminyum	Boyayı elyafa bağlamak için mordan malzeme (alüminyum, demir, krom oksitler vb.) ile ön işlem gerektirir, iyi haslık	Azo ve antrakinon

RM19, en yaygın olarak kullanılan antrakinon boyalardan biridir. Yapısal olarak ligninolitik peroksidadların substratları olan bazı polisiklik aromatik hidrokarbonlara benzer (Christian vd., 2005; Deveci vd., 2004).

Reaktif Mavi 19 (RM19), endüstriler için önemli bir antrakinon boyadır. RM19, polimerik boyaların üretiminde sıklıkla başlangıç maddesi olarak kullanılır. Bir antrasen türevi olan RM19 genellikle toksik ve dirençli organo kirleticilerin önemli bir sınıfını temsil eder (Osma vd., 2010; Sathishkumar vd., 2012; Soares vd., 2001).

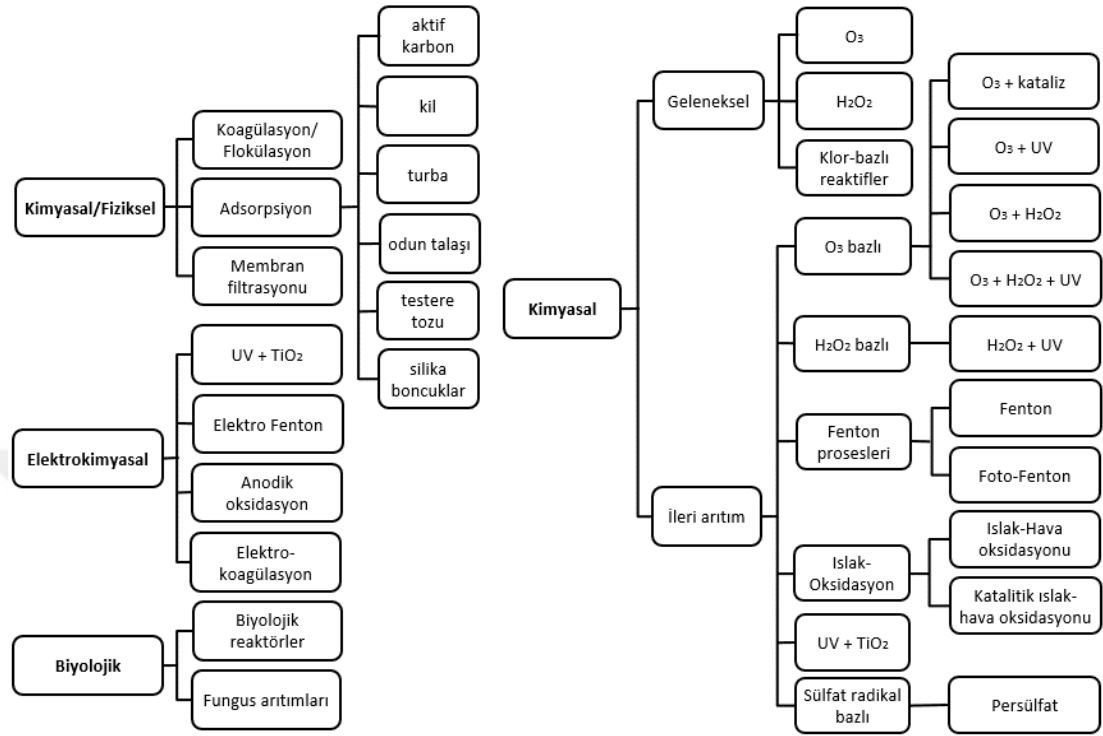
1.3 Atıksulardan Boya Giderim Yöntemleri

Boyama içeren endüstrilerde boyaların yaygın olarak kullanılması, karmaşık boya karışımları içerebilecek renkli atıksuların artmasına neden olmaktadır. Gıda, tekstil, kâğıt, tabaklama, kozmetik, plastik ve biyomedikal endüstrilerinde kullanılan boyaların yaklaşık %10 ile 15'inin boyama işlemleri sırasında atıksulara karıştığı öngörülmektedir. Atıksu arıtma tesislerinde birincil ve ikincil arıtma işlemleri sırasında boyaların aromatik yapılardan oluşan içeriklerinin parçalanmaya karşı direnç göstermesi düşük oranda giderim ile sonuçlanmaktadır (Vikrant vd., 2018).

Su ortamlarındaki fazla miktarda boya, ekoloji ve su kaynaklarının bozulmasına karşı çok çeşitli etkilere neden olabilir (Vikrant vd., 2018). Boya atıksularının içeriğinde bulunan kanserojen ve mutajenik maddeler, toprak ve su kaynaklarının kirlenmesine neden olarak çevre kirliliğine yol açar, yaşayan canlılar için risk oluşturur. Boya içeren atıksuların ekosisteme serbest bırakılması, su ortamında estetik olmayan kirliliğe, ötrofikasyona ve sucul ortamda bozulmalara neden olur (Moura vd., 2017). Bu nedenle boya atıksularının doğaya salınmadan önce etkilerinin azaltılması gerekir.

Araştırmacılar, atıksulardan boya giderimi için enerji kullanımını azaltan, düşük maliyetli, çevreye zarar vermeyen ve yüksek verimli yeni metotlar ve malzemeler geliştirmek için çalışmaktadırlar. Günümüzde atıksulardan organik kirleticilerin arıtımı için biyolojik arıtma, filtrasyon, membran filtrasyon, ters ozmoz, adsorpsiyon, kimyasal oksidasyon, elektrokimyasal oksidasyon, iyon değişimi, çökeltme, koagülasyon/flokülasyon gibi çeşitli biyolojik, fiziksel, kimyasal yöntemler ve bunların kombinasyonları kullanılmaktadır (Amin vd., 2008; Pan vd., 2017; Silva vd.,

2016). Şekil 1.2’de atıksulardan boya gideriminde kullanılan yöntemler gösterilmiştir (Collivignarelli vd., 2019).



Şekil 1.2. Atıksulardan boya giderim yöntemleri (Collivignarelli vd., 2019).

1.3.1 Biyolojik yöntemler

Biyolojik yöntemler, atıksu arıtımında yaygın kullanılan yöntemlerden birisidir. Düşük maliyetli, çevre dostu ve uygulama açısından mevcut tesislere uygun olması, arıtım sonrası zararlı çamur oluşturmaması ve yüksek verimlilik biyolojik yöntemleri cazip kılmaktadır. Biyolojik arıtım için fungi türleri, bakteriler, mikroplar, enzimler, alg, maya ve bunların bakteri/fungi, bakteri/alg, bakteri/fungi/maya gibi çeşitli kombinasyonları kullanılmaktadır (Du vd., 2015; Samir Ali vd., 2019; Wu vd., 2012).

Geleneksel biyolojik arıtım tesislerinde boya giderimi, boyaların aktif çamur içinde adsorbe edilmesine dayanır. Arıtım için kullanılan biyolojik ajanlar, boyaların biyolojik olarak bozunmasını sağlayarak daha zararsız maddelere dönüştürmeye çalışırlar. Ancak boyalar, yüksek stabilitesi nedeniyle tamamen parçalanarak bozunmazlar (Silva vd., 2013). Bu nedenle kültürler üzerinde dirençli boyaları parçalayabilen ve değişken çevre koşullarına uyum sağlayabilen mikroorganizmalar,

enzimler veya bunların kombinasyonları geliştirilmelidir (Nozaki vd., 2008; Samir Ali vd., 2019; Willmott vd., 1998).

Boyaların aromatik yapıları, biyolojik parçalanmaya karşı direnç gösterirler. Bu nedenle biyolojik prosesler, yüksek fotostabiliteye sahip boyaların rengini gidermek için yeterince etkili değildirler (Amin vd., 2008). Biyolojik arıtmıla organik maddelerin büyük çoğunluğu başarılı bir şekilde giderilirken, östrojenik/anti-östrojenik kimyasallar gibi bazı eser organik maddeler biyolojik olarak tamamen parçalanamazlar (Liu vd., 2016). Fotostabilitesi yüksek boyaların biyolojik olarak bozunmasını arttırmak için önışlemler kullanılır veya diğer arıtma yöntemleri ile biyolojik arıtma birlikte uygulanır. Örneğin, yapısında azo bağlar içeren azo boyaların elektron eksikliği nedeniyle doğrudan biyolojik olarak oksitlenmeleri zordur. Bozunma işlemini kolaylaştırmak için, önce anaerobik koşullarda aminlere indirgenirler ve daha sonra aerobik koşullarda oksitlenir ve indirgenirler. Biyo-azaltma (biyo-renksizleştirme) olarak bilinen bu işlem, azo boyaların biyolojik bozunması için temel önışlemdir (Liu vd., 2017).

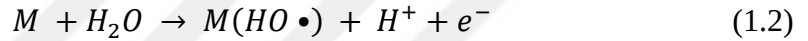
Ayrıca, bazı boyaların biyolojik olarak bozunmaları sonucunda oluşan aminler gibi ara ürünler, aerobik ortamlarda parçalanamazlar ve boyaların kendilerinden daha toksiktirler (Meriç vd., 2004; Salas-Veizaga vd., 2013). Bu durumda oluşan ara ürünlerin de tamamen zararsız ürünlere dönüştürülmesi için ilave işlemler gerekebilir (Pan vd., 2017). Anaerobik-aerobik biyolojik işlemler için geniş bir alana ihtiyaç duyulur ve tasarım ve işletmede daha az esneklik payı vardır, günlük değişimlere karşı daha hassastır. Bunun yanında biyolojik arıtım için kullanılan bazı kimyasalların toksisitesi, biyolojik arıtımın diğer bir dezavantajıdır. Ayrıca biyolojik arıtım, birçok organik molekülü parçalayabilirken, kompleks kimyasal yapı ve sentetik organik kökenli dirençli organik maddelerin parçalanmasında etkisiz kalmaktadır (Sahu ve Singh, 2019).

1.3.2 Elektro-kimyasal yöntemler

Elektrokimyasal yöntemler, kâğıt fabrikası, tekstil, tabakhane ve boya atıkları dâhil olmak üzere endüstriyel atıksu arıtımında kullanılmaktadır (Hao vd., 2000). Bu prosesler, farklı boya bileşiklerinin platin, elmas, metal alaşımı ve bor katkılı elmas gibi farklı elektrot malzemeler kullanılarak parçalanması için uygulanan bir arıtım

işlemidir (Rajkumar vd., 2007; Siddique vd., 2011). Araştırmacılar, elektrokimyasal prosesleri iyileştirmek için boyalar, aromatik bileşikler, klorlu hidrokarbonlar, böcek ilaçları gibi çeşitli kirleticiler içeren atıksuların arıtılmasında ultrases ile elektrokimyasal yöntemleri birlikte denemişlerdir (Siddique vd., 2011). Birçok araştırmacı, boyanın parçalanması sırasında renk ve KOİ giderimi üzerine bilgi sağlamıştır ancak parçalanma mekanizması veya ara bileşik oluşumu hakkında daha fazla bilgi sağlanabilmesi için çalışmalar devam etmektedir (Rajkumar vd., 2007).

Elektrokimyasal prosesin gerçekleştiği aşağıdaki reaksiyonda, su moleküllerinin oksidasyonu ile birlikte hidroksil radikalleri de üretilir. Su moleküllerinin oksidasyonu ile üretilen HO• radikalleri, organiklerin oksidasyonunda kullanılır (Siddique vd., 2011).



Elektrokimyasal tekniklerin temelinde, elektrotlara bir elektrik akımı yüklenerek farklı kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi yer alır (Hao vd., 2000). Elektrokimyasal proseslerde anotta metal katyonları üretilirken, katotta OH⁻ ve HO• radikalleri ile birlikte H₂ atomları da üretilir. Kolloidlerin elektrik yükünü destabile eden metal iyonları, çözelti içerisinde bir araya toplanarak flok oluştururlar ve daha sonra çökeltme veya yüzdürme yöntemiyle sıvı kütlesinden ayrılırlar. Halihazırda bu yöntemlerle ilgili çalışmalar devam etmektedir ve atıksulardaki rengin giderilmesiyle ilgili deneylerin sayısı azdır (Collivignarelli vd., 2019). Ayrıca, nispeten yüksek debiler boya gideriminin doğrudan azalmasına neden olur ve kullanılan elektrik maliyetinin kimyasal fiyatlarıyla karşılaştırılması gerekir (Robinson vd., 2001).

Azo boyalar ve yüksek konsantrasyonda organik içeren atıksuların arıtımı için farklı biyo-elektrokimyasal sistemler (BESs) önerilmiştir. BESs ile arıtımda, katotda azo bağlar indirgenerek kırılırken, anotta organikler mikrobiyal oksidasyona uğrarlar ve katotta gerçekleşen indirgenme için elektron sağlarlar. Geleneksel elektrokimyasal ve anaerobik biyolojik proseslere göre enerji tüketimi ve elektron donörü ihtiyacı önemli derecede azdır. Ancak, geleneksel anaerobik biyolojik proseslerde olduğu gibi BESs kullanımının da dezavantajı toksik yan ürünlerin tamamen parçalanamamasıdır (Pan vd., 2017).

1.3.3 Kimyasal-fiziksel yöntemler

Boyaların dirençli aromatik yapıları nedeniyle biyolojik olarak bozunmaları zordur. Bu nedenle biyolojik arıtım yöntemleri atıksulardan boya gideriminde yetersiz kalmaktadır. Boya kirliliğinin çevreye etkilerini azaltmak ve su ortamlarında yaşam koşullarını iyileştirmek için çeşitli farklı kimyasal-fiziksel arıtma yöntemleri tasarlanmış ve kullanılmıştır (Vikrant vd., 2018). Kimyasal, fiziksel veya kimyasal-fiziksel proseslerle boyaların bozunması, biyolojik yöntemlere göre daha iyidir. Bu yüzden genellikle kimyasal-fiziksel yöntemler boya atıksularının arıtılmasında kullanılırlar. Flotasyon, elektro-flotasyon, Fe(II)/Ca(OH)₂ ile flokülasyon, membran filtrasyonu, adsorpsiyon, elektro-kinetik pıhtılaşma, elektro-kimyasal parçalama, çökeltme, iyon değişimi, ışınlama, ozonlama, ileri oksidasyon prosesleri (İOP) gibi çeşitli fiziksel-kimyasal yöntemler atıksulardan boya giderimi için uygulanmaktadır (Alver ve Metin, 2012; Fu ve Viraraghavan, 2001; Pan vd., 2017).

Boya içeren atıksuların pH, sıcaklık, kimyasal madde konsantrasyonu gibi karakteristik özellikleri ve boyaların dirençli kimyasal yapıları arıtım için kullanılacak teknolojileri sınırlamaktadır. Bu nedenle, genellikle tek bir yöntemin çok çeşitli boya atıksularının arıtımında uygulanması renk gideriminde yetersiz kalmaktadır ve ekonomik açıdan maliyeti yüksektir. Ayrıca tek bir yöntemin boya çeşitliliğine göre adaptasyonu zor olmaktadır (Banat vd., 1996; Fu ve Viraraghavan, 2001).

1.3.3.1 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, nispeten düşük girdisi, yüksek verim oranı, basit ve uygulama kolaylığı açısından atıksuların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan kimyasal-fiziksel bir yöntemdir (Liu vd., 2017). Sıvı veya gaz haldeki adsorbe edilecek moleküllerin veya iyonların bir katı (adsorban) yüzeyinde konsantre olduğu yüzey olgusuna adsorpsiyon denir (Ahmad vd., 2015). Adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorbanın gözenek yapısı ve kimyasal yüzey grupları önemli etkenlerdir. Boyalar ve adsorban arasındaki etkileşim, adsorbanın kapasitesini arttırabilir veya inhibe edebilir ve çözeltilerden alınacak türlerin çeşidini ve miktarını sınırlayabilir (Janaki vd., 2012; Silva vd., 2016). Aktif karbonlar, organik ve inorganik kirleticiler için en yaygın kullanılan adsorban malzemedir. İçme suyu, endüstriyel atıksular ve atmosferik hava arıtımı gibi çeşitli alanlarda geniş uygulamaları vardır (Silva vd., 2016).

Adsorpsiyon işleminde boya molekülleri, adsorban yüzeyine hidrojen bağları, elektrostatik etkileşim, Van der Waals kuvvetleri, hidrofobik etkileşim, koordinasyon değişimi, dipol bağ kuvvetleri gibi çeşitli kuvvetler sayesinde tutunur (Kumar vd., 2014).

Aktif karbon üzerinde adsorpsiyon ile renk giderimi etkili bir yöntem olmasına rağmen, kullanılan adsorbanın çok pahalı olması nedeniyle ekonomik açıdan maliyeti yüksek bir teknolojidir. Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan adsorban maliyetini düşürmek için daha düşük maliyetli aktif karbon kaynağı olarak muz özü, Hindistan cevizi ağacı talaşı, Hindistan cevizi kabuğu, mısır koçanı, mısır tanesi, kanola kabuğu (Sathishkumar vd., 2012), turba, bentonit, çelik tesisi cürufu, uçucu kül, Çin kili, odun talaşı, silika gibi yüksek karbon içerikli organik maddeler kullanılarak çalışmalar yapılmıştır (Fu ve Viraraghavan, 2001). Ancak, kullanılan düşük maliyetli adsorbanlar genellikle düşük adsorpsiyon kapasitelerine sahiptirler ve büyük miktarlarda adsorban gerektirmektedirler. Bu yüzden yeni, ekonomik, kolay elde edilebilir ve arıtımda yüksek verimlilik sağlayan adsorbanların geliştirilmesi gerekmektedir (Kumar vd., 2014).

Adsorpsiyon ile boya atıksularından renk giderimi genelde etkili bir prosestir, ancak vat ve dispers boyalar gibi bazı spesifik çeşitlerin gideriminde etkisiz kalır (Ahmad vd., 2015). Ayrıca adsorpsiyon ile yapılan boya giderim çalışmaları, boya moleküllerinin parçalanmasına ve tam mineralizasyona ulaşmadığından cazip bir uygulama değildir.

1.3.3.2 Koagülasyon/flokülasyon

Koagülasyon/flokülasyon yöntemi, renk giderimi dâhil arıtım işlemlerinde en çok kullanılan teknolojilerden biridir (Chen vd., 2010; Verma vd., 2012). Prosesin temelini, su içerisinde dağılmış katı parçacıkların yüzey yüklerini azaltarak kararsızlaştırılması ve daha büyük parçacıklar oluşturmak için bunların bir araya getirilmesi oluşturur (Ahmad vd., 2015). Kayda değer miktarda çamur oluşmasına rağmen, halen gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde kullanılmaktadır. Atıksulardan renk giderim mekanizmaları henüz tam olarak bilinmese de koagülasyon/flokülasyon yöntemi ile bazı durumlarda renk giderimleri çok verimli olurken, bazı durumlarda ise tamamen başarısız olmuştur (Verma vd., 2012).

Yüksek moleköl ağırlıklı yüzey aktif maddeler ve boyalar, sırasıyla koagölasyon/flokölasyon işlemlerinin ardından öökeltme, yüzdürme ve süzme işlemleriyle başarılı bir şekilde giderilebilir. Koagölasyon ve flokülasyon gibi geleneksel arıtım prosesleriyle atıksulardan renk gideriminin başlıca avantajı, giderimin boya moleküllerinin kısmi bozunma ile potansiyel olarak daha zararlı ve toksik aromatlara dönüşmesiyle değil, boya moleküllerinin boya banyosu atıksularından uzaklaştırılması ile olmasıdır (Golob vd., 2005; Huang vd., 2014). Çoğu durumda koagölasyon prosesleri, aktif boya, kükürt boya, indirgeyici boya gibi suda çözünen boyalar içeren atıksulardan renk gideriminde etkilidir. Ancak bu işlemler için yüksek miktarlarda kimyasal dozajlanmaktadır ve üretilen yüksek miktarda çamur bertaraf edilmelidir. Çamur tasfiye maliyeti, geleneksel kimyasal arıtım işlemleri için nispeten yüksek işletme maliyetleri ile sonuçlanmaktadır (Gao vd., 2007).

Son yıllarda organik, inorganik ve inorganik-organik türlerde çeşitli koagölantlar geliştirilmiştir. Poli-alüminyum klorür (PAC) ve poliferrik klorür (PFC) gibi Al(III) ve Fe(III) bazlı koagölantlar, atıksu arıtımında kullanılan iki ana inorganik koagölantlardır. Ancak koagölasyon işlemleri için yüksek miktarlarda metal içerikli koagölant kullanımına ihtiyaç duyulduğundan, büyük miktarlarda çamur oluşumu olur. Katyonik bir polimer koagölant olan epiklorohidrin-dimetilamin (EPI-DMA), yapılan çalışmalarda gerçek boya atıksuyundan renk ve KOİ gideriminde verimli sonuçlar vermiştir. Ancak, yüksek maliyetli olmasından dolayı atıksu arıtımındaki uygulamaları sınırlıdır (Chen vd., 2010).

Koagölasyon/flokölasyon proseslerinin boya giderim mekanizmasının tam olarak açıklanamaması, spesifik kirleticiler için spesifik koagölant ihtiyacı ve koagölant maliyetleri, yüksek miktarlarda kimyasal ihtiyacı ve yüksek miktarlarda bertaraf edilmesi gereken çamur oluşması, bu tekniğin kullanılmasını kısıtlayan başlıca dezavantajlardır (Chen vd., 2010; Gao vd., 2007; Golob vd., 2005). Koagölasyon/flokölasyon prosesleri, az miktarlarda atıksuyun arıtımı için etkilidir, büyük hacimli sularda çalışması zordur. Ayrıca, koagölasyon/flokölasyon işlemlerini takip eden diğer kimyasal-fiziksel proseslere de ihtiyaç duyulabilmektedir (Golob vd., 2005).

1.3.3.3 Membran filtrasyonu

Membran bioreaktör (MBR) teknolojisi, diğer geleneksel arıtma teknolojilerine göre evsel atıkların ve mikro kirlleticiler dâhil geniş bir endüstriyel atıksu çeşitliliğinin işlenmesi ve arıtımında iyi bir performans göstermektedir (Rondon vd., 2015). Membran prosesleri, içme suyu arıtma, su yumuşatma, belediye ve endüstriyel atıksu ıslahı, kimya ve ilaç endüstrisinde ayırma ve konsantre işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Yu vd., 2012). Ayırma işlemi, zarın iki tarafındaki (geçiş ve besleme) kısmi basınç farkı ile yönetilir. Boya moleküllerinin geçirgenliği membran boyunca yüksek basınçta ilerler.

Boya ve boyama endüstrilerinde en çok kullanılan filtrasyon yöntemleri, mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters ozmozdur (TO). Mikrofiltrasyon prosesinde, boyama için kullanılan yardımcı kimyasallar atıksu içerisinde kalırken, kükürt, vat ve azoik boyalar gibi koloidal boyalar atıksudan ayrılır. Ultrafiltrasyon yöntemi, durulama banyolarından makromoleküllerin ayrıştırılmasında ve boyutlandırma ajanının (polivinil alkol) geri kazanımında etkilidir. Ters ozmoz, tekstil atıksularının arıtılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır ve yüksek kalitede nüfüz özelliğiyle iyonik türlerin %95'ten fazlasını ayırabilir (Amini vd., 2011).

Membran filtrasyon teknolojisinde ters ozmoz ve nanofiltrasyon kullanarak düşük molekül ağırlıklı çözeltilerin giderimi mümkündür. Ancak, bu prosesler yoğun enerji gerektirir, seçici giderim sağlamaz ve ekonomik değildirler (Mondal vd., 2012). Ultrafiltrasyon gibi membran filtrasyon proseslerinin yaygın olarak kullanılmasını engelleyen nedenlerden biri de membran tıkanmasıdır. Membran yüzeyindeki organik bileşiklerin adsorpsiyonu nedeniyle filtre edilen miktarda düşüş olur (Ngang vd., 2012). Ayrıca, membran yapılarının hidrofobik oluşu, uygulama alanlarını kısıtlamaktadır (Amini vd., 2011).

Kurulumu ve işletmesinin kolay olması, düşük bakım gereklilikleri ve diğer geleneksel yöntemlere göre çevreye daha az etkisi, membran teknolojilerinin bilinen başlıca avantajlarıdır (Vikrant vd., 2017). Ümit vadeden avantajlara rağmen, büyük sermaye yatırımı, membran zarlarının tıkanması, arıtılacak suyun içeriğine göre farklı ön arıtmalara ihtiyaç duyulması ve konsantre tortunun atılması gibi bazı eksiklikler, membran reaktörlerin ticarileşmesini ve boya giderim çalışmalarında kullanımını

sınırlamaktadır (Rondon vd., 2015; Verma vd., 2012; Vikrant vd., 2018). Ayrıca membranların yüksek basınç altındaki kararsızlıkları ve yüksek miktarlarda boyaları etkili şekilde arıtamamaları, kullanımlarını kısıtlayan diğer etkenlerdir (Ahmad vd., 2015).

1.3.3.4 Kimyasal çöktürme

Kimyasal çöktürme, atıksu içindeki organik ve inorganik kirleticilerle sülfidler, hidroksitler ve karbonatlar gibi kimyasalların reaksiyona girerek çözünmeyen çökeltiler oluşturduğu nispeten basit bir arıtma yöntemidir. Kimyasallar atıksuya eklenir ve çözünmüş boya molekülleri ile reaksiyona girerek çözünmeyen çökeltiler oluştururlar. Atıksu boşaltılarak çökelti ile su ayrıştırılır ve uzaklaştırılır. Boya giderimi için en yaygın çöktürme yöntemi, hidroksit çökeltilmedir (Ahmad vd., 2015).

Kimyasal çöktürme, yüksek adsorpsiyon kabiliyeti ve daha kısa adsorpsiyon denge süresine sahiptir. Metalik iyonlar çökeltilindiğinde, hidroksitler oluşur ve kirletici maddeleri birleştirip adsorbe ederler. Metal hidroksitler üzerinde çöktürme/adsorpsiyon yöntemiyle boyalar gibi organik maddeler atıksulardan uzaklaştırılabilir (Zhang vd., 2011).

Kimyasal çöktürme yönteminde, çökeltililecek maddenin türüne göre çöktürücü kimyasal kullanılması gerekir. Atıksu içerisinde bulunan diğer maddelerin çöktürücü kimyasal ile olan etkileşimi, daha fazla kimyasal kullanılmasına ve daha fazla çamur oluşmasına neden olur. Bouyakoub vd., (2011) azo boya pigmenti Levafiks Parlak Mavi EBRA içeren sentetik tekstil atıksuyunu, magnezyum klorit ve mangan klorit kullanarak kimyasal çöktürme yöntemiyle arıtma çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmalarda, atıksu içerisinde bulunan boyama yardımcı malzemelerinin kullanılan kimyasal miktarını önemli ölçüde arttırdığını görmüşlerdir (Bouyakoub vd., 2011). Kimyasal çöktürme, organik boyaların atıksulardan uzaklaştırılmasında etkili bir yöntem olmasına rağmen, büyük miktarlarda çamur oluşumu, yüksek kimyasal kullanımı ve kimyasal maliyetleri bu prosesin endüstriyel ölçekte kullanılmasını kısıtlamaktadır (Ahmad vd., 2015).

1.3.3.5 İyon değişimi

İyon değişimi, basit veya kromatografik ayırmalar ve kataliz dâhil birçok kimyasal işlemden kullanılır. İyon değiştirme işlemleri, hidrometalurji ve metal geri kazanımlarında, şeker imalatında, eczacılıkta ve tıpta, biyokimya ve biyoteknolojide, tarım ve gıda işletmelerinde kullanılır. En iyi bilinen uygulamaları, topraklardaki iyon değişim olayları ve suyun arıtılması için kullanılan iyon değişim prosesleridir (Greluk ve Hubicki, 2013b).

İyon değişimi ile arıtım yöntemlerinin temelinde adsorpsiyon işlemi yer alır. Adsorban olarak aktif karbon, zeolitler ve sentetik reçineler kullanılarak çeşitli endüstriyel uygulamalarda ayrıştırma ve saflaştırma amaçlı adsorpsiyon işlemi uygulanmaktadır. Çeşitli adsorbanlar için kontamine edici maddelerin arıtımında etkili giderim performansı raporlanmasına rağmen, yüksek direnç nedeniyle kolon tarafından sıvı akışı büyük ölçüde sınırlandırılır. Ayrıca adsorban maddenin kirlenme sorunları işletme maliyetini arttırır (Shuang vd., 2012). Adsorbanların daha etkili kullanımı için pozitif veya negatif yüklenmesi ile iyon değişimine olanak sağlanır.

İyon değiştirme prosesleri, pozitif veya negatif yüklü boyalar ve iyon değiştirme reçineleri üzerindeki fonksiyonel gruplar arasındaki güçlü etkileşimler sayesinde boyaları sulu çözeltilerden uzaklaştıran etkili bir yöntemdir. Çözünen madde ve reçine arasında güçlü bağlar oluşturmak için iyon değişimi olur. Farklı yüzey yüklerine sahip çözünen maddeler için, anyon değiştiriciler veya katyon değiştiriciler olarak farklı reçineler kullanılır (Ahmad vd., 2015). Özellikle, ortalama 150 nm gözenek çapına sahip makro gözenekli anyon değiştiricilere, anyonik boya giderim proseslerinde ilgi artmaktadır. Makro gözenekli özellik, büyük, yüksek molekül ağırlıklı boya türlerinin emilimi ve daha sonra salınması için daha kolay bir difüzyon yolu sağlar (Greluk ve Hubicki, 2013b).

İyon değiştiricilerin adsorpsiyon kapasiteleri, çeşitli fonksiyonel grupların polimer ağına veya polimer omurgasına aşılanması ile iyileştirilebilir. Çeşitli fonksiyonel grupların eklenmesiyle iyon değiştiricilerin yüzey polaritesi ve hidrofilik özelliği artar. Böylece polar maddelerin adsorpsiyonunu ve hedef kirletici için adsorpsiyon seçiciliğini arttırır (Constantin vd., 2013).

Pozitif yüklü grupların bulunduğu adsorbanlarla reaktif boyaların anyon değişim metoduyla verimli bir şekilde giderildiği raporlanmıştır. Kuaterner amonyumlu anyon değiştirme reçinelerinin ticari olarak elde edilebilir olmaları ve boya gideriminde uygulamalarının raporlanmasına rağmen, çoğu gerçek ölçekli uygulamalarda kullanılmamıştır (Shuang vd., 2012).

İyon değiştiriciler ile boya giderimi için, arıtım yapılacak boyanın suda çözünür ve iyonlarına ayrışabilir olması gerekmektedir. İyon değiştiriciler, dispers boyalar gibi iyonik olmayan boyaların arıtımı için uygun bir arıtım metodu değildir (Vikrant vd., 2018). Ayrıca kullanılan reçine tipi ve boya çeşidi, boya giderim oranında önemli etkiye sahiptir. İyon değiştiricilerle boya giderim oranı, büyük oranda reçinelerin fonksiyonel gruplarının çeşitliliğine bağlıdır (Greluk ve Hubicki, 2013a; Wawrzkievicz, 2011). Boyanın kimyasal yapısına göre farklı reçine tiplerinin kullanılması gerekir. Wawrzkievicz (2011) yaptığı çalışmalarda boya çözeltisinde bulunan katyonik yüzey aktif maddenin, anyon değiştirme kapasitelerinin düşmesine neden olduğunu raporlamıştır. Ayrıca reçine üzerine adsorbe edilen boyanın, metanol içerisinde %40 oranında geri kazanılabildiğini, reçinenin tamamen temizlenemediğini belirtmiştir (Wawrzkievicz, 2011). Yukarıda bahsedilen çeşitli kısıtlamalar, atıksulardan boya giderim çalışmaları için iyon değiştiricilerin kullanımını sınırlamaktadır.

1.3.3.6 İleri oksidasyon prosesleri (İOP)

Biyolojik, termal ve fiziko-kimyasal arıtmaları içeren geleneksel teknolojiler, sudaki kirletici maddeleri uzaklaştırmak için kullanılmıştır. Flokülasyon, çöktürme, adsorpsiyon, ekstraksiyon ve ters osmoz gibi diğer bazı yöntemler, arıtım sonrası ayrılan kirletici maddeleri atmak için tekrar işlem gerektirirler. Biyolojik yöntemler ile endüstriyel atıksulardaki kirleticilerin bir kısmı parçalanamadığından, geleneksel arıtma yöntemleri yeterli değildir. Çevre bilincinin artmasıyla daha da zorlaşan deşarj limitlerini sağlamak, refrakter organik bileşikleri ve atıksuların rengini azaltmak için geleneksel olmayan, teknolojik olarak gelişmiş arıtım sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır (Covinich vd., 2014; Kim ve Ihm, 2011).

Bir veya daha fazla elektronun bir elektron vericiden (indirgen-indirgeyici) elektronlar için daha yüksek afiniteye sahip bir elektron alıcısına (oksidan-oksitleyici) aktarılması

olayı oksidasyon olarak tanımlanır. Bu elektron transferleri hem oksidan hem de indirgeyicinin kimyasal dönüşümüne neden olur ve bazı durumlarda tek sayılı değerlilik elektronlarına sahip, radikal olarak tanımlanan kimyasal türler üretir. Oluşan radikaller, oldukça kararsız olma eğilimlerindeirler ve elektronlarından biri eşlenmemiş olduğu için çok reaktiftirler. Radikal üreten oksidasyon reaksiyonlarını, radikal oksidanlar ve diğer reaktanlar (hem organik hem de inorganik) arasında termodinamik olarak kararlı oksidasyon ürünleri oluşana kadar ilave oksidasyon reaksiyonları takip eder. Bir oksidanın kimyasal reaksiyonları başlatma kabiliyeti oksidasyon potansiyeli açısından ölçülür (Covinich vd., 2014).

İleri oksidasyon prosesleri, oksitleyici olarak hidroksil radikallerinin ($\text{HO}\cdot$) yüksek reaktivitesinden faydalanarak refrakter organik bileşikler içeren atıksuların arıtılması için ümit verici bir teknoloji olarak ortaya çıkmıştır (Kim ve Ihm, 2011). İOP'lerde, Fenton, foto-Fenton (UV/Fenton) veya Fenton-benzeri reaksiyonlar, H_2O_2 , O_3 , $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, UV + H_2O_2 , UV + O_3 , TiO_2 gibi foto-katalizler ile UV + TiO_2 , ıslak –hava oksidasyonu gibi teknolojiler kullanılır (Bakarat, 2010; Covinich vd., 2014; da Silva ve Jardim, 2006; Litter, 2005). Bu teknolojilerin temel farkları, kullanılan radikallerin kaynağıdır. Çizelge 1.3'te bazı oksidanların standart oksidasyon potansiyelleri verilmiştir (Anonim, 1998; Pera-Titus vd., 2004).

Çizelge 1.3. Bazı oksidanların standart oksidasyon potansiyelleri (Anonim, 1998; Pera-Titus vd., 2004).

Oksidan	Oksidasyon Potansiyeli (eV)
Flor (F_2)	3,03
Hidroksil radikali ($\text{OH}\cdot$)	2,80
Atomik oksijen O (1D)	2,42
Ozon (O_3)	2,07
Hidrojen peroksit (H_2O_2)	1,77
Perhidroksil radikali ($\text{HO}_2\cdot$)	1,70
Permanganat iyonu (MnO_4^-)	1,67
Hipobromöz asit (HBrO)	1,59
Klor dioksit (ClO_2)	1,50
Hipokloröz asit (HClO)	1,49
Klor (Cl_2)	1,36
Oksijen (O_2)	1,23
Brom (Br_2)	1,09

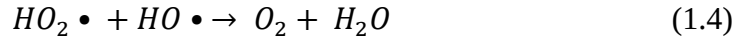
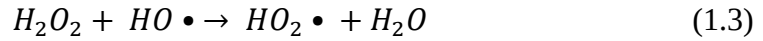
İleri oksidasyon proseslerinde amaç, hidroksil radikalleri gibi reaktivitesi çok yüksek ve seçici olmayan geçici oksitleyici türlerin üretilmesidir (Catalkaya ve Kargi, 2007).

Aktivasyon sonrası üretilen hidroksil radikalleri (2,80 eV), hidrojen peroksitten (1,77 eV) daha yüksek bir oksidasyon potansiyeline sahiptir ve bu nedenle atıksu arıtımı mümkündür. İleri oksidasyon prosesleri, dirençli atıksu yüklerini azaltmak için potansiyel alternatiflerden biridir. Bu işlemde flordan sonra en güçlü oksitleyici tür olan hidroksil radikallerinin oluşumu ve ardından reksiyonu ile arıtım yapılır (Amin vd., 2008).

Hidroksil radikalleri kimyasal olarak kararsızdır. Bu nedenle organik bileşiklerin etkili bir şekilde oksidasyonu için, hidroksil radikallerinin kimyasal, fotokimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonlar ile sürekli yerinde üretilmesi gerekir (Pera-Titus vd., 2004). HO• üretimi genellikle ozon (O₃), hidrojen peroksit (H₂O₂), UV radyasyonu, demir ve demir tuzları (Fe²⁺ ve Fe³⁺) gibi bazı oksitleyici ajanların ve ayrıca ultrason, görünür enerji, güneş enerjisi ve termal enerji gibi radyasyon kaynaklarının birleştirilmesi ile hızlandırılır (Catalkaya ve Kargi, 2007; Covinich vd., 2014). Daha ileri oksidasyon proseslerinde, radikaller gama ışınımı, mikrodalga veya elektron ışınları ile üretilir (Soon ve Hameed, 2011).

Hidrojen peroksit, endüstriyel atıkların ve içme suyunun arıtılmasında, özellikle de organik maddelerin giderilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. H₂O₂, klor, klor dioksit ve potasyum permanganattan üstün, çok yönlü bir oksidandır (Rodriguez vd., 2008). Hidrojen peroksitin oksidasyon potansiyeli 1,77 eV'tur ve ileri oksidasyon proseslerinde HO• radikallerinin üretiminde kullanılır. Hidrojen peroksit kullanıldığında, üretilen HO• radikalleri ile birçok organik kirletici arasındaki reaksiyon hızlı bir şekilde gerçekleşir. H₂O₂ reaksiyonlarında, reaksiyon sonrası kirleticilerin doğrudan mineralizasyonu sağlanmaz, ancak, HO• radikalleri ile sırayla reaksiyona girebilen organik ürünlerin oksidasyonu sağlanır (Covinich vd., 2014).

Oksidan olarak hidrojen peroksitin kullanımı, diğer ileri oksidasyon proseslerine göre uygun bir alternatif olarak görülmektedir. Hidrojen peroksit, zararlı yan ürünler oluşturmaz, toksik olmayan bir reaktanttır, oksidasyon verimliliğini artırır ve kritik reaksiyon koşullarını düşürür (Massa vd., 2008). Belirli bir H₂O₂ konsantrasyonu ve pH'ta, hidroksil radikali üretimi temel olarak kataliz konsantrasyonuna ve reaksiyon sıcaklığına bağlıdır. Hidroksil radikalleri reaksiyonda bir kez üretildiğinde, reaksiyona girmeyen H₂O₂ veya organik maddeler ile reaksiyona girebilir ve oksitlenmiş türler oluşturur.



İlk reaksiyon (Denklem 1.3), atıksu yüksek miktarda organik madde içerdiğinde tercih edilir ve yüksek seviyelerde mineralizasyona olanak sağlar, istenilen reaksiyondur. İkinci reaksiyon (Denklem 1.4), H₂O₂'nin organik madde içeriğine göre yüksek konsantrasyonlarda olduğunda ya da kataliz yüklemesinin düşük olduğu durumlarda tercih edilir. Reaksiyon, genel bozulmanın verimini etkiler ve radikal tüketici olarak davranır. Bu nedenle işletme maliyetlerinde önemli artışlara ve bileşiklerin parçalanması üzerinde engelleyici etkilere neden olur (Inchaurredo vd., 2012).

Hidrojen peroksit, çözülmüş organik bileşikler doğrudan oksitleyemez. Bu nedenle radikaller, ozon gibi başka bir oksidanın veya radikal mekanizmasının başlangıç aşaması olan hidrojen peroksitin iyonik formunun doğrudan reaksiyonu ile üretilmelidir. Ozonun hidroksil iyonu ile katalize olan reaksiyonu, radikal başlatma mekanizmasının ikinci aşaması olarak değerlendirilmeli ve hidroksil radikallerinin oluşumuna yol açmalıdır (Covinich vd., 2014). Oluşan hidroksil radikal sayısını ve reaksiyon verimini arttırmak için hidrojen peroksit (H₂O₂), ozon (O₃), UV, Fenton (Fe²⁺) gibi çeşitli oksidanlar ve katalizörler ile birlikte kullanılmaktadır.

Hidrojen peroksit ve hidroksil radikallerinin oksidasyon özellikleri, reaksiyon çözeltisinin pH'ına bağlıdır. Sulu bir çözeltide, pH 0 değerinde H₂O₂ ve HO• radikallerinin redoks potansiyelleri sırasıyla +1,77 V ve +2,80 V iken pH 14 değerinde redoks potansiyelleri H₂O₂ için +0,88 V ve HO• radikali için +2,00 V'dir. Hidrojen peroksit ve hidroksil radikallerinin asidik koşullarda oksidasyon potansiyellerinin daha yüksek olması nedeniyle, oksidasyon işlemlerinde asidik koşullar uygulanmaktadır (Lücking vd., 1998).

H₂O₂ yöntemini kullanmanın sağladığı başlıca avantajlar; oksidanın ticari olarak kolayca elde edilebilir, termal olarak stabil ve kullanım alanında kolayca depolanabilir olmasıdır. H₂O₂ suda sonsuz bir çözünürlüğe sahip olduğundan, her bir H₂O₂ molekülü başına iki HO• radikali üreten etkili bir kaynaktır. Ayrıca gazlar ile kütle transferinde problem yaşanmaz (Litter, 2005).

İOP ile arıtmalarda, aromatik halkalar, polifenoller, halojenli bileşikler, reçine asitleri, doymamış yağ asitleri, organik azotun ayrışma işleminden kaynaklanan bileşikler veya TNT gibi mutejenik bileşiklerin organik moleküllerinin çoğu ile reaksiyona girebilen hidroksil radikalının yüksek enerjisinden yararlanır. İleri oksidasyon prosesleri, halojenli hidrokarbonlar (trikloroetan, trikloretilen), aromatik bileşikler (benzen, toluen, etilbenzen, ksilen BTXE), uçucu organik bileşikler (VOC'ler), pentaklorofenol (PCP), nitrofenoller, deterjanlar ve tarım ilaçları gibi çözünmüş organik kirletici maddelerin yanı sıra siyanitler, sülfidler ve nitriller gibi inorganik kirletici maddeleri yok etme yeteneğine sahiptirler (Munter, 2001; Muruganandham, 2004; Soon ve Hameed, 2011). İleri oksidasyon prosesleri, havadaki, topraktaki ve sudaki kirleticilerin gideriminde, hatta bakteri, virüs ve diğer mikroorganizmaların dezenfeksiyon ve sterilizasyonunda kullanılabilir (Litter, 2005).

İleri oksidasyon proseslerinin en güçlü yanları, flokülasyon ve membranlar gibi diğer sistemlerde olduğu gibi kirletici maddeleri bir ortamdan diğerine transfer etmemeleri, genellikle çamur oluşumunun gerçekleşmemesi ve bazı durumlarda refrakter bileşiklerin tam mineralizasyonunun sağlanabilmesidir (Litter, 2005; Sillanpää vd., 2011). İOP'ler, dirençli bileşikler CO_2 ve H_2O gibi inorganik maddelere dönüştürerek tam mineralizasyon veya daha biyobozunur maddelere dönüştürerek kısmi mineralizasyon sağlar. Bu nedenle, bozunma işlemi üç seviye olarak tanımlanabilir: (i) Birincil bozunma, bileşikte yapısal bir değişikliğe neden olur ve biyolojik arıtma, adsorpsiyon gibi diğer arıtım prosesleriyle daha kolay arıtım sağlar. (ii) İkincil bozunma, bileşiklerin ayrıştığı ve toksisitelerinin azaltıldığı kabul edilebilir bozunmadır. (iii) Nihai bozunma, organik bileşiğin mineralizasyonunu içeren son aşamadır (Covinich vd., 2014; da Silva ve Jardim, 2006).

Atıksulardan boya giderimi için kullanılan biyolojik yöntemler, dirençli aromatik yapıları parçalamakta yetersiz kalırken, çöktürme, adsorpsiyon, flokülasyon, filtrasyon, ters ozmoz gibi geleneksel fiziksel ve kimyasal yöntemler boyayı parçalayacak mekanizmaya sahip değildir. Ayrıca, arıtım işlemi sonrasında yüksek miktarda çamur oluşması, bu yöntemlerin en önemli dezavantajlarından (Amin vd., 2008; Soon ve Hameed, 2011). Bu nedenle, boya moleküllerinin tamamen parçalanmasını sağlayan etkili bir yöntem olarak ileri oksidasyon prosesleri (İOP), geleneksel arıtım yöntemlerine güçlü bir alternatiftir (Bakarat, 2010). İOP'ler,

kirleticileri kısa reaksiyon sürelerinde zararsız maddelere dönüştürebilen güçlü sistemlerdir ve kimyasal, petrokimya, tekstil, kâğıt hamuru ve kâğıt fabrikası ve diğer endüstrilerden gelen atıksuları arıtmak için kullanılabilirler (Covinich vd., 2014).

Ozon (O₃) veya ozon/hidrojen peroksit (O₃/H₂O₂) ile ileri oksidasyon prosesleri

Ozon, ileri oksidasyon proseslerinde kullanılan 2,07 eV oksidasyon potansiyeli ile güçlü oksidanlardan biridir. Sulu fazda hızla oksijene ve radikal türlere ayrışır ve yüksek pH değerlerinde daha güçlü, seçici olmayan hidroksil radikalleri oluşturur. Genellikle, ozonlama sonrası nadiren CO₂ ve H₂O'ya tam mineralizasyon olur, çoğunlukla oksijenin ürün molekülleri içindeki birçok karbonlu bölgeye bağlandığı organik asitler, aldehitler ve ketonlar gibi kısmi oksidasyon ürünleri oluşur (Alvares vd., 2001; Chu ve Ma, 2000). Yüksek oksidasyon potansiyeli sayesinde ozon, boya kromoforlarının konjuge çift bağlarını ve ayrıca boyaların kompleks aromatik halkaları gibi diğer fonksiyonel grupları etkin bir şekilde parçalayabilir (Tehrani-Bagha vd., 2010).

Ozonlama işleminin kullanım alanlarına içme suyu dezenfeksiyonu-bakteri sterilizasyonu, koku, yosun, halometan giderimi ve organik bileşiklerin parçalanması amacıyla kâğıt üretimi, petrol işleme, tarım ilaçları üretimi, boya üretimi, tekstil boyama ve ilaç üretimi endüstrilerinin atıksu arıtmaları verilebilir (da Silva ve Jardim, 2006). Ozon ile oksidasyonda, renk ve koku gideriminin yanında dirençli kirletici bileşikler daha küçük ve daha biyolojik olarak bozunabilir moleküllere dönüştürülebilir, böylece arıtım sonrası özel atık olarak toksik kalıntı birikimi önlenir. Çözeltilerin pH değerine bağlı olarak, sulu çözeltilerde çözünen oksidan hızlı bir şekilde hedef kirleticiyle doğrudan veya HO• radikaller yoluyla reaksiyona girer. Asidik koşullarda moleküler ozon ile doğrudan oksidasyon meydana gelir. Bazik koşullarda veya UV ve/veya peroksit ile kombinasyon halinde kullanımında OH⁻ ile oluşumları katalize edilen güçlü radikaller, ozonun süperoksit (O₂⁻) ve HO₂ radikalleri gibi yüksek derecede reaktif ara bileşiklere bozunması sırasında üretilirler (Rodriguez vd., 2008; Sillanpää vd., 2011).

Renk gideriminde ozonlama prosesi kullanımının; arıtılmış atıkta kimyasal çamur kalmaması, tek bir aşamada hem renk giderimi hem de organik indirgemeyi

gerçekleştirme potansiyeline sahip olması, operasyon için daha az alan gerektirmesi ve kolayca uygulanabilmesi gibi avantajları vardır (Chu ve Ma, 2000).

Ozon, renkli atıksuların arıtımı için güçlü bir oksidandır. Atıksu akıntılarının renk gideriminde etkilidir ve atıksulardaki biyo-refrakter bileşenleri biyobozunur olanlara dönüştürebilir. Ozonun, tek başına toplam organik karbon (TOK) gideriminde etkisi az olmasına rağmen hızlı bir şekilde UV₂₅₄ absorbansını düşürür. Ozon ile birlikte çeşitli katalizlerin kullanılması, oksidasyon prosesini güçlendirir. Ultraviyole ışık ve ultrasonik ile birlikte ozon kullanımı, daha fazla hidroksil radikalleri üreterek bozunmayı arttırır (Covinich vd., 2014).

Ozonun suda çözünürlüğü düşüktür, ancak suyla bir kez temas ettiğinde yüksek oranda kararsız hale gelir ve hidroksit iyonlarının (HO⁻) mekanizmasına göre karmaşık bir dizi reaksiyon ile ayrışır (Covinich vd., 2014):

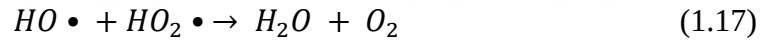
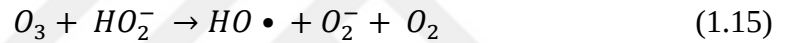
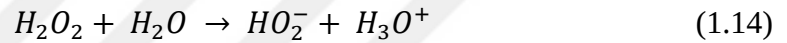
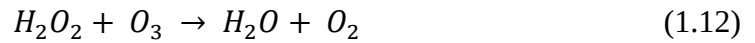


Ozonun sulu çözeltide bozunmasındaki zincirleme reaksiyonu, HO₂• radikalinin oluşumu ile sürdürülür ve bu radikal daha başka reaksiyonları başlatabilir. Ozon ayrışmasındaki en önemli tür hidroksil radikalidir (HO•). Bu nedenle ozonun sulu ortamdaki davranışına göre, ozonlamanın seçiciliği yüksek (doğrudan reaksiyon) veya düşük (dolaylı reaksiyon) olabilir (Rice ve Netzer, 1982).

Ozonlama ile oksidasyon işlemlerinde oksidan olarak sadece ozon (O₃) kullanılabileceği gibi, O₃/H₂O₂, O₃/UV gibi çeşitli oksidanlarla veya UV kaynaklarıyla

birlikte kombinasyonlar da kullanılmaktadır. O_3/H_2O_2 sistemi en pratik olanıdır çünkü sadece ozonlu suya hidrojen peroksit ilavesi gerektirir (da Silva ve Jardim, 2006).

Ozonun çeşitli kirleticileri doğrudan oksitleme kabiliyeti, hidrojen peroksit varlığında daha çok hidroksil radikali üretimine bağlı olarak daha da artmaktadır. Hidrojen peroksitin ayrışması sonucu oluşan hidroperoksit iyonu, ozon moleküllerine saldırır ve reaksiyona girerek hidroksil iyonlarını oluşturur. Ozon ve hidrojen peroksitin kombinasyonunda gerçekleşen ana reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (Pera-Titus vd., 2004):



Ozonlama işleminin verimi, pH, sıcaklık, kirletici konsantrasyonu, ozonlama dozu gibi çalışma koşullarından etkilenir. Çalışma pH değeri, ozonlama işleminde oluşan yan ürünlerin türünü etkilediğinden, ozonlama sonunda oluşan ürünleri etkileyerek arıtım işleminin verimini de etkiler. Yüksek pH değerlerinde ozonlama işlemi, ozonun kendi kendine bozunmasını artırır ve ozonun kaybolmasına neden olur, daha fazla ozon ihtiyacı gerektirir ve verimliliği düşürür. Birçok araştırmacı tarafından yapılan çalışmalarda ozonlama işlemi için optimum pH değerinin 7 veya hafif alkali koşullarda olduğu görülmüştür (Alvares vd., 2001).

Ozonun suda çözünürlüğü kısmen düşüktür, bu nedenle arıtım işlemi için atıksu içerisinde yeterli ozon konsantrasyonunun sağlanması gerekir. Ozonun atıksuya kabarcıklar şeklinde sürekli beslenmesi için gözenekli tabakalar veya gaz dağıtıcıları gibi kabarcık oluşumu sağlayan sistemlerin kullanılması gerekir. Bu sayede sıvı-gaz etki alanı artırılarak ozonun suda çözünürlüğü artırılabilir. Daha küçük hava

kabarcıklarının oluşumu ile ozonlama işleminin verimi arttırılabilir (Zhou, 2000). Ozon dozajının arttırılması, ozonun doymuş çözeltisi oluşana kadar reaksiyon verimliliğini arttırır. Bu noktadan sonra maksimum çözünürlük değerine ulaşıldığından daha fazla ozon suda çözünemez ve ozon dozajının arttırılmasının, örneğin renk giderim reaksiyonunda, arıtım verimliliği üzerinde önemli bir etkisi yoktur (Saunders vd., 1983). Diğer yandan, yüksek sıcaklıklarda ozonun suda çözünürlüğü azalır. Ozonlama için reaksiyon koşullarında optimum sıcaklık değerinin belirlenmesi gerekir.

Ozonlama işleminin verimliliğini etkileyen bir diğer faktör ise reaksiyon ortamında radikal tüketicilerin varlığıdır. Karbonatlar, bikarbonatlar ve inorganik tuzlar radikal tüketiciler olarak adlandırılırlar ve radikallerin kullanılmasında hedef kirletici madde ile rekabet içindedirler. Ortamda bulunan radikal tüketiciler arttığında, oluşan radikalleri tüketerek yeni radikallerin oluşması için daha fazla ozon kullanılmasına neden olurlar. Ozon tüketimini azaltmak için, radikal tüketicilerin oluşumunun önlenmesi veya minimum konsantrasyonlarda tutulması gerekir (Alvares vd., 2001).

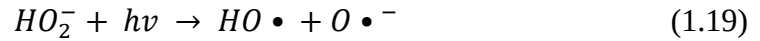
UV/H₂O₂ veya UV/O₃ ile ileri oksidasyon prosesleri

Tek başına UV radyasyonu, su dezenfeksiyonu için kullanılan popüler bir uygulama olmasına rağmen, atıkların arıtımında uygulanabilir değildir. Atıklardan organik bileşenlerin arıtımı için UV/H₂O₂, UV/O₃ ve bunların çeşitli kombinasyonları uygulanır. Morötesi ışık (UV) ile hidrojen peroksit veya ozonun kombinasyonu, hidroksil radikali üretimini önemli derecede arttırdığından bireysel uygulamalara göre daha etkilidir. Burada, serbest radikallerin üretildiği hidrojen peroksit veya ozonun ayrışması için gerekli olan enerji UV ışıklarından karşılanır (Gogate ve Pandit, 2004). Ozon ile yapılan kombinasyonlarda, ozonun gaz fazında olmasından dolayı suda çözünürlüğü ve basıncın etkisi önemlidir. Hidrojen peroksit, suda çok iyi çözünür, sıvı haldedir, bu nedenle basıncın etkisi yoktur (Chidambara Raj ve Li Quen, 2005).

UV/H₂O₂ arıtımı, hidrojen peroksitin fotolizi yoluyla HO• radikalleri oluşumuna dayanır:

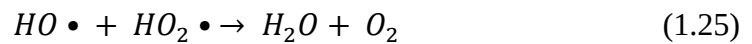
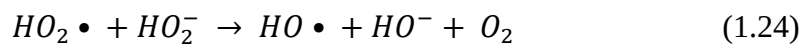
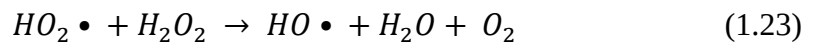
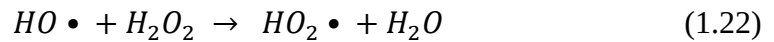


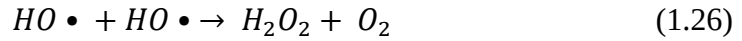
HO• radikalleri, bir fotonun adsorpsiyonu ile oluşur. 253,7 nm dalga boyunda sulu hidrojen peroksitin fotoliz hızı, ozonunkinden yaklaşık 50 kat daha düşüktür. UV/H₂O₂ prosesi, UV/O₃ prosesine kıyasla nispeten daha yüksek bir H₂O₂ dozu ve/veya UV ışınlarına daha uzun süre maruz kalma gerektirir (Covinich vd., 2014). Diğer yandan, hidrojen peroksitin fotoliz oranı pH'a bağlıdır. Alkali koşullar arttıkça, H₂O₂ fotoliz oranı yükselir, çünkü 253,7 nm'de hidrojen peroksitten daha yüksek bir molar emilim sergileyen peroksit anyonları (HO₂⁻) aşağıdaki reaksiyon ile oluşabilir (Pera-Titus vd., 2004):



UV/H₂O₂ kombinasyonu, çeşitli toksik ve dirençli organik bileşikleri daha biyobozunur hale ve daha az tehlikeli ürünlere dönüştüren HO• radikallerinin oluşumunu hızlandırır. Bu sayede organo-klorlu alifatikler, aromatikler, fenoller ve tarım ilaçları gibi endüstriyel atıkların arıtılmasını iyileştirir. Tekstil atıksularının arıtılarak geri kazanımında iyi bir arıtma yöntemidir. Yeterli reaksiyon sürelerinde atıksulardan boya renk gideriminin yanında mineralizasyonu sağlayarak TOK gideriminde etkili bir prosestir (Litter, 2005).

H₂O₂'nin fotoliz ile parçalanması, bazı durumlarda dirençli bileşiklerin kısmi oksidasyonuna yol açarak takip eden biyolojik arıtımın etkinliğini artırır. Fotonlar ile H₂O₂'nin parçalanarak iki HO• radikali üretilmesi reaksiyonu için önerilen mekanizma aşağıdaki gibidir (Pera-Titus vd., 2004):





UV/H₂O₂ tekniği kullanılırken, UV radyasyonu ve hidrojen peroksit arasındaki sinerjistik etkiye dikkat edilmesi gereklidir. Ayrıca hidrojen peroksit, nispeten agresif oksidasyon koşulları (yüksek aktivasyon enerjileri) gerektiren kirletici maddeler için etkilidir. Hidrojen peroksinin, oksidasyon reaksiyonuna zarar verdiği bir peroksit konsantrasyonu vardır, bu nedenle optimum peroksit konsantrasyonunun seçilmesi gerekir. Diğer yandan, UV ışığını güçlü bir şekilde absorbe eden humik asit gibi bileşiklerin varlığı, reaksiyonun verimliliği açısından önemli diğer bir etkindir. UV ışığını absorbe eden bileşiklerin atıksuda bulunması, UV ile H₂O₂ arasındaki etkiyi azaltır, bu nedenle daha yüksek dozda hidrojen peroksit kullanılması gereklidir (Gogate ve Pandit, 2004).

UV/O₃ tekniği, mekanizma olarak UV/H₂O₂ tekniği ile benzerdir. Ozon/ultraviyole radyasyonunun kombinasyonu, biyolojik proseslerle işlenecek atıksu kapasitesini arttırmak için kullanılır. Ozonun gaz fazında olması ve suda çözünürlüğü dikkate alınarak optimum koşullar seçilmelidir. O₃'nin besleme oranı, UV/O₃ işleminin verimini etkileyen önemli parametrelerden birisidir. Genellikle, ozonun kısmi basıncı arttıkça kirleticilerin bozunmasında artış olmuştur ancak, gözlenen artışın belirli bir kirleticinin bozunması için gereken oksidasyon koşullarının yoğunluğuna da bağlı olduğu söylenebilir. Özet olarak, kirletici yüküne göre ayarlanmış ozonun yüksek kısmi basıncı, en uygun olanıdır (Gogate ve Pandit, 2004).

UV/O₃ kombinasyonu, doğrudan fotoliz, doğrudan ozonlama ve hızlı ve seçici olmayan reaksiyonlar gerçekleştiren hidroksil radikalleri tarafından oksidasyon gibi birlikte var olan farklı bozunma işlemlerinden dolayı ilgi çeken bir yöntemdir. O₃/UV yönteminde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (Agustina vd., 2005):





UV/O₃ prosesinin optimum koşulları şu şekilde özetlenebilir (Gogate ve Pandit, 2004):

- Daha yüksek ozon kısmi basıncı kullanılması ve sürekli kabarcık oluşumu sağlanması,
- Başlangıçta düşük kirletici konsantrasyonu; atıksu akışının seyreltilmesi,
- Ozonun bozunma hızı ve yüksek sıcaklıklardaki düşük çözünürlüğüne göre optimum çalışma sıcaklığının belirlenmesi,
- Çalışma pH değerinin nötr veya hafif bazik olması (pH 7-8)
- Radikal tüketicilerin minimum konsantrasyonlarda tutulması,

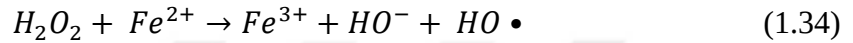
Fenton (H₂O₂/Fe²⁺) ile ileri oksidasyon prosesleri

Fenton reaksiyonu, hidrojen peroksitten hidroksil radikallerinin oluşması için uygulanan katalitik bir reaksiyondur. Reaksiyonda homojen katalizör olarak demir iyonları kullanılmasına ve demir iyonlarının H₂O₂ ile elektron transferine dayanır. Fenton reaksiyonlarında, eklenen katalizör hidrojen peroksitin bozunmasını hızlandırır ve reaksiyon için dışarıdan enerji ihtiyacı yoktur (Lücking vd., 1998). Fenton reaktifinin en önemli avantajı, kullanımının basit olmasıdır. Kimyasallar uygun maliyetlerde temin edilebilir ve uygulama için özel ekipmanlara ihtiyaç duyulmaz.

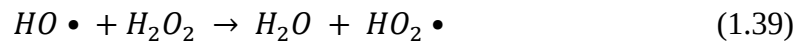
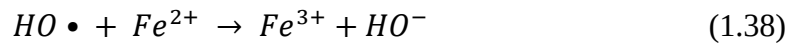
İleri oksidasyon prosesleri içerisinde Fenton reaksiyonları, toksik ve dirençli endüstriyel atıksuların arıtımında giderim oranı açısından etkili bir yöntemdir. H₂O₂'nin bozunmasını hızlandırarak organik ve/veya inorganik kirleticilerle reaksiyona girebilen HO• ve HO₂• radikallerinin üretilmesini sağlar. Fenton proseslerinin kullanıldığı başlıca organik kirleticiler; suda çözünen, nükleofilik ve aromatik maddelerdir (Dogruel vd., 2009). Fenton reaktifi, klorlu alifatik ve aromatik bileşikler, poliklorlu bifeniller (PCBs), nitro-aromatikler, azo boyalar, kloro benzen, formaldehit, pestisitler, ahşap koruyucular, fenoller, plastik koruyucu maddeleri ve kauçuk kimyasalları gibi kimyasalların, ilaçların, petrol rafinerileri ve akaryakıt terminallerinin üretim ve işleminde kullanılan atıksuların arıtımında, boya

sanayilerinden kaynaklı atıkların renk gideriminde, çeşitli organik bileşikleri içeren endüstrilerin atıklarının arıtılmasında kullanılabilir. Toksisitenin azaltılması, biyolojik parçalanabilirliğin artırılması, koku ve renk giderimi amacıyla atıksulara, çamurlara ve kontamine olmuş topraklara uygulanabilir (Litter, 2005; Pera-Titus vd., 2004).

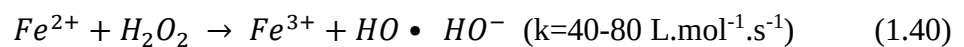
Fenton reaktifi, H_2O_2 ve O_3 ile kombinasyon halinde oksidasyon reaksiyonlarında homojen katalizör olarak kullanılır. Reaksiyonda, H_2O_2 'nin katalizlenerek parçalanmasını arttırarak hidroksil radikallerinin oluşumunu hızlandırır. Zincirleme reaksiyonlar şeklinde gerçekleşen reaksiyon mekanizması şu şekildedir (Covinich vd., 2014; Kuo, 1992; Lucas ve Peres, 2006; Neyens ve Baeyens, 2003):



Fenton reaktifi ile hidrojen peroksitin bozunması ve kirletici maddenin oksidasyonu sırasında; Fe^{2+} , Fe^{3+} , H_2O_2 , $HO \bullet$ radikalleri, hidroperoksil radikalleri ve oksitlenen maddeden türeyen radikaller arasında rekabetçi reaksiyonlar meydana gelebilir. Oluşan hidroksil radikalleri, Fe^{2+} veya H_2O_2 ile reaksiyona girerek tüketilebilir (Covinich vd., 2014; Kuo, 1992; Lucas ve Peres, 2006; Neyens ve Baeyens, 2003):

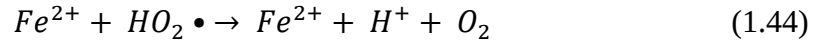
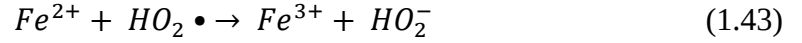
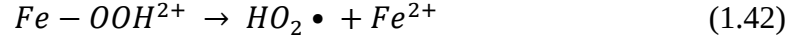
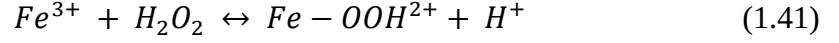


Ortamda fazla H_2O_2 bulunması durumu, Fe^{2+} iyonlarının hızlı bir şekilde Fe^{3+} 'ya oksitlenmesine (Denklem 1.40) neden olduğundan, Fe^{2+} konsantrasyonu Fe^{3+} konsantrasyonundan daha azdır (Adityosulindro, 2017; Litter, 2005).

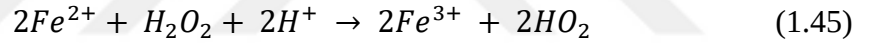


Toplam mineralizasyonun derecesi ve oranı, genellikle demirin başlangıç oksidasyon durumundan bağımsızdır. Ancak, reaksiyon verimliliği ve başlangıç mineralizasyon

oranı, demirin Fe^{2+} oksidasyon derecesi kullanılan reaksiyonlarda daha yüksektir (Litter, 2005). Burada Denklemler 1.34 ve 1.38’de oluşan Fe^{3+} iyonları, hidroksil ve hidroperoksil radikalleri içeren reaksiyonlara girerek Fe^{2+} iyonu oluşturabilir:



Tüm Fenton prosesinin mekanizması, Denklem 1.45’te gösterildiği gibi sadeleştirilebilir. Burada görüldüğü üzere H_2O_2 ’nin bozunması için ortamda H^+ iyonlarının bulunması, dolayısıyla hidroksil radikallerinin üretilmesi için optimum reaksiyon koşullarının asidik olması gerekmektedir. Daha önce yapılan çalışmalarda Fenton oksidasyonu için optimum değerin yaklaşık pH 3 olduğu belirtilmiştir (Neyens ve Baeyens, 2003).



Fenton prosesleri, homojen prosesler ve heterojen prosesler olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleşir. Homojen prosesler sıvı fazda gerçekleşir. Demir iyonlarının katalizörü suda çözünür, bu yüzden homojen Fenton sistemi denir. Heterojen prosesler ise katalizör yüzeyinde, katı-sıvı ara fazında veya sıvı fazda gerçekleşir (Nidheesh, 2015). Atıksu arıtımında Fenton prosesleri etkili bir arıtma yöntemi olmasına rağmen, arıtım sonrası oluşan çamur içerisindeki demir iyonlarının giderilmesi ekstra maliyete, yüksek miktarlarda kimyasal ve insan gücüne sebep olabilir. Ayrıca demir iyonlarının çökmesini önlemek için asidik pH değerlerinde çalışılması gerekir. Homojen Fenton proseslerinde oluşan bu durumu ortadan kaldırmak için heterojen katalizör olarak Fe iyonlarının, demir oksitin ya da bakırın gözenekli katı yüzeyine kaplanarak kullanılması konusunda çalışmalar yapılmıştır. Kaplama sonrası oluşan gözenekli katı yüzeyli katalizör, suda çözünmediği için heterojen katalizör olarak tanımlanır ve bu katalizörlerin kullanıldığı prosesler heterojen Fenton prosesleri veya Fenton-benzeri prosesler olarak adlandırılır (Feng vd., 2003).

Sıfır-değerlikli demir [Fe(0)], dünyadaki en bol bulunan metallere biridir. Düşük maliyetli, kolay elde edilebilir olması ve azo boyalarının indirgeyici renk giderimindeki etkinliği açısından umut verici bir reaktiftir. Bazı çalışmalarda, oksik şartlar altında sıfır-değerlikli demirin güçlü oksidanlar üretebileceği ve EDTA, herbisitler, aromatik bileşikler, toprağa sızan sular ve boyalar gibi organik kirleticileri parçalayabileceği bildirilmiştir (Chang vd., 2009).

Fe(0), oksitlenmeye karşı dirençli (halojenli olefinler, etilen gibi) bileşiklerin ve metal iyonlarının [örneğin Cr(VI)'ten Cr(III)'e] arıtımında indirgeyici ajan olarak kullanılır. UV/Fe(0) veya H₂O₂/Fe(0) kombinasyonları, uygulanan prosesi Fenton tabanlı proseslere dönüştürür. UV ışığı, Fe(0) çözünmesini etkiler. Halojenli organik bileşikler, nitro aromatik bileşikler, aromatik azo bileşikler, atrazinin bozunması, nitrat indirgenmesi ve reaktif boyaların renk gideriminde çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Deng, 2000; Litter, 2005).

Foto-Fenton (UV/H₂O₂/Fe²⁺) ile ileri oksidasyon prosesleri

Foto-Fenton prosesleri, atıksu ve toprak arıtımı için etkili ve pahalı olmayan işlemlerdir. Fenton veya Fenton-benzeri reaktiflerin radyasyon (UV veya görünür) ışınları ile etkileşimleri, reaksiyonda oluşan hidroksil radikallerinin oluşumunu ve reaksiyon verimliliğini arttıran bir uygulamadır. Doğal ve endüstriyel sulardan kirleticilerin gideriminde ve suyun toksisitesini düşürmek için ön arıtım metodu olarak klorofenollerin biyo-bozunurluğunu arttıran etkili bir tekniktir (Pera-Titus vd., 2004).

Foto-Fenton proseslerinde hidroksil radikallerinin oluşum mekanizması, Fenton proseslerindeki zincirleme reaksiyonlar ile aynıdır. İlave olarak foto-Fenton proseslerinde, hidroksil radikalleri aşağıdaki reaksiyonlar ile de oluşabilir (Covinch vd., 2014; Lucas ve Peres, 2006; Neyens ve Baeyens, 2003):

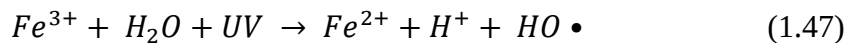
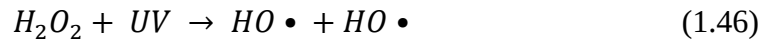
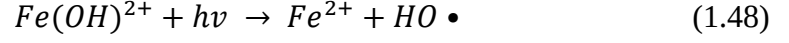
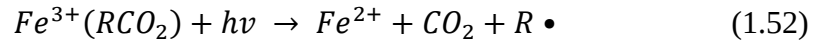
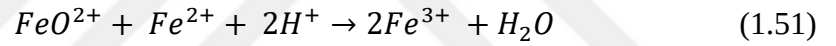
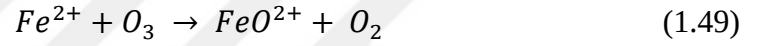


Foto-Fenton'un ozon ve hidrojen peroksit ile kombinasyonları arıtım verimini arttırmaktadır. Ozon ve hidrojen peroksit bulunan reaksiyon ortamında eş zamanlı kimyasal ve foto-kimyasal reaksiyonlar gerçekleşir. Fe³⁺, foto-redoks reaksiyonlar ile

Fe^{2+} ve $HO\bullet$ radikallerinin oluşumunu artırır. Çözeltideki O_3 , H_2O_2 veya $HO_2\bullet$ gibi oksitleyici türler ile Fe^{2+} , Fe^{3+} 'e tekrar oksitlenir ve daha çok $HO\bullet$ radikalının oluşumuna katalizör etkisi yapar. Foto-Fenton'un O_3 ve H_2O_2 ile birlikte kullanıldığı durumlarda $HO\bullet$ radikallerinin oluşum reaksiyonu aşağıdaki gibidir (Canton vd., 2003):

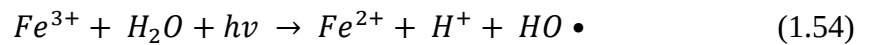
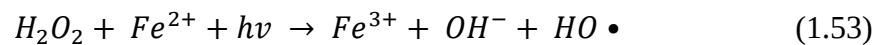


Organik kirleticilerin ilk oksidasyonu, hidroksil ve/veya karboksilik fonksiyonel gruplar içeren oksijenli ara ürünler oluşturur. Bu ara ürünler Fe^{3+} ile reaksiyona girebilirler ve foto-aktif karboksilik bileşikler oluşturarak ışınlama sonrası CO_2 , organik radikaller ve demir iyonları oluşumuna katkı sağlarlar. Bu durum, kirleticilerin parçalanmasını artırır (Brillas, 2003; Canton vd., 2003).



Fenton ve ozonlama proseslerinin kombinasyonları ile fenoller, anilin gibi organik bileşiklerin parçalanma veriminde önemli artışlar gözlenmiştir (Canton vd., 2003; Brillas, 2003; Litter, 2005).

Sulu çözeltilerde bozunma hızlarını arttırmak için Fenton-benzeri oksidasyon ile UV ışıması birleştirilir. Aşağıdaki reaksiyonlarda görüldüğü gibi foto-Fenton benzeri reaksiyonlarda UV ışınımının sinerjistik etkisi, numunelerdeki dirençli bileşiklerin bozunma hızlarını arttıran $HO\bullet$ radikallerinin oluşumunu artırır (Eskelinen vd., 2010; Zhou vd., 2009).



Fenton-benzeri proseslerde kullanılacak katalizör malzemenin Fe^{2+} ve Fe^{3+} ile iyi bir kompleks oluşturmaması, sulu çözeltilerde stabil olması, oksitleyici koşullara dirençli olması ve UV/Vis ışınlarını geçirgen olması gerekmektedir. Yapılan çalışmalarda demir içerikli Nafion® ve perflorlanmış Nafion® membranlar üretilmiş ve Turuncu II boyasının, 2,4-diklorofenol ve diğer klorofenollerin pH 2,8 ile 11 arasında bozunmaları incelenmiştir. Bozunma oranlarının homojen foto-Fenton reaksiyonlarına benzer olduğu ve bazen daha hızlı olduğu görülmüştür. Nafion-silika kompozitler, C-Nafion yapılı kumaşlar, polietilen kopolimerleri, silika yapılı kumaşlar, tuğla tanecikleri, MgO, SiO₂, TiO₂, ZnO, CdS, demir oksitler, WO₃, ZnS, ve zeolitler gibi bir çok malzeme heterojen Fenton veya Fenton-benzeri proseslerde kullanılmıştır (Litter, 2005).

Azo boya olan Dispers Mavi 79'un UV/Fe(0) yöntemiyle arıtımı çalışılmış ve aromatik azo bileşiklerin indirgenerek aromatik aminleri oluşturduğu bildirilmiştir. Başka bir çalışmada ise ticari olarak kullanılan iki farklı azo boya ve bir antrakinin boyanın arıtımı UV/H₂O₂/Fe(0) yöntemiyle incelenmiştir. Demir tozunun oksitleyici çözünmesinden oluşan Fe^{2+} 'nin, foto-Fenton reaksiyonunda oksitlenmesi ve boyanın demir tozu üzerinde absorbe edilmesi sayesinde renk gideriminin gerçekleştiğini raporlamışlardır (Deng, 2000).

Ultrases/H₂O₂ veya ultrases/O₃ ile ileri oksidasyon prosesleri

Ultrases yöntemi, kontamine olmuş atıksuyun içerisindeki organik kirleticileri parçalamak için çevre dostu bir işlem olarak düşünülmektedir. Birçok araştırmacı tarafından ultrasonik sono-kimyasal yöntemlerle boyalar, aromatik bileşikler ve klorlu hidrokarbonlar gibi çeşitli kimyasal kirleticilerin ayrıştırılabileceği bildirilmiştir (Şayan ve Edecan, 2008). Temel olarak, nükleasyon, büyüme ve kaviteasyon gibi çeşitli mekanizmalarla organik bileşiklerin parçalanmasını hızlandıran bir İOP'dir. Ultrasesin heterojen bir sisteme uygulanması, yüksek sıcaklık, basınç ve kabarcıkların içinde reaktif HO• radikalleri üreten kaviteasyon kabarcıklarının oluşmasını hızlandırabilir (Eskelinen vd., 2010).

Ultrases (US) ile kirleticilerin parçalanmasındaki ana mekanizma, serbest radikallerin oluşması ve sonradan salınmasıdır. Kontrol mekanizmasının serbest HO• radikallerinin olduğu reaksiyonlarda, H₂O₂ veya O₃ kullanımı ile daha fazla serbest

radikallerin oluşumu sağlanır ve kirleticilerin bozunma oranları artar. Ultrases proseslerinde H_2O_2 veya O_3 kombinasyonu seçmeden önce reaktörde var olan türbülans yoğunluğu, kirleticilerin moleküler veya iyonik durumu ve hidrofobik veya hidrofilik yapısı, bazen kirleticilerin konsantrasyonu ve atıksu bileşimi değerlendirilmelidir (Gogate ve Pandit, 2004).

İşitilebilir aralığın hemen üzerindeki ses dalgaları, kavitasyon kabarcıkları üretir ve bu kabarcıkların patlaması yüksek sıcaklık ve basınçlara neden olur. Kavitasyon kabarcıklarının patlamasının ardından içerisine hapsolmuş su buharı ve gaz parçalanır ve hidroksil dâhil olmak üzere çeşitli radikallere ayrışır (He vd., 2008). Atıksu arıtımı esnasında kavitasyon kabarcığı, $HO\bullet$ ve $HOO\bullet$ radikallerinin kaynağı olarak rol alır. H_2O_2 ve O_2 'nin ayrışması sonucu oluşan bu radikaller, kabarcıkların içerisinde oluşur (Zhou vd., 2009):



Burada “)))))” sembolü ultrases ışınımını belirtmektedir. Yukarıdaki Denklemler 1.55-1.58 arasındaki reaksiyonlarda görüldüğü gibi bozunma mekanizmaları ya kavitasyon kabarcıklarının içinde doğrudan proliz ile ya da suyun gaz fazının prolizi ile oluşan $HO\bullet$ radikalleri ile oksidasyon sayesinde gerçekleşir. Radikaller, ya gaz ve gaz-sıvı ara yüzeyinde reaksiyona girip yeniden birleşirler, ya da sulu faza kaçarak kolaylıkla organik molekülleri oksitleyebilirler (Kidak ve İnce, 2007).

Hidrojen peroksit ve ultrases prosesinde olduğu gibi ozon ile ultrases proseslerinin birlikte kullanımında bozunma oranlarında artış, sadece serbest radikallerin kirleticiyle reaksiyonu kontrol mekanizması olursa gerçekleşir. Yüksek frekanslarda çalıştırılması, ozon konsantrasyonu için optimum koşulları oluşturur. Kirleticinin ultsases ile ozonlanma oranı, düşük kirletici konsantrasyonlarında daha yüksektir (Gogate ve Pandit, 2004). Ozon, bir ultrases sistemine ilave edildiğinde, ultrasonik

ışınlama O_3 'ün kütle transferini, dağılımını ve çözünürlüğünü artırır ve aşağıda verilen reaksiyonlarla $HO\bullet$ radikallerinin üretimini artırır (He vd., 2008):



Endüstriyel atıksulardan boya gideriminde kullanılan biyolojik, fiziksel, kimyasal ve fiziksel-kimyasal yöntemlerin avantaj ve dezavantajları Çizelge 1.4'te özet olarak verilmiştir (Robinson vd., 2001; Verma vd., 2012).

Çizelge 1.4. Endüstriyel atıksulardan boya giderim yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları (Robinson vd., 2001; Verma vd., 2012).

Arıtım yöntemi	Avantajları	Dezavantajları
Biyolojik prosesler	Çevre dostu	Yavaş prosesler, yeterli besine ihtiyaç duyulması, dar bir işletme sıcaklık aralığı
Elektrokimyasal yöntemler	Parçalanma bileşikleri tehlikeli değildir	Yüksek elektrik maliyeti
Elektro-koagülasyon	Boya giderimi iyi	Maliyeti yüksek, elektrot güvenilirliği düşük
Adsorbsiyon	Çok çeşitli boyaların etkili şekilde giderimi	Geri kazanım zorlukları, adsorbanın imha edilmesinin pahalı oluşu
Koagülasyon/ Flokülasyon	Ekonomik açıdan uygun, mükemmel renk giderimi	Çamur üretimi
Membran filtrasyonu	Bütün boya çeşitlerinin giderimi	Konsantre çamur üretimi, yüksek maliyet
Kimyasal çökeltme	Uygulaması basit	Çamur üretimi yüksek, kimyasal kullanımı ve maliyeti yüksek
İyon değişimi	Kolay geri kazanım, absorban kaybı yok	Bütün boyalar için etkili değil
Ozonlama	Gaz halinde uygulama, hacim değişikliği yok	Yarı-ömrü kısa (20 dk), maliyeti yüksek
Foto-kimyasal (H_2O_2/UV)	Çamur üretimi yok	Yan ürünlerin oluşumu
Fenton reaktifleri	Hem çözünür hem de çözünmeyen boyaların etkin renk giderimi	Çamur üretimi ve kullanımı

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Literatürde ozonlama ile çeşitli azo ve antrakinin boyaların (Reaktif Mavi 19, Dispers Menekşe 28, Reaktif Siyah 5, Direkt Yeşil 26, Direkt Mavi 86, Reaktif Menekşe 5) doğrudan ve dolaylı oksidasyon oranının nicel olarak belirlenmesi çalışılmıştır. Bu çalışmada, (i) saflaştırılmış aromatik boya malzemelerinin farklı kromoforlarla ozonlama kinetiği ve boya/ozon oranını ayarlayarak farklı fiziksel özellikleri; (ii) pH değerinin boyanın bozunması üzerindeki etkisi; (iii) gerçek boyama atıksularında bulunabilen karbonat gibi serbest radikal tüketicilerin etkisi incelenmiştir. Çalışma sonucunda, reaksiyon hız sabitinin boya/ozon oranı arttıkça düştüğü, tüm azo boyalar için çözeltinin başlangıç pH'ı arttıkça bozunma oranlarının artmasına rağmen antrakinin boyalarda pH değeri arttıkça bozunma oranının düştüğü görülmüştür (Chu ve Ma, 2000).

Tehrani Bagha vd., (2010) ozon dozajı, karıştırma, pH, boya konsantrasyonu, çeşitli konsantrasyonlarda farklı elektrolitlerin bulunması gibi operasyonel parametrelerin ozonlama ile C.I. Reaktif Mavi 19 boyasının renk giderimine etkilerini silindirik kesikli reaktörde araştırmıştır. Ozonlamanın reaktif boya renk gideriminde oldukça etkili bir yöntem olduğu, ozonlama sırasında pH değerindeki hızlı düşüşün oluşacak yan ürünler hakkında fikir verdiği ve KOİ ve TOK giderimlerine göre boyanın kısmi olarak parçalandığı ve mineralizasyona uğradığı görülmüştür.

İnce (1999) UV/H₂O₂ kombinasyonunu kullanarak Reaktif Siyah 5 boyasının parçalanmasını incelemiştir. Yapılan deneylerde hem H₂O₂ konsantrasyonunun artması hem de fotoliz oranının artması ile boya bozunmasının belirli bir seviyeye kadar arttığı görülmüştür. Bu noktadan sonra, H₂O₂ konsantrasyonunun artması veya fotoliz oranının artması ile bozunma verimliliğinin düştüğü görülmüştür. Modelleme çalışmaları ile (14 mg H₂O₂ L⁻¹)/(mg boya L⁻¹) oranının, Reaktif Siyah 5 bileşiğinin bozunmasında en verimli oran olduğu raporlanmıştır.

Literatürde Reaktif Mavi 19 boyasının H₂O₂, UV ve H₂O₂/UV ile giderimi araştırılmıştır. H₂O₂ ve UV işlemlerinin ayrı ayrı kullanılması, Reaktif Mavi 19 boyasının parçalanmasında etkili olmamıştır. H₂O₂/UV kombinasyonunun kullanılması, 500 mg H₂O₂ L⁻¹ dozajında boyanın tamamen bozunması ile %91

oranında KOİ giderimi sağlayarak etkili bir yöntem olarak görülmüştür. Ancak bu verimliliğe 3 saatlik reaksiyon süresi sonrası ulaşılabilmiştir (Rodriguez vd., 2008).

Liao vd., (2000) UV/H₂O₂ kombinasyonu ile tekstil endüstrisinin ikincil atıksuyunun arıtımını çalışmışlardır. Reaksiyon karışımına sadece H₂O₂ işlemi uygulandığında renk değişiminin olmadığını, rengin de KOİ gibi H₂O₂ oksidasyonuna dirençli olduğunu belirtmişlerdir. Sadece UV işlemi ile yaklaşık %20 renk giderimi elde etmişlerdir. UV radyasyonunun H₂O₂ ile birlikte kullanılması ile %90 oranında renk giderimine 561 mg/L H₂O₂ dozajında 6,8 dakika reaksiyon süresi içerisinde ulaşmışlardır. Burada, renk gideriminin KOİ gideriminden daha kolay olduğu belirtilmiştir. Yaklaşık %100 renk giderimine ise 20,4 dakikalık bir reaksiyon süresinde ulaşılmıştır. Ayrıca UV/H₂O₂ kombinasyonunda, farklı H₂O₂ dozajlarında çalışılarak renk giderimleri karşılaştırılmış ve optimum H₂O₂ dozajının 374 mg/L civarında olduğu, bu konsantrasyonun üzerindeki dozajların renk giderimine sınırlı katkı sağladığı raporlanmıştır.

Muruganandham (2004) klorotriazin reaktif azo boya olan Reaktif Turuncu 4'ün (RO4) Fenton ve foto-Fenton prosesleriyle foto-kimyasal renk giderimini çalışmıştır. Yapılan çalışmalarda boyanın, direkt UV ışığının fotolizine ve sadece Fe²⁺ iyonlarının varlığına dirençli olduğu görülmüştür. UV/H₂O₂ kombinasyonunda 150 dakikada yaklaşık %87 renk giderimi elde edilirken, Fenton prosesinde 120 dakikada %97 ve foto-Fenton prosesinde 60 dakikada yaklaşık %98 renk giderimi elde edilmiştir. Fenton ve foto-Fenton proseslerinde pH değerinin 1'den 3'e çıkarılması, renk giderimini hızla arttırmış, ancak, pH değerinin 3'ten 7'ye çıkarılması renk giderimini hızla düşürmüştür. Başlangıç H₂O₂ konsantrasyonunun artması, belirli bir konsantrasyon değerine kadar her iki proses için de renk giderimini arttırmıştır. Optimum H₂O₂ başlangıç konsantrasyonundan sonra Fenton prosesinin renk gideriminde önemli bir değişiklik olmazken, foto-Fenton prosesinde renk giderimi biraz artmıştır. Aynı şekilde başlangıç Fe²⁺ konsantrasyonunun artması ve UV enerjisinin arttırılması, her iki proseste de renk giderimini arttırmıştır. Başlangıç boya konsantrasyonunun artması ise Fenton ve foto-Fenton proseslerinde renk giderimini düşürmüştür. Optimum koşullarda foto-Fenton prosesinin Fenton prosesinden daha etkili olduğu raporlanmıştır.

Lucas ve Peres, (2006) Reaktif Siyah 5 boyasının Fenton ve foto-Fenton prosesleri ile renk giderimini ve mineralizasyonunu araştırmışlardır. Yaptıkları çalışmalarda pH, H₂O₂ dozu, Fe²⁺ dozu, RB5 konsantrasyonu ve optimum [Fe²⁺]/[H₂O₂]/[RB5] başlangıç konsantrasyonları oranı gibi farklı proses parametrelerinin etkilerini incelemişlerdir. Çalışmalarda, tüm tekniklerin renk giderimi yaptığı görülmüştür. Fenton ve foto-Fenton prosesleri için pH 1'den pH 3'e doğru renk giderimlerinin arttığı ve maksimum renk gideriminin pH 3'te Fenton ve foto-Fenton prosesleri için %98'in üzerinde olduğu görülmüştür. pH 3'ün üzerindeki diğer bütün pH değerlerinde, Fenton ve foto-Fenton prosesleri için renk gideriminin yaklaşık %98 olduğu raporlanmıştır. Optimum başlangıç konsantrasyonlarının oranları ise [H₂O₂]/[RB5] için 4,9:1 ve [H₂O₂]/[Fe²⁺] için 9,6:1 olarak belirtilmiştir. Fenton ve foto-Fenton prosesleri ile RB5 boyasının renk gideriminde optimum koşullarda sırasıyla %97,5 ve %98,1 verim elde edilmiştir. Ancak yapılan TOK çalışmalarında, Fenton prosesinde %21,6 TOK giderimi elde edilirken, foto-Fenton prosesinde %46,4 TOK giderimi elde etmişlerdir. Burada, UV ışınlarının renk giderimine önemli bir etkisi olmazken, boyanın mineralizasyonu için önemli etkisinin olduğu belirtilmiştir.

Feng vd., (2003) H₂O₂ ve UV ışığını kullanarak Reaktif Kırmızı HE-3B boyasının renksizleştirilmesi ve mineralizasyonunu laponit kil bazlı Fe nanokompozit (Fe-Lap-RD) heterojen katalizör kullanarak çalışmışlardır. Çalışmalarında, başlangıç H₂O₂ konsantrasyonunun, UV ışık dalga boyu ve gücünün ve Fe-Lap-RD katalizör dozunun Reaktif Kırmızı HE-3B boyasının mineralizasyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. H₂O₂ ve Fe-Lap-RD eklenmeden sadece UV ışını ile yapılan arıtım çalışmasında TOK gideriminin neredeyse hiç olmadığı görülmüştür. H₂O₂ ilave edilmeden Fe-Lap-RD katalizörü ile UV ışını kullanılarak yapılan giderim çalışmasında yaklaşık 15 dakikada %5 giderim elde etmişler ve reaksiyon sonuna kadar giderim değerinin artmadığını belirtmişlerdir. H₂O₂/UV prosesiyle katalizör kullanmadan 120 dakikada %20 giderim elde ederken, Fenton prosesiyle %15 giderim elde etmişlerdir. Optimum koşullarda (500 mg/L H₂O₂, 1g/L Fe-Lap-RD, 2x8 W UVC ve pH 3) H₂O₂/UV ile katalizör olarak Fe-Lap-RD kullanıldığında ise 120 dakikada tam renk giderimi ve %76 TOK giderimi elde etmişlerdir. Başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça TOK gideriminin düştüğünü, ancak yüksek başlangıç boya konsantrasyonlarında bile Fe-Lap-RD katalizörü ile 120 dakikada %65 TOK giderimi elde edildiğini belirtmişlerdir. Artan H₂O₂ ve Fe-Lap-RD katalizörünün başlangıç

konsantrasyonlarının belirli bir seviyeye kadar mineralizasyonu arttırdığı ve bu değerden yüksek H_2O_2 veya katalizör başlangıç konsantrasyonlarının mineralizasyonu daha fazla hızlandırmadığı görülmüştür. Diğer yandan, daha kısa UV dalga boylarında daha verimli mineralizasyon olduğunu raporlamışlardır.

Kuo (1992) beş farklı türde boyanın; reaktif (Kırmızı 141, Mavi 71 ve Mavi 172), dispers (Kırmızı 60, Mavi 139 ve Dispersol Siyah D-2B), asit (Mavi 264, Kırmızı 337 ve Sarı 222), direkt (Mavi 86, Mor 47 ve Siyah 112) ve bazik (Mavi 3, Mor 7 ve Kırmızı 18:1) H_2O_2 /Fenton prosesi ile giderimini incelemiştir. Yaptığı çalışmalarda farklı sıcaklık ve pH değerlerini, H_2O_2 , Fe ve boyalar için farklı başlangıç konsantrasyonlarında boya giderimini araştırmıştır. Çalışmaların sonucunda, renk gideriminin pH değerinden oldukça etkilendiğini ve her bir boya için en etkili pH değerinin 3,5'ten küçük olduğunu belirtmiştir. Optimum başlangıç H_2O_2 ve Fe konsantrasyonlarının çeşitli boya türlerine göre değiştiğini, ayrıca atıksu içeriğinden etkilendiğini bildirmiştir. Reaksiyon sıcaklığının renk giderimini önemli derecede etkilediğini ve reaksiyon süresinin sıcaklığı arttırarak düşürülebileceğini raporlamıştır. Beş farklı boya çeşidi için optimum koşullarda ortalama %97 renk ve ortalama %88 KOİ giderimine ulaşmıştır.

Deng (2000) C.I. Reaktif Kırmızı 2 boyasının UV/Fe(0) sisteminde H_2O_2 kullanmadan; pH, boya konsantrasyonu, demir dozajı gibi parametrelerin renk giderim verimine olan etkisini araştırmıştır. Sadece UV kullanılarak yapılan çalışmada renk gideriminin çok az olduğu, sadece Fe(0) ile yapılan çalışmada renk gideriminin olduğu ve UV/Fe(0) kombinasyonunda renk gideriminin arttığı belirtilmiştir. Renk gideriminin azalan pH değeriyle arttığı ve pH 3-4 arasında UV ile renk gideriminin daha yüksek olduğu görülmüştür. Artan demir tozu dozajının belirli bir seviyeye kadar renk giderimini arttırdığını ve bu dozajdan daha fazla demir tozu kullanmanın renk gideriminde önemli bir etkisi olmadığını belirtmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonunun artması, ters orantılı olarak renk giderim verimini düşürmüştür.

Catalkaya ve Kargi, (2007) kâğıt fabrikası atıklarından H_2O_2 , direkt UV fotolizi, H_2O_2 /UV, ozonlama, O_3/H_2O_2 , Fenton reaktifi, foto-Fenton gibi farklı ileri oksidasyon teknikleri ile renk ve TOK giderimini araştırmışlardır. Çalışmalarında farklı H_2O_2 , Fe^{2+} , ozon dozu başlangıç konsantrasyonları ve pH gibi reaksiyon koşullarının etkilerini incelemiştir. 30 dakikalık reaksiyon süresinde farklı pH çalışmalarında

optimum pH'ın 5 olduğunu belirtmişlerdir. Bütün oksidasyon çalışmalarında bir miktar renk giderimi olduğu belirtilmiştir. H_2O_2/Fe^{2+} prosesinde en yüksek renk ve TOK giderimini elde etmişlerdir. H_2O_2/Fe^{2+} prosesine UV ışığının ilave edilmesiyle yaptıkları foto-Fenton çalışmalarında aynı oranda renk ve TOK giderimlerini 5 dakika gibi kısa bir sürede elde etmişlerdir. Burada, kâğıt fabrikası atıklarından renk ve TOK giderimi için Fe^{2+} proseslerinin diğer oksidasyon proseslerine göre daha etkili olduğunu ve foto-Fenton proseslerinin reaksiyonları hızlandırıldığını raporlamışlardır.

Fathima vd., (2008) boyahane atıksuyundan anyonik asidik bir boyanın Cu-değiştirmeli Y zeolit (bakır (II)'nin NN'-etilen bis(salisiliden-aminato) kompleksi, $SalenH_2$) kullanarak ileri oksidasyon yöntemiyle giderimini çalışmışlardır. Çalışmalarında pH, katalizör ve hidrojen peroksit konsantrasyonları gibi çeşitli parametrelerin etkilerini incelemişlerdir. H_2O_2 konsantrasyonu haricindeki parametreler sabit tutularak başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunu arttırdıklarında, reaksiyonun başlarında boya renk gideriminin hızlandığını görmüşlerdir. Ancak belirli bir reaksiyon süresinden sonra H_2O_2 başlangıç konsantrasyonunu arttırmanın renk giderimine önemli bir etkisi olmadığını görmüşlerdir. Bu durumu, artan H_2O_2 konsantrasyonunun $HO\bullet$ radikallerini arttırdığı, ancak yüksek H_2O_2 konsantrasyonlarında H_2O_2 'nin $HO\bullet$ radikallerini tükettiği ve bu nedenle reaksiyonu daha fazla hızlandırmadığı şeklinde açıklamışlardır. Farklı katalizör konsantrasyonlarında yaptıkları çalışmalarda ise, artan katalizör konsantrasyonu ile boya moleküllerinin katalizör yüzeyinde daha çok adsorblandığını, bu yüzden daha çok boyanın parçalandığını belirtmişlerdir. Belirli bir limit değerinden sonra katalizör konsantrasyonu arttırıldığında, katalizör yüzeyine tutunacak yeterli boya molekülü olmadığı için renk gideriminde değişme olmadığını belirtmişlerdir. Ayrıca bu durumun katalizörün topaklanmasının sonucu olabileceğini de belirtmişlerdir. Boya stok çözeltisinin başlangıç pH değeri 6 ve üzerindeki pH'larda boya gideriminin yaklaşık %85 olduğunu, pH 6'dan düşük değerlerde boya gideriminin azaldığını görmüşlerdir. Reaksiyon sıcaklık değerinin artmasıyla boya giderim oranının da arttığını, 30°C'de 6 saatte elde edilen boya gideriminin, 60°C'de 1 saatte elde edildiğini raporlamışlardır.

Shu (2006) tekstil endüstrisi atıksuyundaki C.I. Direkt Mavi 199 boyasının O_3 , UV/ H_2O_2 ve ozonlama sonrası UV/ H_2O_2 ile renk ve TOK giderimini araştırmıştır.

Sadece ozonlama işleminde 2 dakikada rengin neredeyse tamamen giderildiğini, 15 dakikalık reaksiyon süresinde %60 TOK giderimi olduğunu görmüştür. Farklı pH değerlerinde, renk giderim hız sabitinin pH'tan bağımsız olarak birbirine benzer olduğunu bulmuştur. TOK gideriminin pH arttıkça artma eğiliminde olduğunu ancak pH 8,9'da pH 10,6'ya göre daha fazla TOK giderimi olduğunu belirtmiştir. UV/H₂O₂ işleminde 30 dakikada yaklaşık %90 renk giderimi elde edilirken, ozonlamaya göre yaklaşık 40 kat daha yavaş renk giderimi olduğu görülmüştür. Bununla beraber, UV/H₂O₂ ile 30 dakikada TOK giderimi yaklaşık %75 elde edilirken, aynı reaksiyon süresinde ozonlama işleminden daha fazla TOK giderimi elde edilmiştir. Bunun nedeni olarak da UV/H₂O₂ prosesinde üretilen HO• radikallerinin, organik maddeleri daha küçük moleküllere ayrıştırdığı ve oluşan ara ürünleri CO₂ ve H₂O'ya oksitleyerek TOK giderimini arttırdığı belirtilmiştir. Ozonlama işlemi takip eden UV/H₂O₂ arıtımında boyanın orijinal pH değerinde (6,8) ve ayarlanan pH değerinde (8,9) yapılan çalışmalarda %90'dan fazla TOK ve renk giderimini sırasıyla 118 dakika ve 35 dakika reaksiyon sürelerinde elde etmiştir. Yapılan çalışmalarda, ozonlamayı takip eden UV/H₂O₂ işleminin renk ve TOK gideriminde daha etkili olduğunu raporlamıştır.

Shu vd., (1994) biyobozunurluğu olmayan iki farklı azo boyanın (Asit Kırmızı 1 ve Asit Sarı 23) UV/H₂O₂ foto-kimyasal reaktöründe giderimini çalışmışlardır. Başlangıç H₂O₂ dozajı, pH, başlangıç boya konsantrasyonları ve UV yoğunluğu gibi çeşitli parametrelerin etkileri incelenmiştir. Sadece UV ve sadece H₂O₂ kullanarak yaptıkları deneylerde her iki boya için de renk giderimlerinin önemsenmeyecek kadar az olduğu belirtilmiştir. UV/H₂O₂ kombinasyonu ile yaptıkları deneylerde, her iki azo boyanın da yüksek reaksiyon hızlarında bozunduğunu, bunun sebebini ise UV ışığı ile H₂O₂'nin parçalanması ile HO• radikallerinin oluşması olarak raporlamışlardır. Her iki boya için de başlangıç H₂O₂ dozajının artmasıyla renk gideriminin belirli bir limit değerine kadar arttığını, bu limit değerden sonraki dozajlarda çok az bir artış olduğunu bildirmişlerdir. Farklı pH değerlerinde Asit Sarı 23 boyasının giderimi incelendiğinde, asidik koşullarda renk gideriminin daha yüksek olduğu, artan pH değerlerinde renk gideriminin azaldığı belirtilmiştir. Benzer bir şekilde Asit Kırmızı 1 boyasının başlangıç konsantrasyonu arttırıldıkça, renk giderim hızının azaldığı, tam renk giderimi için daha uzun reaksiyon süreleri gerektiği belirtilmiştir. Çalışmalar sonucunda her iki boyanın bozunmasının, boya konsantrasyonlarına göre birinci dereceden olduğunu raporlamışlardır.

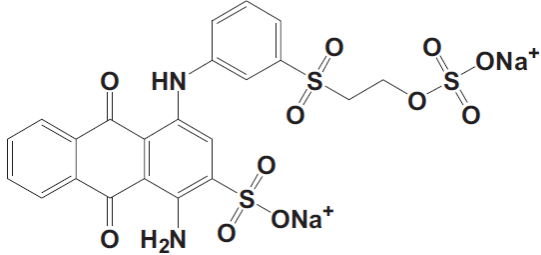
He vd., (2008) kimyasal oksidasyona dirençli, antrakinin kökenli C.I. Reaktif Mavi 19 (RM19) boyasının O₃/US yöntemiyle mineralizasyonunu silindirik cam reaktörde araştırmışlardır. Araştırmalarında, RM19 boyasının parçalanması sonucu TOK oranındaki düşüşe etki edebilecek pH değişikliği, ultrasesin enerji yoğunluğu, ozon dozajı ve başlangıç boya konsantrasyonu gibi faktörleri incelemişlerdir. Tek başına US kullanıldığında önemli bir TOK giderimi görülmezken tek başına O₃ kullanıldığında 120 dakikada yaklaşık %50 TOK giderimi elde etmişlerdir. Sadece US yöntemi kullanıldığında mineralizasyonun zayıf olmasının nedenini, US prosesinde TOK'un CO₂'ye ve diğer ara ürünlere dönüşümü için uzun bir temas süresi gerektirdiği şeklinde açıklamışlardır. O₃ ve US'in birlikte kullanılması sonucu 120 dakikada %60'ın üzerinde TOK giderimi sağlanmıştır. O₃ ve US'in birlikte kullanımı, sinerjistik etki ile tam mineralizasyon oranını arttırmıştır. Reaksiyon pH değeri 2'den 8'e kadar arttırıldığında, TOK giderim verimi ve pseudo-birinci derecede reaksiyon hızı artmıştır. Farklı başlangıç RM19 konsantrasyonlarıyla yaptıkları deneylerde, başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça, RM19 boyasının mineralizasyon oranının düştüğünü görmüşlerdir. Diğer yandan, artan O₃ dozajı ile boya mineralizasyonunda artış olduğunu gözlemlemişler ancak, belirli sıcaklıkta O₃'nin çözünürlüğünün sınırlı olduğunu ve bu nedenle çözünürlük değerinin üst limitinde maksimum mineralizasyon elde edilebileceğini bildirmişlerdir. Ultrases enerji yoğunluğu arttırılarak yapılan çalışmalarda, enerji yoğunluğu arttıkça RM19 mineralizasyonunun arttığı raporlanmıştır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Malzemeler

Çalışmalarda tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerden biri olan Reaktif Mavi 19 (Remazol Brilliant Blue R/ C.I. Reactive Blue 19/ RBBR/ RM19) boyar maddesi kullanılmıştır. Sigma-Aldrich firmasından temin edilen Reaktif Mavi 19'a ait özellikler Çizelge 3.1'de verilmiştir. Saf su kullanılarak hazırlanan boya çözeltilerinin pH ayarlamalarında 0.1 M derişimlerde hazırlanan sodyum hidroksit (NaOH) ve sülfürik asit (H₂SO₄) çözeltileri kullanılmıştır. Hidrojen peroksit (H₂O₂) çözeltilerinin hazırlanmasında Merck firmasından temin edilen %30'luk hidrojen peroksit kullanılmıştır. Bütün çözeltilerin hazırlanmasında analitik saflıkta kimyasallar kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Reaktif Mavi 19 (RM19) boyar maddesine ait özellikler (Rahmat vd., 2016; Song vd., 2008).

Kimyasal yapı	
Ticari ismi	C.I. Reaktif Mavi 19, Remazol Brilliant Blue R
C.I. numarası	61200
$\lambda_{\text{maksimum}}$ (nm)	592
Moleküler ağırlık (g/mol)	626,55
IC ₅₀ (mg/L)	55
Formülü	C ₂₂ H ₁₆ N ₂ Na ₂ O ₁₁ S ₃
Sınıflandırma	Antrakinon boya
Fiziksel hali	Katı
Görünüm	Kristal toz
Çözünürlük	Suda çözünür

3.2 Kullanılan Cihazlar ve Analiz Yöntemleri

Hassas Terazı: Kullanılan kimyasalların tartımında Presica marka XB 220A model, 0.01–220 g aralığında tartım yapabilen hassas terazi kullanılmıştır.

pH Metre: pH ölçümleri SM 4500 H⁺ metoduna uygun olarak Hach marka HQ411D model dijital laboratuvar pH metresi ile gerçekleştirilmiştir. pH metrenin probu her

kullanımdan önce saf su ile temizlenmiştir. pH = 4, 7 ve 10 standart pH çözeltileri ile belirli aralıklarla pH ölçümlerinin doğrulaması yapılmıştır.

Manyetik Karıştırıcı: Reaktör içeriğinin homojen karışımını sağlamak için Wise Stir MSH-20A marka model ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

Spektrofotometre: Belirli zaman aralıklarında reaktörden alınan örneklerin renk giderimleri çözeltilerin absorbans değişimleri ile izlenmiştir. Absorbans ölçümlerinde Shimadzu marka UV-1280 UV/VIS spektrofotometre cihazı kullanılmış ve Standart Metotlar 5910 B'ye uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

Toplam Organik Karbon (TOK) Analizörü: Boya örneklerinin toplam organik karbon (TOK) içeriği, Standart Metotlar 3510 B'de tanımlanan yüksek sıcaklıkta yakma metoduna göre Shimadzu marka TOC-V_{CPN}/TN_{M-1} cihazı kullanılarak analiz edilmiştir.

3.3 Deneysel Çalışmalar

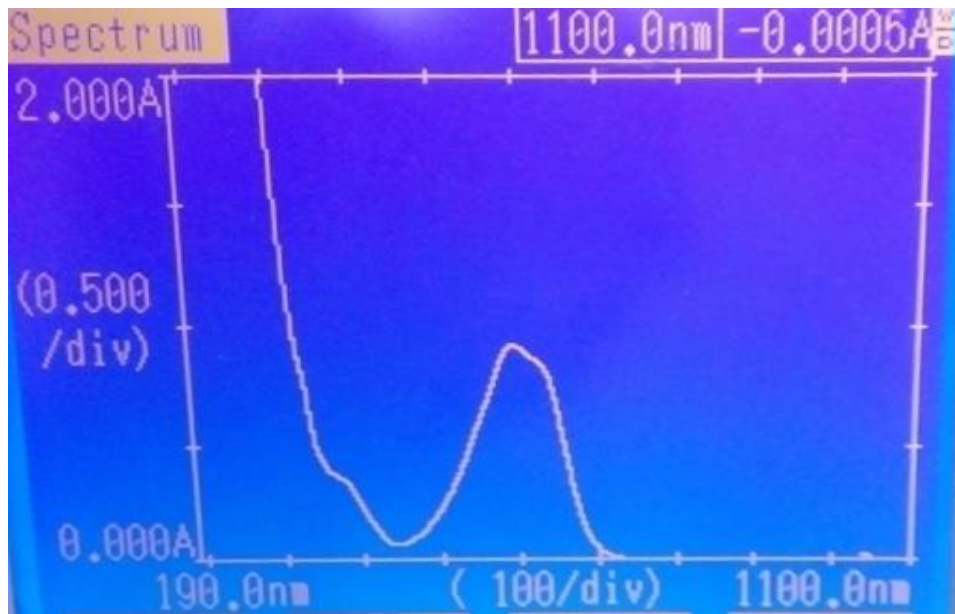
Deneyler oda sıcaklığında, tam karışımli-kesikli cam reaktörde 500 mL çözelti hacimlerinde gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneği Şekil 3.1'de verilmiştir. 1000 mg/L olarak hazırlanan stok boya çözeltisinden saf su ile seyreltilerek çalışılan konsantrasyonlarda reaktöre ilave edilmiştir. Üzerine belirli konsantrasyonlarda hidrojen peroksit ve demir sülfat ilave edilerek reaksiyon başlatılmıştır. Reaktör içeriğinin tam karışımı manyetik karıştırıcı ile sağlanmıştır. Reaksiyon karışımının başlangıç pH'ı ayarlandıktan sonra, reaksiyon süresi boyunca pH değişimleri izlenmiştir. Reaktörden belirli zaman aralıklarında alınan örneklerde spektrofotometrik ölçümler ve toplam organik karbon (TOK) analizleri yapılmıştır. Alınan örneklerde spektrofotometrik ölçümler hemen yapılmıştır. Toplam organik karbon analizleri ise oksidasyon reaksiyonları durdurulduktan sonra yapılmıştır. Reaksiyonları durdurmak amacıyla stok sodyum sülfat çözeltisi kullanılmış ve kullanılan miktar ön deneysel çalışmalarla belirlenmiştir.



Şekil 3.1. Deney düzeneği.

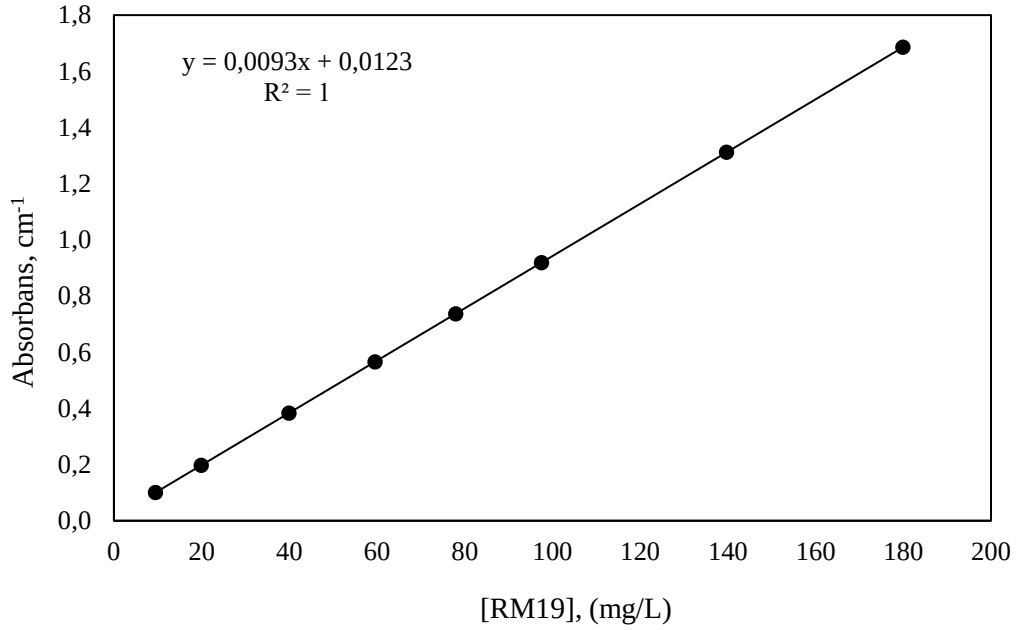
3.3.1 Spektrofotometrik analizler

Reaktörden belirli zaman aralıklarında alınan örneklerde renk giderimleri çözeltilerin absorbans değişimleri ile izlenmiştir. C.I. Reaktif Mavi 19 (RM19) boyar maddesi ile hazırlanan çözeltinin UV-VIS spektrofotometrede 190-1100 nm dalga boyu aralığı taranarak boyar maddenin en yüksek absorbans verdiği dalga boyu 592 nm olarak belirlenmiştir. RM19 boyar maddesine ait spektrum Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. RM19 boyar maddesine ait spektrum.

Kalibrasyon grafiğinin oluşturulması ve deneysel çalışmalar sırasında örneklerin analizleri de 592 nm dalga boyunda yapılmıştır. Hazırlanan kalibrasyon grafiği Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3. RM19 boyar maddesi için kalibrasyon grafiği.

3.3.2 Toplam organik karbon (TOK) analizleri

Reaktif Mavi 19 (RM19) boyar maddesinin nihai mineralizasyonunu izlemek amacıyla reaktörden belirli zaman aralıklarında alınan örneklerde toplam organik karbon (TOK) analizleri gerçekleştirilmiştir. Toplam organik karbon (TOK), Standart Metotlar 3510 B'de tanımlanan yüksek sıcaklıkta yakma metoduna uygun olarak Shimadzu marka TOC-V_{CPN}/TN_{M-1} cihazı ile analiz edilmiştir. Toplam organik karbon; numunenin toplam karbon (TC) ve inorganik karbon (IC) içeriğinin ölçülmesinin ardından IC değerinin TC değerinden çıkarılmasıyla bulunmuştur. Örnekler reaktörden alındıktan sonra oksidasyon reaksiyonlarını durdurmak amacıyla, önceden belirlenen miktarlarda sodyum sülfid (Na_2SO_3) ilave edilmiştir. Sodyum sülfid ilave edilen örnekler 5 dakika santrifüj edilmiş ve üst sıvı toplam organik karbon analizleri için kullanılmıştır. Analizden önce santrifüj işlemi, numunelerdeki herhangi bir kalıntının girişime neden olmasını veya cihaza zarar vermesini önlemek amacıyla yapılmıştır. Ayrıca cihazın korunması için yoğun renkli örnekler seyreltildikten sonra analiz edilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

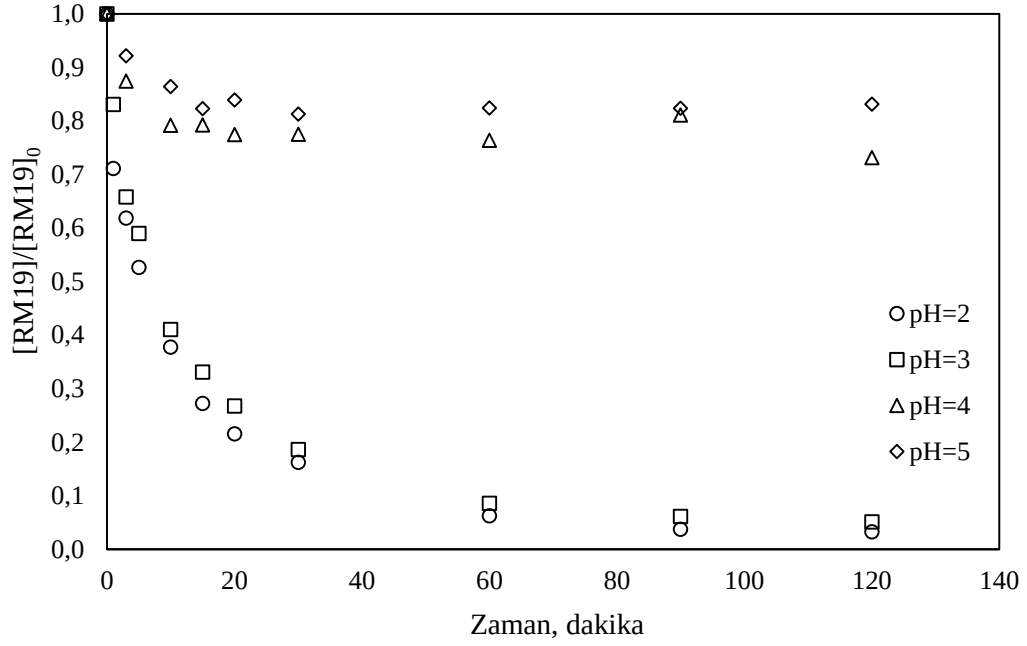
Bu çalışmada tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan boyar maddelerden biri olan Reaktif Mavi 19 (RM19) boyar maddesinin Fenton oksidasyonu (H_2O_2/Fe^{2+}) ile arıtımı incelenmiştir. Çalışmalar farklı başlangıç H_2O_2 , Fe^{2+} , RM19 konsantrasyonlarında ve farklı başlangıç pH değerlerinde yürütülmüştür. Arıtım verimliliği sentetik olarak hazırlanan boya çözeltilerinin renk giderimleri ve TOK içeriğindeki değişim ile izlenmiştir. Reaksiyonların birinci derece, yalancı (pseudo) birinci derece, ikinci derece, yalancı (pseudo) ikinci derece ve Behnajady-Modirdhahla-Ghanbery (BMG) modeli kinetikleri incelenerek en uygun kinetik model belirlenmiştir.

4.1 Farklı pH'larda RM19 Giderimi

Fenton proseslerinde reaksiyonun pH'ı verimliliği etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Fenton prosesi ile RM19 boyar maddesinin giderimine pH'ın etkisini incelemek amacıyla başlangıç RM19, H_2O_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonları sırasıyla 100, 100 ve 10 mg/L'de sabit tutularak farklı başlangıç pH değerlerinde (2, 3, 4 ve 5) çalışılmıştır. Reaksiyonların başlangıç pH değerleri stok olarak hazırlanan H_2SO_4 ve NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlanmış ve reaksiyon süresince pH değişimlerine müdahale edilmemiştir. Farklı başlangıç pH değerlerinde RM19 boyar maddesinin Fenton prosesi ile giderim verimi, belirli zaman aralıklarında reaktörden alınan numunelerin renk ve toplam organik karbon içeriğindeki değişimlerle izlenmiştir. Renk içeriğindeki değişimleri izlemek amacıyla 592 nm'de yapılan absorbans ölçümlerine göre giderim oranları Şekil 4.1'de verilmiştir.

Şekil 4.1 incelendiğinde, pH değişimlerine bağlı olarak renk gideriminin de değiştiği görülmektedir. 120 dakikalık reaksiyon süresince pH 4 ve 5'te sırasıyla %27 ve %18 renk giderimi elde edilirken pH 2 ve 3'te renk giderimi %97'lere çıkmıştır. Reaksiyonun ilk 30 dakikasında ise en yüksek %84 giderim elde edilmiştir. Sonuçlar, pH değerindeki düşüşle RM19 boyar maddesinin renk giderim veriminin arttığını göstermektedir.

Fenton prosesinin başarısı reaksiyon ortamında hidroksil radikallerinin üretimine bağlıdır ve oksidasyon reaksiyonları optimum pH 2-4 aralığında gerçekleşmektedir.



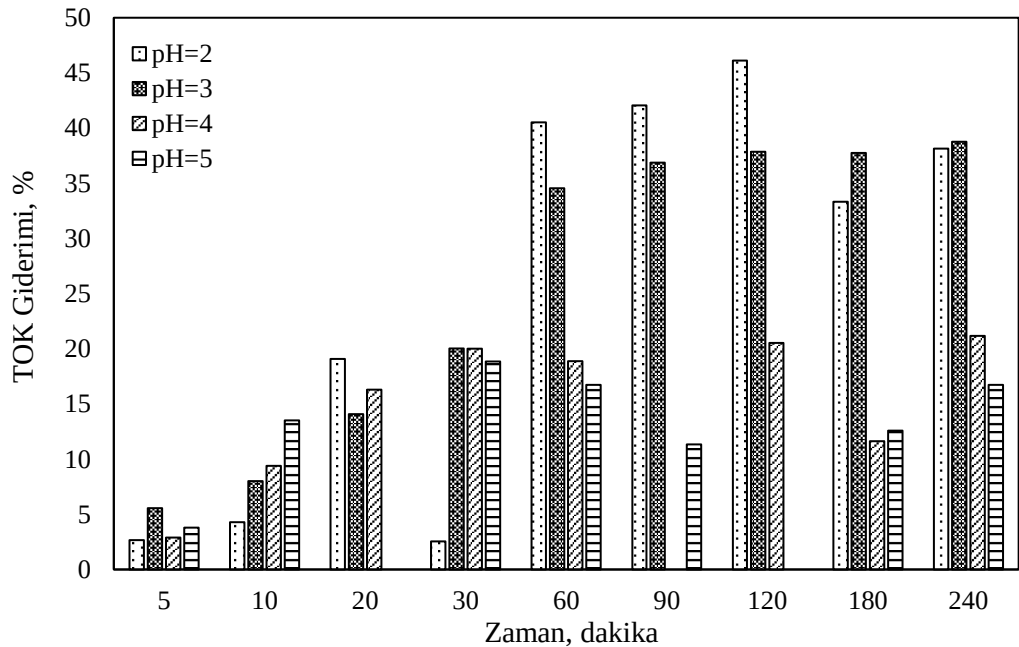
Şekil 4.1. Farklı başlangıç pH değerlerinde renk giderimi ($[H_2O_2]_0=100$ mg/L, $[RM19]_0=100$ mg/L, $[Fe^{2+}]_0=10$ mg/L, karıştırma hızı=400 rpm).

Asidik koşullarda reaksiyon veriminin artması, hidrojen peroksitin düşük pH'larda nisbeten daha kararlı formda bulunan Fe^{2+} katalizörlüğünde daha hızlı bozunarak reaksiyon ortamına daha fazla $HO\bullet$ radikali vermesinden kaynaklanmaktadır. Reaksiyon ortamında $HO\bullet$ radikali miktarının artması daha fazla boyar madde molekülünün parçalanmasını sağlayarak giderim oranını arttırmaktadır. Literatürde, hidrojen peroksit ve hidroksil radikallerinin oksitleme özelliklerinin asidik ortamlarda daha yüksek olduğu bildirilmiştir (Lücking vd., 1998). Neyens ve Baeyens, (2003) ortamda H^+ iyonlarının bulunmasının H_2O_2 'nin bozunmasını arttırdığını ve optimum reaksiyon koşullarının asidik olması gerektiğini belirtmişlerdir. Ayrıca Fenton prosesleri için optimum değer yaklaşık pH 3 olduğunu bildirmişlerdir. Reaksiyon pH'ının 4'ün üzerine çıkması durumunda ise reaksiyon ortamında çözünmüş halde bulunan Fe^{2+} katalizörünün ferrik hidroksit komplekslerine dönüşmesi ve Fe^{2+} katalizörünün etkinliğinin azalmasına neden olduğu bildirilmektedir (Litter, 2005). Literatür ve deneysel bulgulardan da hareketle çalışmanın bundan sonraki bölümlerinde yürütülen deneyler pH 3'te gerçekleştirilmiştir.

Lucas ve Peres, (2006) Reaktif Siyah 5 boyar maddesinin Fenton ve foto-Fenton prosesleriyle farklı pH değerlerinde giderimlerini çalışmışlar ve her iki proses için de pH 1'den pH 3'e doğru renk giderim veriminin arttığını ancak pH 3'ün üzerindeki değerlerde renk giderim veriminin pH 3'ten daha az olduğunu raporlamışlardır. Farklı

bir çalışmada reaktif, asit, direkt, dispers ve bazik boyar maddelerin H_2O_2/Fe^{2+} prosesi ile giderimi incelenmiş ve renk gideriminin pH değerinden oldukça etkilendiği belirtilmiştir. Çalışılan beş farklı boya türü için de en etkili pH değerinin 3,5'ten küçük olduğu raporlanmıştır (Kuo, 1992). Bu çalışmada elde edilen sonuçlar literatürdeki diğer çalışmalara benzerlik göstermektedir.

Farklı başlangıç pH değerlerinde yürütülen çalışmalarda, RM19 boyar maddesinin mineralizasyonu incelenmek amacıyla, belirli zaman aralıklarında reaktörden alınan örneklerde TOK analizleri yapılmıştır. Şekil 4.2'de verilen TOK giderimleri incelendiğinde farklı pH değerlerinde farklı miktarlarda TOK gideriminin olduğu görülmüştür. Başlangıç pH değerleri 2, 3, 4 ve 5'te, 240 dakikalık reaksiyon süresi sonunda sırasıyla %38, %39, %21 ve %17 oranlarında TOK giderimleri elde edilmiştir. Renk giderim sonuçlarına benzer şekilde asidik koşullarda TOK giderimlerinin nisbeten daha yüksek olduğu görülmüştür. Düşük pH değerlerinde H_2O_2 'nin katalizör varlığında daha hızlı bozunması ve reaksiyon ortamında daha fazla $HO\cdot$ radikali üretilmesi, renk giderimi ile birlikte TOK giderim verimini de arttırmıştır. Bununla birlikte, deneysel çalışma koşullarında, renk giderimlerine oranla TOK giderim verimlerinin daha düşük olduğu görülmüştür.

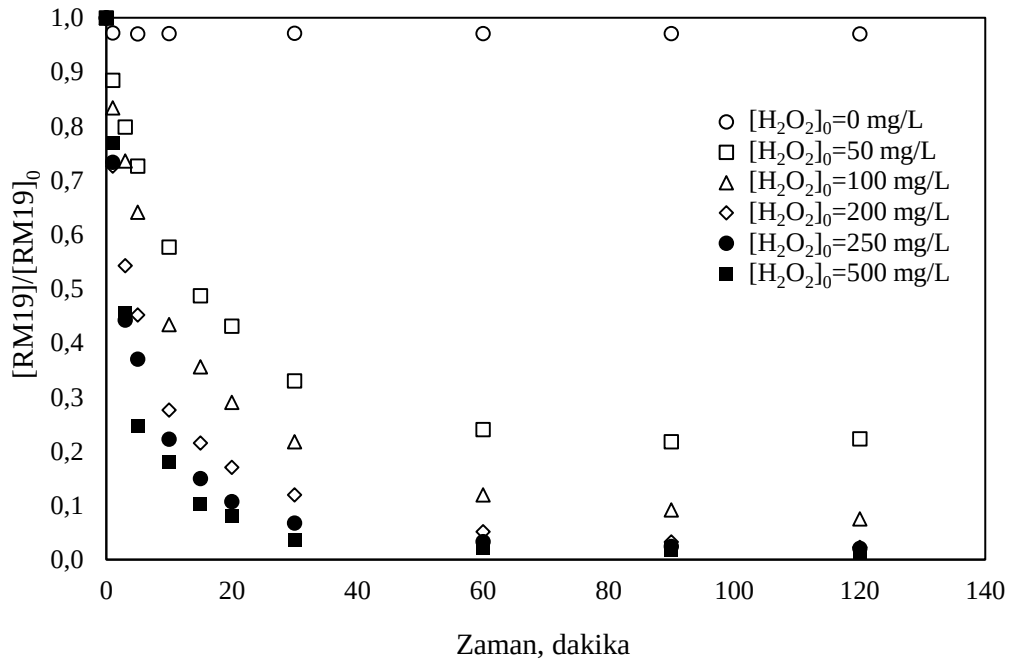


Şekil 4.2. Farklı başlangıç pH değerlerinde TOK giderimi ($[H_2O_2]_0=100$ mg/L, $[RM19]_0=100$ mg/L, $[Fe^{2+}]_0=10$ mg/L, karıştırma hızı=400 rpm).

4.2 Farklı H₂O₂ Dozlarında RM19 Giderimi

Fenton reaksiyonları, hidrojen peroksitin bozunması sonucu oluşan hidroksil radikallerinin oksitleyici özellikleri sayesinde gerçekleşir. Dolayısıyla hidrojen peroksit, reaksiyon ortamında üretilen hidroksil radikallerinin temel kaynağıdır. Bu nedenle hidrojen peroksitin Fenton oksidasyonu ve RM19 boyar maddesinin giderimine etkisini incelemek amacıyla 50 – 500 mg/L H₂O₂ dozlarında bir dizi deneysel çalışma yürütülmüştür. Bu setteki çalışmalarda, başlangıç RM19 ve Fe²⁺ konsantrasyonları sırasıyla 100 mg/L ve 10 mg/L olarak alınmış ve çözelti pH'ı 3'e ayarlanmıştır. Hidrojen peroksitin renk giderimine etkisi Şekil 4.3'te grafiksel olarak verilmiştir.

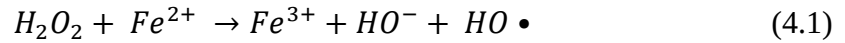
Şekil 4.3'te görüldüğü gibi hidrojen peroksitin olmadığı ortamda kayda değer bir renk giderimi olmazken hidrojen peroksit dozuyla birlikte renk gideriminde hızlı bir artış gözlenmiştir. Reaksiyonun ilk dakikasında 50, 100, 200, 250 ve 500 mg/L başlangıç hidrojen peroksit konsantrasyonlarında sırasıyla %11, %17, %27, %26 ve %24 oranlarında renk giderimi elde edilmiştir. Artan hidrojen peroksit dozuyla birlikte renk gideriminde de artış gözlenmiş ve 60 dakika sonunda belirtilen konsantrasyonlarda sırasıyla %76, %88, %95, %97 ve %98 oranlarında renk giderimleri elde edilmiştir.



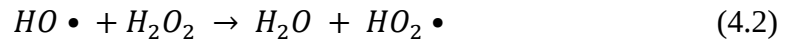
Şekil 4.3. Farklı başlangıç H₂O₂ konsantrasyonunun renk giderim verimine etkisi ([RM19]₀=100 mg/L, [Fe²⁺]₀=10 mg/L, pH=3, karıştırma hızı=400 rpm).

Literatürde, klorotriazin türü reaktif boya olan Reaktif Turuncu 4 boyasının giderimi Fenton ve foto-Fenton prosesleriyle çalışılmış ve başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun artmasının belirli bir konsantrasyon değerine kadar her iki proses için de renk giderimini arttırdığı raporlanmıştır (Muruganandham, 2004). Bu tezde yapılan deneysel çalışmalarda da başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun artmasıyla renk giderim veriminin arttığı görülmüştür. Fathima vd., (2008) ileri oksidasyon prosesleri ile boyahane atıksuyunun arıtım çalışmalarında, artan H_2O_2 başlangıç konsantrasyonlarında renk gideriminin belirli bir konsantrasyona kadar arttığını, bu konsantrasyondan daha yüksek değerlerde ise renk gideriminde önemli bir değişme olmadığını raporlamışlardır. Bu durumu, artan H_2O_2 konsantrasyonunun $HO\bullet$ radikallerini arttırdığı, ancak yüksek H_2O_2 konsantrasyonlarında H_2O_2 'nin $HO\bullet$ radikallerini tükettiği ve bu nedenle reaksiyonu daha fazla hızlandırmadığı şeklinde yorumlamışlardır.

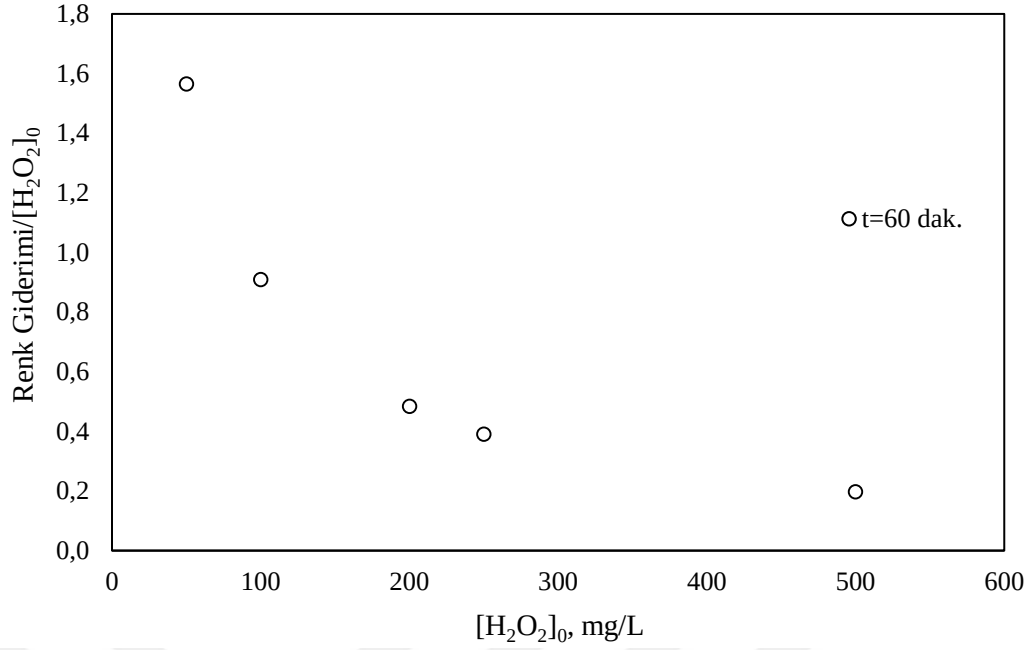
Aşağıda Denklem 4.1'de görüldüğü gibi, hidrojen peroksitin reaksiyon ortamında oluşan hidroksil radikallerinin kaynağı olması nedeniyle artan hidrojen peroksit dozuyla birlikte radikal üretimi ve buna bağlı olarak renk gideriminin artması genellikle beklenen bir durumdur.



Ancak ortamda fazla miktarda hidrojen peroksitin bulunması reaksiyon ortamında radikal harcayıcı etki gösterebilmekte ve arıtılması istenen hedef kirleticinin oksidasyon hızını düşürebilmektedir (Denklem 4.2).

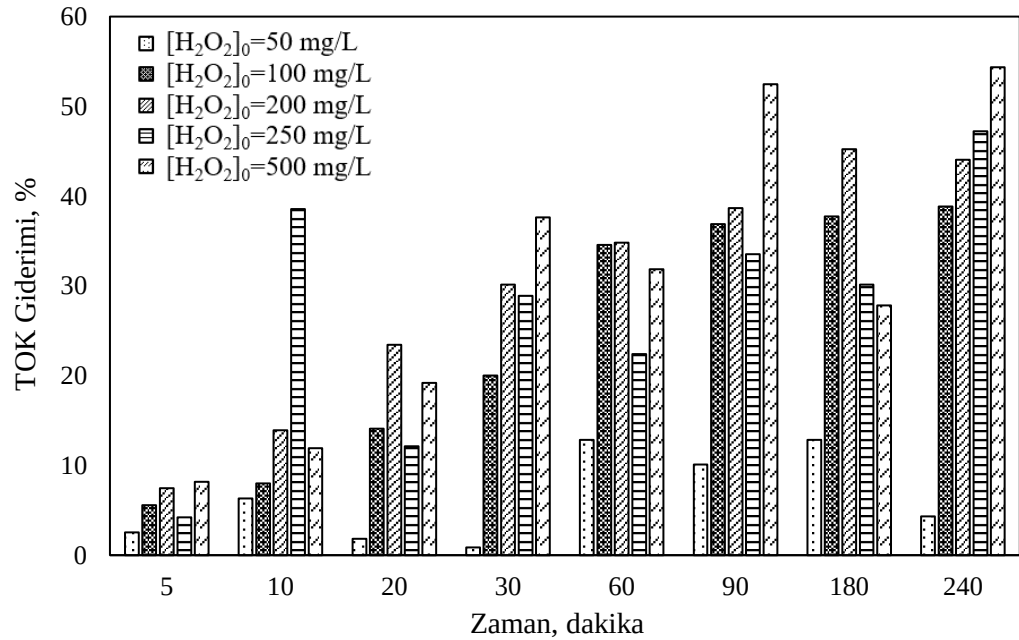


Deneysel çalışmalarımızda bu etki reaksiyonların ilk dakikalarında gözlenmiştir. Ayrıca Şekil 4.4'te verildiği gibi birim hidrojen peroksit başına renk giderimine bakıldığında da bu etkiyi görmek mümkündür. Bunun yanında fazla miktarda hidrojen peroksit kullanılması arıtım maliyetini de yükseltmektedir. Bu yüzden, Fenton proseslerinde, hidrojen peroksit miktarı kritik öneme sahip bir parametredir.



Şekil 4.4. Birim hidrojen peroksit başına renk giderimi ($[RM19]_0=100$ mg/L, $[Fe^{2+}]_0=10$ mg/L, pH=3, karıştırma hızı=400 rpm, t=60 dak.).

Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonları ile yapılan çalışmalarda, belirli zaman aralıklarında reaktörden alınan numunelerde TOK giderimleri incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.5'te verilmiştir.



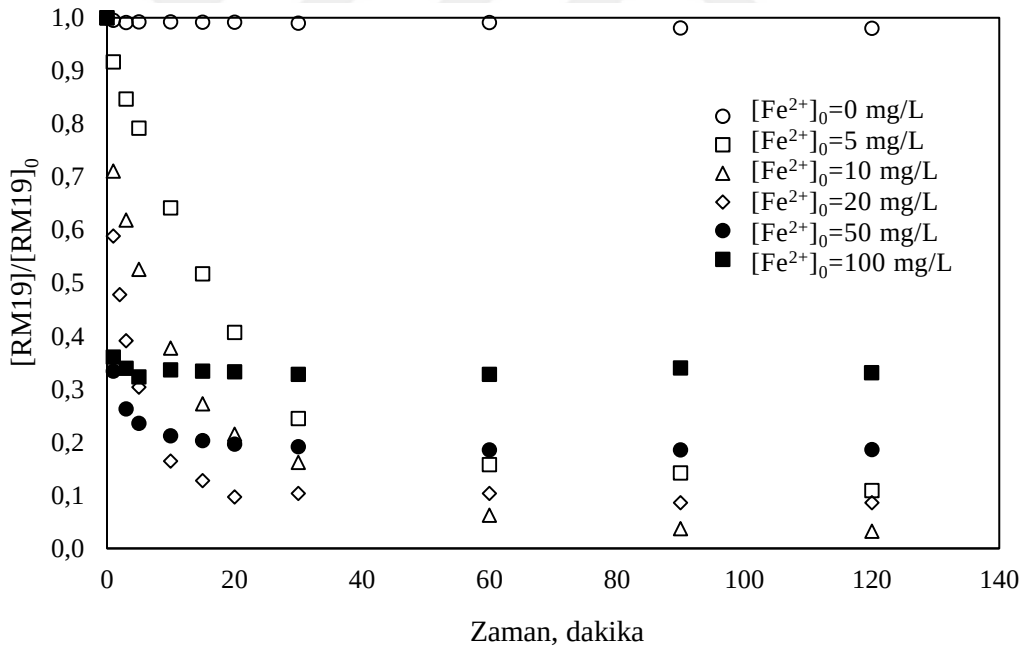
Şekil 4.5. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun TOK giderimine etkisi ($[RM19]_0=100$ mg/L, $[Fe^{2+}]_0=10$ mg/L, pH=3, karıştırma hızı=400 rpm).

Şekil 4.5 incelendiğinde, bütün farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında farklı oranlarda TOK giderimi olduğu görülmektedir. Başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun

artmasına bağı olarak TOK gideriminin de arttığı görülmüştür. En yüksek TOK giderimi 500 mg/L H₂O₂ konsantrasyonunda yaklaşık %54 olarak elde edilmiştir. Başlangıç H₂O₂ konsantrasyonunun artması, reaksiyon ortamında oluşan HO• radikali miktarını arttırdığından daha fazla boyar madde molekülünün parçalanmasını sağlamıştır. Ancak, renk gideriminde olduğu gibi yüksek oranlarda TOK gideriminin olmadığı, mineralizasyonun düşük oranlarda gerçekleştiği görülmüştür.

4.3 Farklı Fe²⁺ Dozlarında RM19 Giderimi

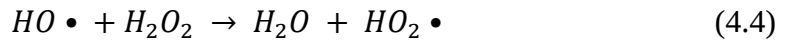
Fenton prosesinde çözülmüş Fe²⁺ iyonları, hidrojen peroksitin ayrışma reaksiyonlarını başlatıcı, katalizleyici etkisiyle hidroksil radikallerinin oluşumunda temel rol oynar. Çalışmanın bu bölümünde, çözülmüş Fe²⁺ iyonlarının RM19 boyar maddesinin giderimi üzerine olan etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, pH 3'te hidrojen peroksit ve RM19 derişimleri sabit tutularak farklı Fe²⁺ derişimleri (0, 5, 10, 20, 50 ve 100 mg/L) denenmiş ve renk giderimine ait sonuçlar Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6. Farklı başlangıç Fe²⁺ konsantrasyonunun renk giderimine etkisi ([RM19]₀=100 mg/L, [H₂O₂]₀=100 mg/L, pH=3, karıştırma hızı=400 rpm).

Şekil 4.6'da görüldüğü gibi Fe²⁺ katalizörü ilave edilmeden gerçekleştirilen reaksiyonda renk giderimi olmamıştır. Literatürde katalizör kullanmadan sadece H₂O₂'nin Reaktif Mavi 19 boyar maddesinin parçalanmasında etkili olmadığı raporlanmıştır (Rodriguez vd., 2008). Artan katalizör dozuyla birlikte renk

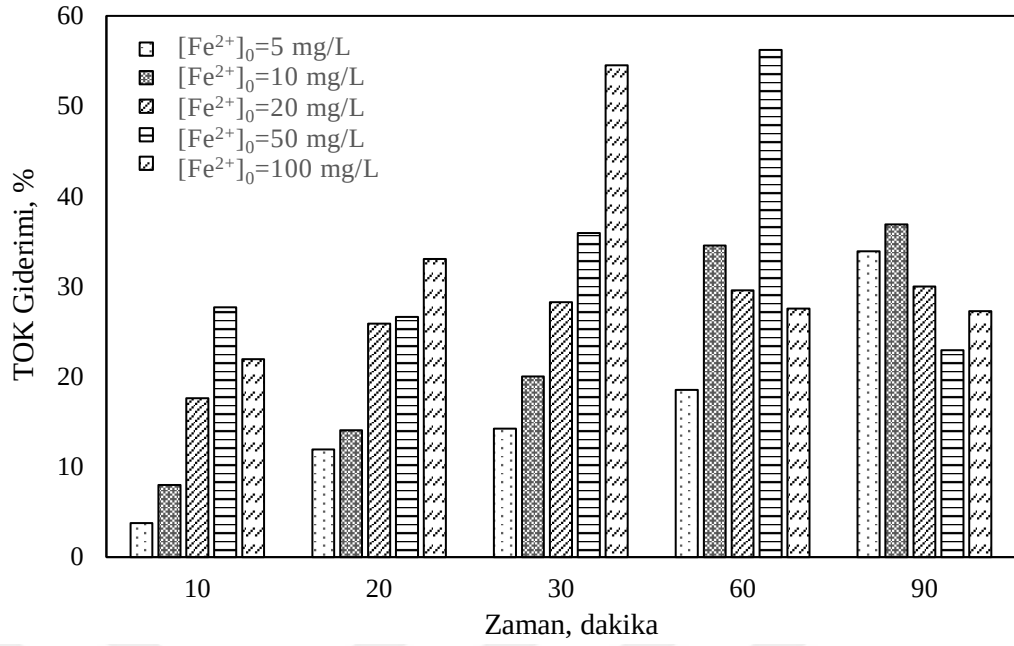
gideriminde de hızlı bir artış gözlenmiş ve reaksiyonların başlarında yüksek oranlarda giderim olduğu görülmüştür. Artan Fe^{2+} dozlarıyla birlikte renk gideriminin de artmasının, Fenton reaksiyonlarında oluşan hidroksil radikallerinin artışına bağlı olduğu düşünülmektedir. Artan katalizör miktarının renk giderimine olumlu katkısı görülmesine rağmen belirli bir dozun üzerine çıkıldığında arıtmak istenen boyar maddenin giderimini inhibe ettiği görülmüştür. Bu durumun nedeni aşağıdaki reaksiyonlarla açıklanmıştır (Neyens ve Baeyens, 2003).



Deneyisel veriler ve yukarıdaki reaksiyonlardan görüldüğü gibi çözünmüş demir iyonları, hidrojen peroksitin ayrışma reaksiyonlarını kataliz etmenin yanında, oluşan hidroksil radikallerini harcayıcı etki de gösterebilmektedir. Bu durum, düşük Fe^{2+} dozlarının radikal üretiminde etkili olduğu ancak yüksek Fe^{2+} dozlarının radikal harcayıcı olarak davrandığı şeklinde yorumlanmıştır.

Benzer durum TOK giderim sonuçlarında da görülmüştür. Farklı Fe^{2+} dozlarında, belirli zaman aralıklarında reaktörden alınan numunelerde yapılan TOK analizleri ile RM19 boyar maddesinin mineralizasyonu incelenmiştir. Elde edilen TOK giderim sonuçları Şekil 4.7’de verilmiştir.

Şekil 4.7’deki sonuçlar incelendiğinde farklı çözünmüş Fe^{2+} konsantrasyonlarında farklı oranlarda TOK giderimlerinin olduğu görülmüştür. 90 dakika reaksiyon süresi sonunda 5, 10, 20, 50 ve 100 mg/L Fe^{2+} konsantrasyonlarında sırasıyla ortalama %34, %37, %30, %23 ve %27 oranlarında TOK giderimleri elde edilmiştir. Artan katalizör dozuyla birlikte TOK giderimleri de belirli bir Fe^{2+} dozuna kadar artmış, bu değerden daha yüksek Fe^{2+} dozajlarında TOK giderimleri daha düşük oranlarda gerçekleşmiştir. Bu durumun nedeni de yüksek katalizör dozlarının radikal harcayıcı etkisine bağlanmıştır. Renk giderimlerinde olduğu gibi yüksek oranlarda TOK gideriminin olmadığı, mineralizasyonun düşük oranlarda gerçekleştiği görülmüştür.



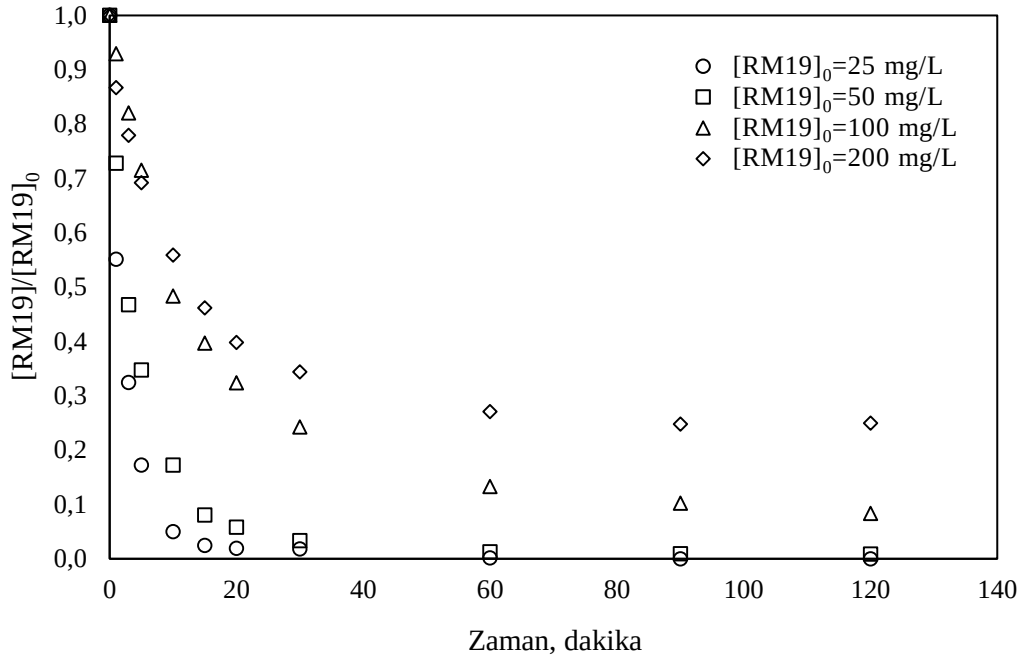
Şekil 4.7. Farklı Fe²⁺ konsantrasyonunun TOK giderimine etkisi ([RM19]₀=100 mg/L, [H₂O₂]₀=100 mg/L, pH=3, karıştırma hızı=400 rpm).

4.4 Farklı RM19 Dozlarında Boyar Madde Giderimi

Bir antrakinon boyar madde olan Reaktif Mavi 19'un atıksu içerisindeki miktarının Fenton prosesi ile giderim verimine etkisini araştırmak için farklı boyar madde konsantrasyonlarında çalışmalar yapılmıştır. Başlangıç H₂O₂ ve Fe²⁺ konsantrasyonları sırasıyla 100 mg/L ve 10 mg/L'de sabit tutularak farklı başlangıç RM19 konsantrasyonlarında (25, 50, 100 ve 200 mg/L) çalışılmıştır. Bütün deneylerde, reaksiyonların başlangıç pH değeri 3 olarak ayarlanmıştır. Reaksiyon süresince RM19 boyar maddesinin Fenton reaksiyonu ile giderim verimi belirli zaman aralıklarında alınan numunelerin 592 nm'de absorbans ölçümleri yapılarak hesaplanmış ve Şekil 4.8'de verilmiştir.

Şekil 4.8 incelendiğinde, 25 mg/L ile 200 mg/L arasında başlangıç RM19 konsantrasyonu arttıkça renk giderim oranlarında azalma olduğu görülmektedir. 200 mg/L ve 100 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında, 30 dakika sonunda renk giderim oranları sırasıyla yaklaşık %66 ve %76 iken 60 dakika sonunda ise sırasıyla %73 ve %87 olarak elde edilmiştir. Her iki konsantrasyon için 60 dakikadan sonra ilerleyen reaksiyon süresince giderim oranlarında önemli bir değişim olmamıştır. Yapılan deneylerde, boyar madde başlangıç konsantrasyonu azaldıkça

renk giderim hızının ve veriminin arttığı görülmüştür. 25 mg/L ve 50 mg/L başlangıç RM19 konsantrasyonlarında 20 dakikada sırasıyla yaklaşık %98 ve %96 oranlarında, 60 dakikada ise sırasıyla yaklaşık %100 ve %99 oranlarında renk giderimi elde edilmiştir. En yüksek oranda ve en hızlı renk giderimi, en düşük boyar madde konsantrasyonunda elde edilmiştir.

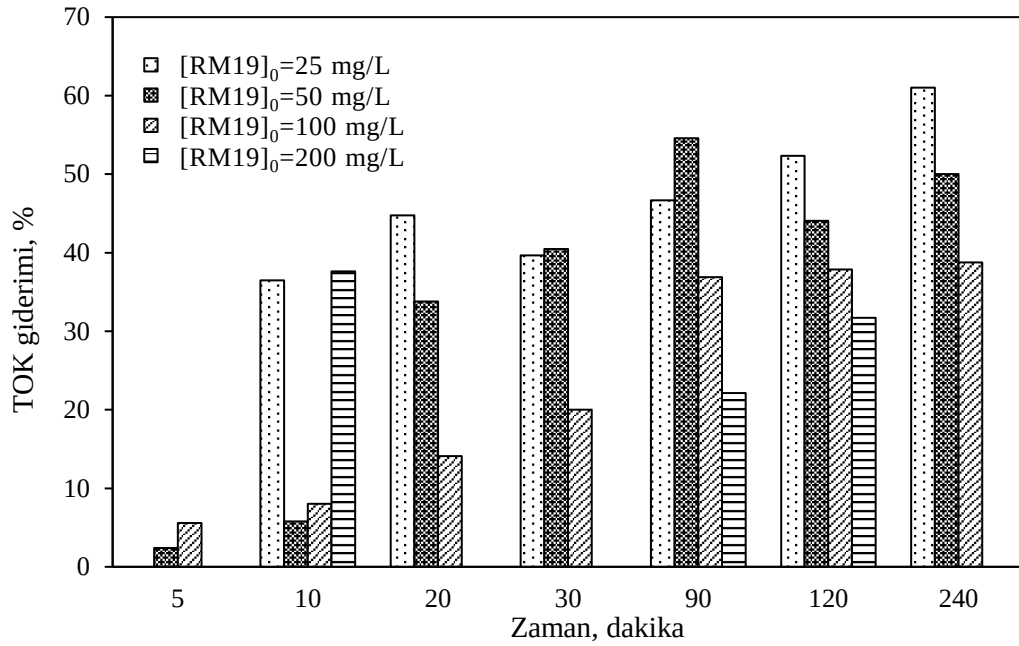


Şekil 4.8. Başlangıç boya konsantrasyonunun renk giderimine etkisi ($[H_2O_2]_0=100$ mg/L, $[Fe^{2+}]_0=10$ mg/L, pH=3, karıştırma hızı=400 rpm).

Başlangıç H_2O_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonları sabit tutularak farklı başlangıç RM19 konsantrasyonlarında yapılan çalışmalarda, boyar madde konsantrasyonu arttıkça giderim veriminin azaldığı görülmüştür. Ayrıca, düşük boyar madde konsantrasyonlarında daha kısa sürede yüksek oranlarda giderim elde edilirken, başlangıç boyar madde konsantrasyonu arttıkça giderim süresinin arttığı ve giderim oranının düştüğü görülmüştür. Bunun nedeni, reaksiyon ortamında H_2O_2 'nin bozunması sonucu oluşan $HO\cdot$ radikali ile boyar madde molekülü oranına bağlıdır. Boyar madde konsantrasyonunun düşük olduğu durumlarda, $HO\cdot$ /boyar madde oranı yüksektir ve boyar madde moleküllerinin parçalanma oranı yükselir. Başlangıç boyar madde konsantrasyonu arttıkça, boya molekülü başına düşen $HO\cdot$ radikali oranı azaldığından reaksiyonun giderim oranı da azalmaktadır. Ayrıca, yüksek RM19 başlangıç konsantrasyonlarında belirli bir reaksiyon süresinden sonra giderim oranında önemli bir değişiklik olmaması, reaksiyon ortamındaki H_2O_2 'nin tamamen bozunarak tükenmesi nedeniyle boyar madde molekülleri ile reaksiyona girecek daha

fazla HO• radikali üretilmemesinden kaynaklanabilir. Literatürde Reaktif Turuncu 4 boyar maddesinin Fenton prosesiyle giderimi çalışılmış ve boyar madde başlangıç konsantrasyonu arttıkça giderim oranının azaldığı raporlanmıştır (Muruganandham, 2004). Yaptığımız deneysel çalışmalarda literatür ile benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Farklı başlangıç RM19 konsantrasyonlarında, belirli zaman aralıklarında reaktörden alınan numunelerde TOK analizleri yapılarak RM19 boyar maddesinin mineralizasyonu incelenmiştir ve TOK giderim oranları Şekil 4.9’de verilmiştir.

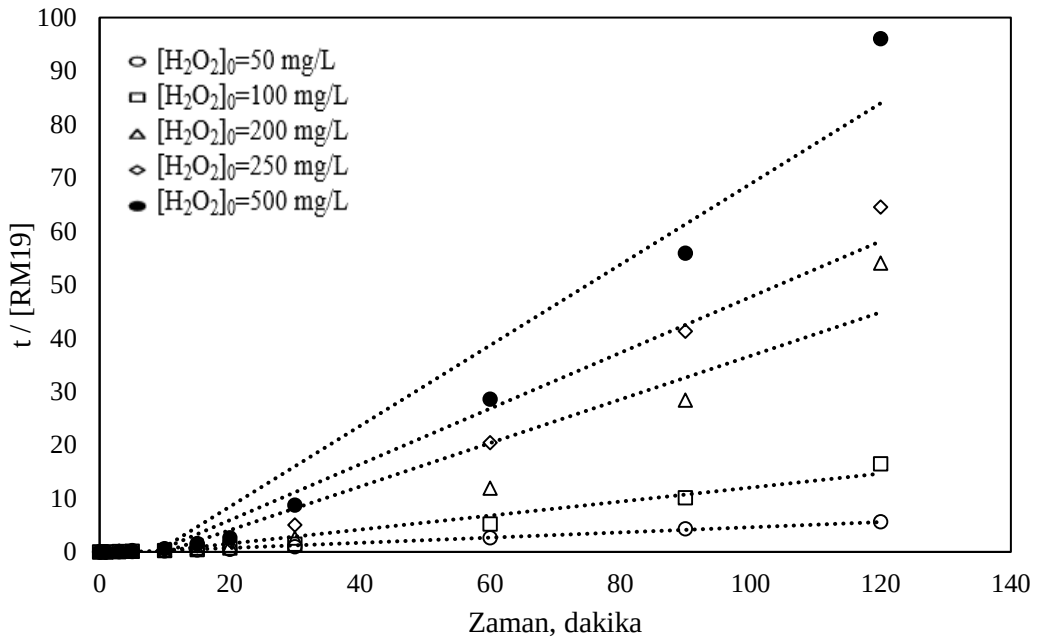


Şekil 4.9. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun TOK giderimine etkisi ([H₂O₂]₀=100 mg/L, [Fe²⁺]₀=10 mg/L, pH=3, karıştırma hızı=400 rpm).

Farklı başlangıç RM19 konsantrasyonlarında yapılan çalışmalarda, bütün boyar madde konsantrasyonlarında farklı oranlarda TOK giderimi olduğu görülmüştür (Şekil 4.9). Renk giderimlerinde olduğu gibi boyar madde başlangıç konsantrasyonu arttıkça TOK gideriminin de azaldığı görülmektedir. En yüksek TOK giderimi, en düşük başlangıç boyar madde konsantrasyonu olan 25 mg/L’de %61 olarak gerçekleşmiştir. Düşük başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında %100 renk giderimi olmasına rağmen TOK giderimleri düşük oranlarda gerçekleşmiştir ve boyar maddenin tam mineralizasyonu gerçekleşmemektedir.

4.5 Fenton Deneyleri için Reaksiyon Kinetikleri

Fenton prosesleri ile Reaktif Mavi 19 (RM19) boyar maddesinin farklı çalışma koşullarında (farklı başlangıç pH değerleri, RM19, H₂O₂ ve Fe²⁺ konsantrasyonları) giderim çalışmalarının reaksiyon kinetikleri incelenmiştir. Reaksiyonların kinetiklerini bulmak için birinci derece, yalancı (pseudo) birinci derece, ikinci derece ve yalancı (pseudo) ikinci derece reaksiyon kinetikleri uygulanmış ve Fenton prosesleri ile RM19 giderimine en uygun kinetik belirlenmiştir.



Şekil 4.10. Farklı başlangıç H₂O₂ konsantrasyonlarında Fenton proseslerinin yalancı ikinci derece kinetik analizi ([RM19]₀=100 mg/L, [Fe²⁺]₀=10 mg/L, pH=3, karıştırma hızı=400 rpm).

Farklı başlangıç H₂O₂ konsantrasyonlarında gerçekleştirilen Fenton reaksiyonlarının birinci derece, yalancı birinci derece ve ikinci derece kinetik grafikleri Ekler bölümünde Şekiller A.6-A.8’de verilmiştir. Yalancı ikinci derece kinetik grafiği Şekil 4.10’da verilmiştir. Farklı başlangıç H₂O₂ konsantrasyonları için diğer kinetik analizleri ve diğer çalışma koşullarının kinetik analizleri Ekler bölümünde verilmiştir. Farklı reaksiyon koşulları için hazırlanan kinetik grafiklerinden elde edilen reaksiyon sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.1’de listelenmiştir.

Reaksiyon kinetikleri (Çizelge 4.1) incelendiğinde, en yüksek korelasyon katsayılarının yalancı ikinci derecede olduğu ve deneysel verilere yalancı ikinci derece

kinetiğinin daha yüksek uygunluk gösterdiği görülmektedir. Fenton prosesleri ile RM19 boyar maddesinin farklı reaksiyon koşullarında giderimi, yalancı ikinci derece kinetiği ile açıklanabilir.

Bu kinetik modellerinin yanında, Behnajady vd., (2007) Fenton prosesleri ile C.I. Asit Sarı 23 (AY23) boyar maddesinin giderim kinetiğini simule etmek için Denklem 4.6'da verilen Behnajady-Modirdhahla-Ghanbery (BMG) modelini türetmişlerdir.

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{t}{m+bt} \quad (4.6)$$

C: AY23 boyar maddesinin t (dakika) zamanındaki konsantrasyonu,

C₀: AY23 boyar maddesinin başlangıç (t=0) konsantrasyonu,

b: reaksiyon kinetiği sabiti,

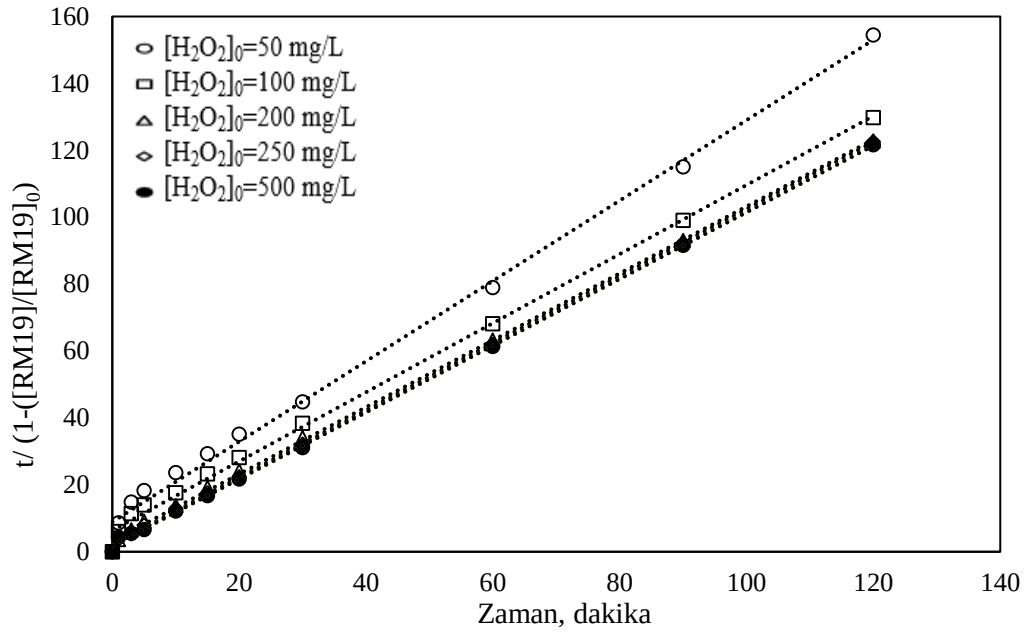
m: oksidasyon kapasitesi sabiti,

Reaksiyon sabitlerini bulmak için Denklem 4.3 lineer hale getirildiğinde:

$$\frac{t}{1-C/C_0} = m + bt \quad (4.7)$$

Denklem 4.7'de bulunan $t/(1-C/C_0)$ 'ın zamana karşı grafiği çizildiğinde, kesişim noktası m ve eğimi b olan düz bir çizgi elde edilir. Grafikten hesaplanan m sabitinin 1/m şeklinde gösterimi; prosesteki boyar maddenin başlangıç giderim oranını ve b sabitinin 1/b şeklinde gösterimi; zaman içerisinde teorik olarak maksimum boyar madde giderim oranını gösterir (Behnajady vd., 2007).

BMG kinetik modeline göre farklı başlangıç H₂O₂ konsantrasyonlarında yapılan deneysel verilerin zamana karşı $t/(1-C/C_0)$ grafiği Şekil 4.11'de verilmiştir. Diğer çalışma koşullarının BMG kinetik modeline göre analizi Ekler bölümünde (Şekil A.5, Şekil A.13 ve Şekil A.18) verilmiştir. BMG kinetik modeline göre grafiklerden hesaplanan reaksiyon sabitleri ve korelasyonlar Çizelge 4.1'de listelenmiştir.



Şekil 4.11. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında Fenton proseslerinin BMG modeli kinetik analizi ($[\text{RM19}]_0=100 \text{ mg/L}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0=10 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=3$, karıştırma hızı=400 rpm).

Çizelge 4.1 incelendiğinde, deneysel verilerin BMG modeline göre çizilen kinetik grafiklerinin diğer kinetik hesaplamalarından daha yüksek korelasyon verdiği ve deneysel verilere daha uygun olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.1. Farklı başlangıç pH, $[\text{RM19}]$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ ve $[\text{Fe}^{2+}]$ koşullarında 1. derece, yalancı (pseudo) 1. derece, 2. derece, yalancı (pseudo) 2. derece ve BMG modeli kinetik sabitleri.

Değişken		1. derece		Yalancı (pseudo) 1. derece		2. derece		Yalancı (pseudo) 2. derece		BMG modeli		
		k	R^2	k'	R^2	k	R^2	k	R^2	m	b	R^2
pH	2	0,0358	0,7355	0,0281	0,9006	0,0026	0,9818	0,3057	0,9416	3,8266	1,0041	0,9982
pH	3	0,0311	0,7299	0,0245	0,8875	0,0019	0,9935	0,2166	0,9525	5,5398	1,0098	0,9975
pH	4	0,0038	-3,8770	0,0011	0,2415	0,00005	-3,696	0,0143	0,9995	8,5587	3,7669	0,9949
pH	5	0,0023	-2,9170	0,0005	0,0756	0,00003	-3,217	0,0130	1	-4,7435	5,9161	0,9992
$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$	50	0,0170	0,5258	0,0124	0,7851	0,0004	0,8161	0,0100	0,9917	8,8960	1,2010	0,9947
$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$	100	0,0271	0,6914	0,0210	0,8688	0,0011	0,9917	0,0161	0,9588	6,3825	1,0325	0,9967
$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$	200	0,0390	0,6599	0,0295	0,8827	0,0035	0,9882	0,0407	0,9130	3,2316	0,9998	0,9991
$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$	250	0,0424	0,4991	0,0298	0,7930	0,0047	0,9875	0,0604	0,9592	2,2027	1,0023	0,9996
$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$	500	0,0477	0,3729	0,0328	0,7523	0,0069	0,9862	0,0859	0,9510	1,8123	0,9967	0,9996
$[\text{Fe}^{2+}]_0$	5	0,0226	0,7908	0,0189	0,8732	0,0008	0,9713	0,1006	0,9624	12,6670	1,0160	0,9841
$[\text{Fe}^{2+}]_0$	10	0,0358	0,7355	0,0281	0,9006	0,0026	0,9824	0,3057	0,9416	4,3360	0,9992	0,9980
$[\text{Fe}^{2+}]_0$	20	0,0297	-0,8050	0,0144	0,4570	0,0014	0,1914	0,1361	0,9945	1,1463	1,0847	0,9998
$[\text{Fe}^{2+}]_0$	50	0,0212	-3,6210	0,0058	0,2190	0,0006	-2,331	0,0600	0,9999	0,3185	1,2253	1
$[\text{Fe}^{2+}]_0$	100	0,0138	-4,9080	0,0022	0,0772	0,0002	-4,766	0,0286	0,9984	0,4362	1,5007	0,9996
$[\text{RM19}]_0$	25	0,1321	0,6783	0,1010	0,8659	0,0927	0,9226	2,5399	0,9586	0,7687	0,9920	0,9999
$[\text{RM19}]_0$	50	0,0533	0,4829	0,0383	0,7730	0,0237	0,9675	1,6653	0,8705	1,7897	0,9903	0,9996
$[\text{RM19}]_0$	100	0,0257	0,7576	0,0208	0,8765	0,0011	0,9930	0,1311	0,9588	9,5577	1,0087	0,9922
$[\text{RM19}]_0$	200	0,0159	0,3465	0,0108	0,7345	0,0002	0,7163	0,0243	0,9945	7,3777	1,2637	0,9969

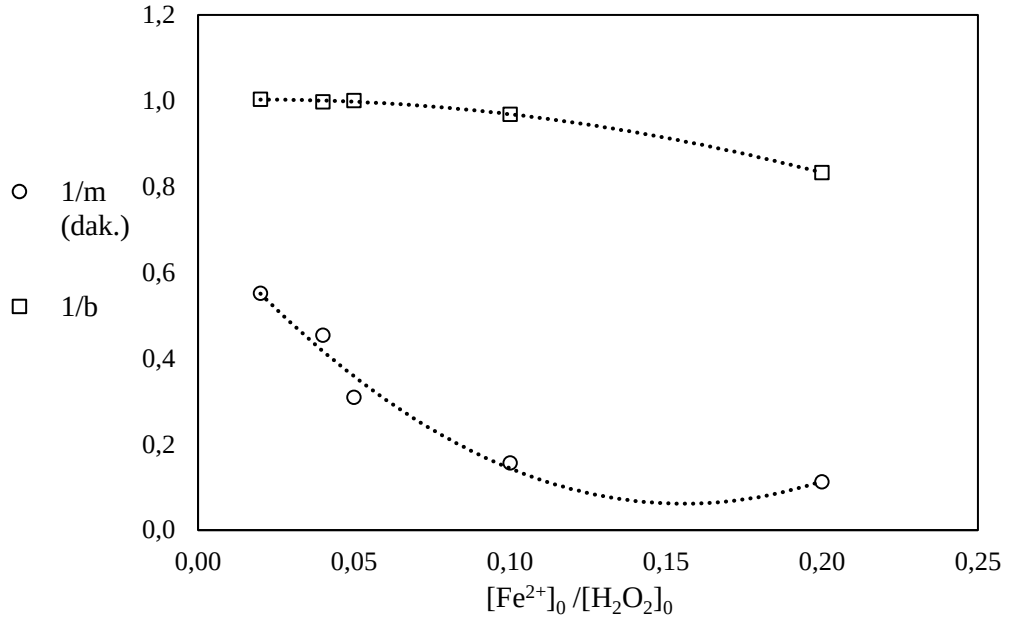
Behnajady vd., (2007) tarafından türetilen BMG kinetik modeli, Tunç vd., (2012) tarafından Asit Kırmızı 66 ve Direkt Mavi 71 boyaalarının Fenton prosesi ile giderim kinetiğini açıklamada kullanılmış ve farklı reaksiyon koşullarındaki deneysel verilerin BMG modeliyle iyi açıklanabildiği belirtilmiştir. Ayrıca, $1/m$ ve $1/b$ sabitlerinin Fe^{2+}/H_2O_2 oranı, pH, boya konsantrasyonu ve sıcaklık gibi çeşitli çalışma parametreleri ile korelasyonunun yapılabileceği bildirilmiştir (Tunç vd., 2012).

Literatürde verildiği gibi (Tunç vd., 2012) farklı çalışma koşullarının ($[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$, pH ve [RM19]) $1/m$ ve $1/b$ değerlerine karşı grafikleri çizilerek (Şekiller 4.12 – 4.14) korelasyonları bulunmuştur ve Fenton prosesinin matematiksel denklemleri türetilmiştir (Çizelge 4.2).

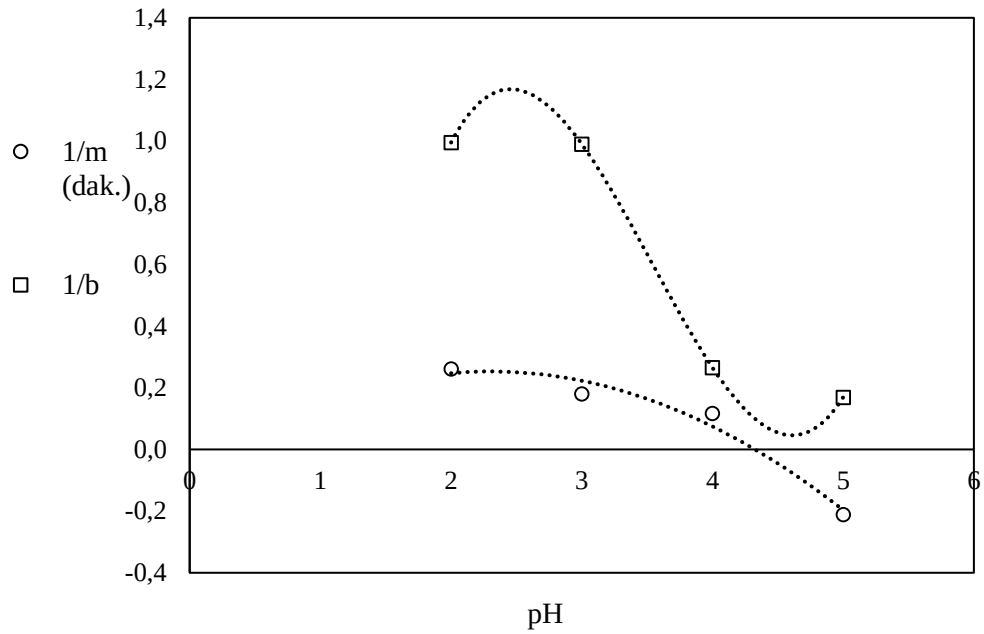
Çizelge 4.2. $1/m$ ve $1/b$ değerlerine göre farklı çalışma koşullarının ($[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$, pH ve [RM19]) matematiksel denklemleri.

Parametre	Denklem	R^2
$[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$	$1/m = 26,602([Fe^{2+}]/[H_2O_2])^2 - 8,2792([Fe^{2+}]/[H_2O_2]) + 0,7058$	0,9724
	$1/b = -5,206([Fe^{2+}]/[H_2O_2])^2 + 0,2004([Fe^{2+}]/[H_2O_2]) + 1,0008$	0,9993
pH	$1/m = -0,0617pH^2 + 0,284pH - 0,0738$	0,9693
	$1/b = 0,2246pH^3 - 2,381pH^2 + 7,6319pH - 6,5408$	1
[RM19]	$1/m = 1 \times 10^{-4}[RM19]^2 - 0,0279[RM19] + 1,8562$	0,9649
	$1/b = -1 \times 10^{-5}[RM19]^2 + 0,001[RM19] + 0,9864$	0,9995

Şekil 4.12’de, Fe^{2+}/H_2O_2 oranı düşükken $1/m$ ve $1/b$ değerlerinin maksimum olduğu görülmektedir. Düşük Fe^{2+}/H_2O_2 oranında $1/m$ değerinin maksimum olması, kirleticinin daha hızlı başlangıç parçalanma oranını ifade etmektedir. Fe^{2+}/H_2O_2 oranı arttıkça $1/m$ ve $1/b$ değerlerinin düşmesi, RM19’un başlangıç parçalanma oranının ve teorik maksimum giderimin azaldığını göstermektedir.

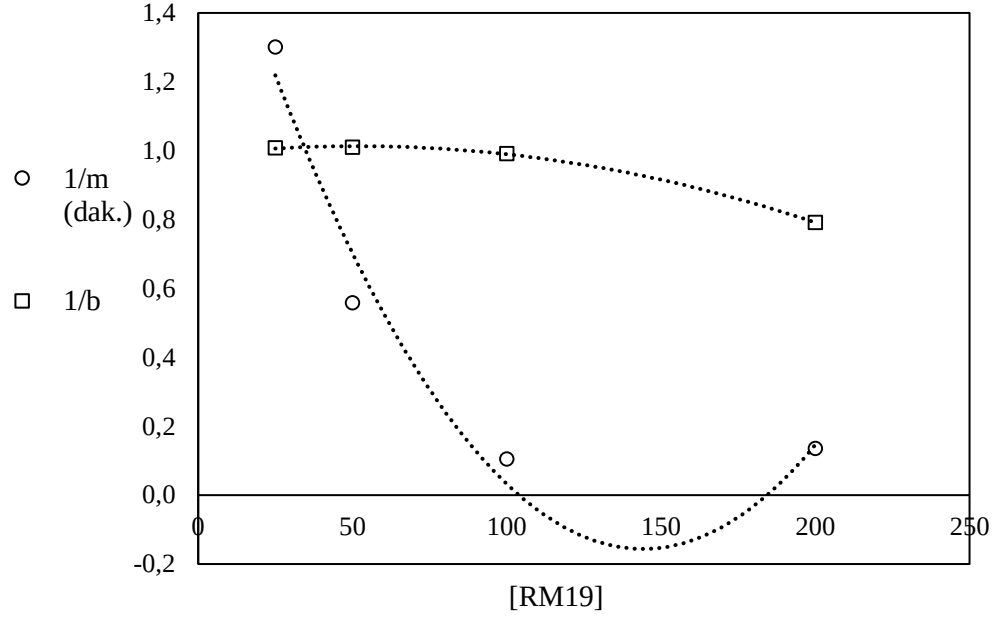


Şekil 4.12. $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$ 'nin $1/m$ ve $1/b$ ile korelasyonu.



Şekil 4.13. pH'nın $1/m$ ve $1/b$ ile korelasyonu.

Şekil 4.13'te $1/m$ ve $1/b$ değerlerinin pH ile korelasyonu gösterilmektedir. Başlangıç pH 2 ve 3 değerlerinde $1/b$ değeri maksimumdur ve teorik maksimum giderimin en yüksek olduğu noktalardır. Başlangıç pH değeri arttıkça $1/m$ ve $1/b$ değerlerinin azalması, artan pH değerlerinde RM19'un başlangıç parçalanma oranının ve teorik maksimum giderim oranının azalacağını göstermektedir. Yaptığımız deneysel çalışmalarda benzer sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 4.14. [RM19]'un 1/m ve 1/b ile korelasyonu.

Şekil 4.14 incelendiğinde, minimum RM19 konsantrasyonunda maksimum başlangıç parçalanma oranı ve maksimum teorik giderim olduğu görülmektedir. Başlangıç RM19 konsantrasyonu arttıkça 1/m değerinin hızlı bir şekilde azalması, artan RM19 konsantrasyonlarında başlangıç parçalanma oranının hızlı bir şekilde düşeceğini göstermektedir. Diğer yandan, RM19 konsantrasyonu arttıkça, zamana bağlı teorik maksimum giderim oranındaki düşüşün daha az olduğu görülmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan antrakinon yapılı Reaktif Mavi 19 (RM19) boyar maddesinin tam karışımli-kesikli cam reaktörde Fenton oksidasyonu (H_2O_2/Fe^{2+}) ile arıtımı incelenmiştir. Başlangıç reaksiyon pH'ı, H_2O_2 , Fe^{2+} ve RM19 konsantrasyonlarının Fenton oksidasyonu ile RM19 boyar maddesinin giderim verimine etkileri analiz edilerek optimum reaksiyon koşulları belirlenmeye çalışılmıştır. Reaktörlerden belirli zaman aralıklarında alınan numunelerde 592 nm'de absorbans taraması yapılmış ve RM19 boyar maddesinin renk giderim verimi izlenmiştir. Ayrıca, alınan numunelerde toplam organik karbon (TOK) analizleri ile RM19 boyar maddesinin mineralizasyonu incelenmiştir. Farklı reaksiyon koşullarında elde edilen veriler analiz edilerek reaksiyon kinetikleri çıkarılmıştır.

Fenton prosesi ile RM19 boyar maddesinin gideriminde farklı başlangıç pH değerlerinde çalışmalar yapılmış ve pH'ın renk ve TOK giderimine etkisi incelenmiştir. Başlangıç pH 4 ve 5 değerlerinde renk giderimleri düşük olmuştur. Reaksiyonların başlangıç pH değeri düştükçe renk giderim oranları artmış, düşük pH değerlerinde daha hızlı ve daha yüksek giderim elde edilmiştir. Başlangıç pH değerleri 2 ve 3'te renk giderimleri birbirine çok yakın oranlarda gerçekleşmiştir. Literatürde, Fenton prosesleriyle boyar madde giderimi yapılan farklı çalışmalarda (Kuo, 1992; Neyens ve Baeyens, 2003) optimum koşulların asidik olduğu ve pH değerinin yaklaşık 3 (Neyens ve Baeyens, 2003) olduğu raporlanmıştır. Yapılan çalışmalardaki sonuçlar, literatür ile uygunluk göstermektedir. Farklı başlangıç pH değerlerinde yapılan TOK analizlerinde düşük pH değerlerinde daha yüksek oranlarda TOK giderimi elde edilirken, çalışmaların hiçbirinde nihai mineralizasyon gerçekleşmemiştir. Başlangıç pH 2 ve 3 değerlerinde renk ve TOK giderimleri birbirine çok yakın gerçekleşmiştir, ancak, en yüksek TOK giderimi pH 3'te gerçekleşmiştir. Literatüre paralel olarak, optimum başlangıç pH değeri 3 olarak belirlenmiştir.

Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında yapılan çalışmalarda, reaktöre H_2O_2 ilave edilmediğinde katalizör ile boyar maddenin etkileşime girmediği ve önemsenecek bir renk giderimi olmadığı görülmüştür. Literatürdeki benzer çalışmalarda (Fathima vd., 2008; Muruganandham, 2004) olduğu gibi düşük H_2O_2 konsantrasyonlarında renk giderimleri daha yavaş ve düşük oranlarda gerçekleşirken, belirli bir başlangıç H_2O_2

konsantrasyonuna kadar H_2O_2 konsantrasyonu arttıkça reaksiyonların hızlandığı ve renk giderim oranlarının arttığı görülmüştür. Bu limit değerinden yüksek konsantrasyonlarda renk giderimlerinde önemli bir değişiklik olmamıştır. Renk giderimlerine benzer şekilde, başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu arttıkça TOK giderimleri de artmıştır ancak nihai mineralizasyon elde edilememiştir.

Farklı başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonlarında yapılan çalışmalarda, katalizör kullanmadan sadece H_2O_2 'nin renk gideriminde etkisiz olduğu görülmüştür. Başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonu arttıkça, hızlı bir şekilde %65-70 oranlarında renk giderimi elde edilmiştir. Ancak yüksek Fe^{2+} konsantrasyonlarında reaksiyonlar daha çabuk dengeye ulaştığından ilerleyen reaksiyon süresince renk giderimlerinde kayda değer bir değişiklik olmamıştır. Düşük Fe^{2+} konsantrasyonlarında bu oranlara daha uzun reaksiyon sürelerinde ulaşılmıştır. Başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonunun artmasına orantılı olarak renk giderim oranları belirli bir Fe^{2+} konsantrasyonuna kadar artmış ancak bu değerden sonra renk giderimlerinde kayda değer bir artış olmadığı görülmüştür. Aynı şekilde, artan Fe^{2+} konsantrasyonuna orantılı olarak TOK giderimi belirli bir Fe^{2+} konsantrasyonuna kadar artmış, bu değerden yüksek Fe^{2+} konsantrasyonlarında daha düşük oranlarda TOK giderimi elde edilmiştir.

Boyar madde başlangıç konsantrasyonunun değişmesiyle birlikte renk giderim oranlarının da değiştiği görülmüştür. Başlangıç boyar madde konsantrasyonu arttıkça renk giderimi ters orantılı olarak düşmüştür. Fenton proseslerinde, TOK giderimlerinin de renk giderimi gibi artan boyar madde konsantrasyonuna orantılı olarak düştüğü, en yüksek TOK gideriminin düşük boyar madde konsantrasyonlarında gerçekleştiği görülmüştür. Düşük RM19 başlangıç konsantrasyonlarında %100'e yakın renk giderimi elde edilmesine rağmen TOK giderim oranları düşüktür. RM19 boyar maddesinin tam mineralizasyonu gerçekleşmemiştir.

RM19 boyar maddesinin farklı çalışma koşullarında Fenton prosesi ile gideriminin yalancı ikinci derece kinetik modeli ile açıklanabileceği görülmüştür. Ayrıca, reaksiyon kinetikleri Behnajady-Modirdhahla-Ghanbery (BMG) modeli ile de analiz edilmiş ve diğer bütün kinetik modellerine göre BMG modelinin farklı koşullar altında Fenton prosesi ile RM19 giderimini daha iyi açıkladığı görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Ada, K., Ergene, A., Tan, S. ve Yalçın, E., 2009. Adsorption of Remazol Brilliant Blue R using ZnO fine powder: equilibrium, kinetic and thermodynamic modelling studies, *Journal of Hazardous Materials*, 165, 637-644.
- Adityosulindro, M.S., 2017. Activation of homogeneous and heterogeneous Fenton processes by ultrasound and ultraviolet/visible irradiations for the removal of ibuprofen in water, *Doktora Tezi*, Université de Toulouse, Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, Fransa.
- Afreen, S., Bano, F., Ahmad, N. ve Fatma, T., 2017. Screening and optimization of laccase from cyanobacteria with its potential in decolorization of anthraquinonic dye Remazol Brilliant Blue R, *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 10, 403-410.
- Afreen, S., Anwer, R., Singh, R.K. ve Fatma, T., 2018. Extracellular laccase production and its optimization from *Arthrospira maxima* catalyzed decolorization of synthetic dyes, *Saudi Journal of Biological Sciences*, 25, 7, 1446-1453.
- Aftabtalab, A., Sadabadi, H., Chakra, C., Rao, K. ve Mahofa, E., 2014. Magnetite nanoparticles (Fe_3O_4) synthesis for removal of Chromium (VI) from waste water, *International Journal of Scientific and Engineering Research*, 5, 1419-1423.
- Agustina, T.E., Ang, H.M. ve Vareek, V.K., 2005. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 6, 4, 264-273.
- Ahmad, A., Mohd-Setapar, S.H., Chuong, C.S., Khatoon, A., Wani, W.A., Kumar, R. ve Rafatullah, M., 2015. Recent advances in new generation dye removal technologies: Novel search for approaches to reprocess wastewater, *RSC Advances*, 5, 39, 30801-30818.
- Ahmad, M.A. ve Alrozi, R., 2010. Optimization of preparation conditions for mangosteen peel-based activated carbons for the removal of Remazol Brilliant Blue R using response surface methodology, *Chemical Engineering Journal*, 165, 3, 883-890.
- Ahmad, M.A. ve Alrozi, R., 2011. Optimization of rambutan peel based activated carbon preparation conditions for Remazol Brilliant Blue R removal, *Chemical Engineering Journal*, 168, 280-285.
- Ahmad, M.A. ve Rahman, N.K., 2011. Equilibrium, kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, 170, 154-161.
- Al-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J. ve Ahmad, M.N., 2000. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent, *Water Research*, 34, 3, 927-935.
- Alvares, A.B.C., Diaper, C. ve Parsons, S.A., 2001. Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters - a review, *Environmental Technology*, 22, 4, 409-427.

- Alver, E. ve Metin, A.Ü., 2012. Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: adsorption kinetics and isotherm studies, *Chemical Engineering Journal*, 200-202, 59-67.
- Amin, H., Amer, A., El Fecky, A. ve Ibrahim, I., 2008. Treatment of textile waste water using H₂O₂/UV system, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 42, 17-28.
- Amini, M., Arami, M., Mahmoodi, N.M. ve Akbari, A., 2011. Dye removal from colored textile wastewater using acrylic grafted nanomembrane, *Desalination*, 267, 1, 107-113.
- Anonim, 1998. Advanced photochemical oxidation process, Handbook, US. EPA, Washington, DC.
- Armağan, B., Özdemir, O., Turan, M. ve Çelik, M.S., 2003. Adsorption of negatively charged azo dyes onto surfactant-modified sepiolite, *Journal of Environmental Engineering*, 129, 8, 709-715.
- Aspland, J.R., 1997. Textile dyeing and coloration, Research Triangle Park, NC, USA.
- Bahnajady, M.A., Modirshahla, N. ve Ghanbary, F., 2007. A kinetic model for the decolorization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton process, *Journal of Hazardous Materials*, 148, 98-102.
- Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D. ve Marchant, R., 1996. Microbial decolorization of textile-dye containing effluents: a review, *Bioresource Technology*, 58, 217-227.
- Bakarat, M.A., 2010. Adsorption and photodegradation of Procin Yellow H-Exl dyes in textile wastewater over TiO₂ suspension, *Fourteenth International Water Technology Conference, IWTC 14 2010, Cairo, Egypt*, 445-458.
- Bakarat, M.A., 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, *Arabian Journal of Chemistry*, 4, 361-377.
- Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Ramamurthi, V. ve Sivanesan, S., 2007. Modified hectorites and adsorption studies of reactive dye, *Applied Clay Science*, 37, 207-214.
- Başer, İ. ve İnancı, Y., 1990. Boyarmadde kimyası. Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Tekstil Eğitimi Bölümü yayını, s. 216, İstanbul.
- Bayburt, C., 2013. Farklı kültür ve atık tipleri ile indüklenen makrofungus ligninolitik enzimleri ile boyar madde renk giderimi ve reaktör uygulaması, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Bilal, M., Rasheed, T., Nabeel, F., Iqbal, H.M.N. ve Zhao, Y., 2019. Hazardous contaminants in the environment and their laccase-assisted degradation-A review, *Journal of Environmental Management*, 234, 253-264.
- Brillas, E., 2003. Degradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by ozonation catalyzed with Fe²⁺ and UVA light, *Applied Catalysis B: Environmental*, 46, 29, 381-391.
- Bouyakoub, A.Z., Lartiges, B.S., Ouhib, R., Kacha, S., El Samrani, A.G., Ghanbaja, J. ve Barres, O., 2011. MnCl₂ and MgCl₂ for the removal of reactive dye Levafix Brilliant Blue EBRA from synthetic textile wastewaters. An adsorption/aggregation mechanism, *Journal of Hazardous Materials*, 187, 1-3, 264-273.

- Burkinshaw, S.M. ve Kumar, N., 2009. The mordant dyeing of wool using tannic acid and FeSO₄, Part 1: Initial findings, *Dyes and Pigments*, 80, 1, 53-60.
- Campanella, B., Degano, I., Grifoni, E., Legnaioli, S., Lorenzetti, G., Pagnotta, S., Poggialini, F. ve Palleschi, V., 2018. Identification of inorganic dyeing mordant in textiles by surface-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy, *Microchemical Journal*, 139, 230-235.
- Canton, C., Esplugas, S. ve Casado, J., 2003. Mineralization of phenol in aqueous solution by ozonation using iron or copper salts and light, *Applied Catalysis B: Environmental*, 43, 2, 139-149.
- Catalkaya, E.C. ve Kargi, F., 2007. Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study, *Journal of Hazardous Materials*, 139, 2, 244-253.
- Chang, S.-H., Chuang, S.-H., Li, H.-C., Liang, H.-H. ve Huang, L.-C., 2009. Comparative study on the degradation of I.C. Remazol Brilliant Blue R and I.C. Acid Black 1 by Fenton oxidation and Fe⁰/air process and toxicity evaluation, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1279-1288.
- Chatwal, G.R., 2009. Synthetic dyes, Himalaya Publishing House, Mumbai, India.
- Chen, T., Gao, B. ve Yue, Q., 2010. Effect of dosing method and pH on color removal performance and floc aggregation of polyferric chloride-polyamine dual-coagulant in synthetic dyeing wastewater treatment, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 355, 1-3, 121-129.
- Chidambara Raj, C.B. ve Li Quen, H., 2005. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Optimization of UV/H₂O₂ process through a statistical technique, *Chemical Engineering Science*, 60, 19, 5305-5311.
- Christian, V., Shrivastava, R., Shukla, D., Modi, H. ve Vyas, B.R.M., 2005. Mediator role of veratryl alcohol in the lignin peroxidase-catalyzed oxidative decolorization of Remazol brilliant blue R, *Enzyme and Microbial Technology*, 36, 426-431.
- Christie, R.M., 2007. Color chemistry, Second Edition, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.
- Chu, W. ve Ma, C.-W., 2000. Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics, *Water Research*, 34, 12, 3153-3160.
- Collivignarelli, M.C., Abbà, A., Miino, M.C. ve Damiani, S., 2019. Treatments for color removal from wastewater: State of the art, *Journal of Environmental Management*, 236, 727-745.
- Constantin, M., Asmarandei, I., Harabagiu, V., Ghimici, L., Ascenzi, P. ve Fundueanu, G., 2013. Removal of anionic dyes from aqueous solutions by an ion-exchanger based on pullulan microspheres, *Carbohydrate Polymers*, 91, 1, 74-84.
- Covinich, L.G., Bengoechea, D.I., Fenoglio, R.J. ve Area, M.C., 2014. Advanced oxidation processes for wastewater treatment in the pulp and paper industry: A review, *American Journal of Environmental Engineering*, 4, 3, 56-70.
- Çelebi, M., 2013. Tekstil atık sularında boyaların biyobozunma ile giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- Çelekli, A., Atmaca, M.Y. ve Bozkurt, H., (2009). Reaktif Sarı 81 boyasının sulu ortamdan *spirogyra majuscula* ile uzaklaştırılması; kinetik ve denge modellemesi, *Biyoloji Bilimleri Araştırma Dergisi*, 2, 2, 59-69.
- da Silva, L.M. ve Jardim, W.F., 2006. Trends and strategies of ozone application in environmental problems, *Química Nova*, 29, 2, 310-317.
- Daneshvar, N., Ashassi-Sorkhabi, H. ve Tizpar, A., 2003. Decolorization of orange II by electrocoagulation method, *Separation and Purification Technology*, 31, 2, 153-162.
- Daneshvar, N., Rabbani, M., Modirshahla, N. ve Behnajady, M.A., 2005. Photooxidative degradation of Acid Red 27 in a tubularcontinuous-flow phptpreactor: influence of operational parameters and mineralization products, *Journal of Hazardous Materials B*, 118, 1-3, 155-160.
- Deveci, T., Unyayar, A. ve Mazmanci, M.A., 2004. Production of Remazol Brilliant Blue R decolourising oxygenase from the culture filtrate of *Funalia trogii* ATCC 200800, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 30, 25-32.
- Dogruel, S., Olmez-Hanci, T., Kartal, Z., Arslan-Alaton, I. ve Orhon, D., 2009. Effect of Fenton's oxidation on the particle size distribution of organic carbon in olive mill wastewater, *Water Research*, 43, 3974-3983.
- Du, L.-N., Li, G., Zhao, Y.-H., Xu, H.-K., Wang, Y., Zhou, Y. ve Wang, L., 2015. Efficient metabolism of the azo dye methyl orange by *Aeromonas* sp. Strain DH-6: Characteristics and partial mechanism, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 10, 66-72.
- Eckenfelder, W.W., 1992. Chemical oxidation, Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, PA.
- Eichlerová, I., Homolka, L., Lisá, L. ve Nerud, F., 2005. Orange G and Remazol Brilliant Blue R decolorization by white rot fungi *Dichomitus squalens*, *Ischnoderma resinosum* and *Pleurotus calypratus*, *Chemosphere*, 60, 398-404.
- Ertas, M., Acemioğlu, B., Alma, M.H. ve Usta, M., 2010. Removal of methylene blue from aqueous solution using cotton stalk, cotton waste and cotton dust, *Journal of Hazardous Materials*, 183, 421-427.
- Eskelinen, K., Särkkä, H., Kurniawan, T.A. ve Sillanpää, M.E.T., 2010. Removal of recalcitrant contaminants from bleaching effluents in pulp and paper mills using ultrasonic irradiation and Fenton-like oxidation, electrochemical treatment, and/or chemical precipitation: A comparative study, *Desalination*, 255, 1-3, 179-187.
- Fathima, N.N., Aravindhana, R.R., Rao, J.R. ve Nair, B.U., 2008. Dye house wastewater treatment through advanced oxidation process using Cu-enhanced Y zeolite: A heterogeneous catalytic approach, *Chemosphere*, 70, 6, 1146-1151.
- Feng, J., Hu, X., Yue, P.L., Zhu, H.Y. ve Lu, G.Q., 2003. Discoloration and mineralization of Reactive Red HE-3B by heterogeneous photo-Fenton reaction, *Water Research*, 37, 15, 3776-3784.
- Franco, J.H., da Silva, B.F., Dias, E.F.G., de Castro, A.A., Ramalho, T.C. ve Zanoni, M.V.B., 2018. Influence of auxochrome group in disperse dyes bearing azo groups as chromophore center in the biotransformation and molecular docking

- prediction by reductase enzyme: Implications and assessment for environmental toxicity of xenobiotics, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 160, 114–126.
- Fu, F. ve Wang, Q., 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management*, 92, 407-418.
- Fu, Y. ve Viraraghavan, T., 2001. Fungal decolorization of dye wastewaters: a review, *Biosource Technology*, 79, 251-262.
- Ganesh, R., Boardman, G.D. ve Michelsen, D., 1994. Fate of azo dyes in sludge, *Water Research*, 28, 1367-1376.
- Gao, B.-Y., Yue, Q.-Y., Wang, Y. ve Zhou, W.-Z., 2007. Color removal from dye-containing wastewater by magnesium chloride, *Journal of Environmental Management*, 82, 2, 167-172.
- Ghaedi, M., Mazaheri, H., Khodadoust, S., Hajati, S. ve Purkait, M.K., 2015. Application of central composite design for simultaneous removal of methylene blue and Pb^{2+} ions by walnut wood activated carbon, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 135, 479-490.
- Gogate, P.R. ve Pandit, A.B., 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods, *Advances in Environmental Research*, 8, 3-4, 553-597.
- Golob, V. ve Tušek, L., 1999. VIS absorption spectrophotometry of disperse dyes, *Dyes and Pigments*, 40, 2-3, 211–217.
- Golob, V., Vinder, A. ve Simonic, M., 2005. Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents, *Dyes and Pigments*, 67, 2, 93-97.
- Greluk, M. ve Hubicki, Z., 2011. Efficient removal of Acid Orange 7 dye from water using the strongly basic anion exchange resin Amberlite Ira-958, *Desalination*, 278, 1-3, 219-226.
- Greluk, M. ve Hubicki, Z., 2013a. Evaluation of polystyrene anion exchange resin for removal of reactive dyes from aqueous solutions, *Chemical Engineering Research and Design*, 91, 7, 1343-1351.
- Greluk, M. ve Hubicki, Z., 2013b. Effect of basicity of anion exchangers and number and positions of sulfonic groups of acid dyes on dyes adsorption on macroporous anion exchangers with styrenic polymer matrix, *Chemical Engineering Journal*, 215-216, 731-739.
- Gupta, V.K. ve Suhas, 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal - a review, *Journal of Environmental Management*, 90, 8, 2313-2342.
- Guzel, B. ve Akgerman, A., 2000. Mordant dyeing of wool by supercritical processing, *The Journal of Supercritical Fluids*, 18, 3, 247-252.
- Hao, O.J., Kim, H. ve Chiang, P.-C., 2000. Decolorization of wastewater, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 30, 4, 449-505.
- He, Z., Lin, L., Song, S., Xia, M., Xu, L., Ying, H. ve Chen, J., 2008. Mineralization of C.I. Reactive Blue 19 by ozonation combined with sonolysis: Performance optimization and degradation mechanism, *Separation and Purification Technology*, 62, 376-381.

- Huang, X., Bo, X., Zhao, Y., Gao, B., Wang, Y., Sun, S., Yue, Q. ve Li, Q., 2014. Effects of compound bioflocculant on coagulation performance and floc properties for dye removal, *Biosource Technology*, 165, 116-121.
- Husain, Q., 2006. Potential applications of the oxidoreductive enzymes in the decolorization and detoxification of textile and other synthetic dyes from polluted water: a review, *Critical Reviews in Biotechnology*, 26, 4, 201-221.
- Inchaurredo, N., Cechini, J., Font, J. ve Haure, P., 2012. Strategies for enhanced CWPO of phenol solutions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 111-112, 641-648.
- Ito, T., Adachi, Y., Yamanashi, Y. ve Shimada, Y., 2016. Long-term natural remediation process in textile dye-polluted river sediment driven by bacterial community changes, *Water Research*, 100, 458-465.
- Itoh, K., Kitade, Y. ve Yatome C., 1996. A pathway for biodegradation of an anthraquinone dye, C.I. Disperse Red 15, by a yeast strain *Pichia anomala*, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 56, 413-418.
- İnce, N.H., 1999. Critical effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation, *Water Research*, 33, 4, 1080-1084.
- Janaki, V., Vijayaraghavan, K., Ramasamy, A.K., Lee, K.-J., Oh, B.-T. ve Kamala-Kannan, S., 2012. Competitive adsorption of Reactive Orange 16 and Reactive Brilliant Blue R on polyaniline/bacterial extracellular polysaccharides composite-a novel eco-friendly polymer, *Journal of Hazardous Materials*, 241-242, 110-117.
- Kaykıoğlu, G. ve Debik, E., 2006. Color removal from textile wastewater with anaerobic treatment processes, *Sigma*, 4.
- Kidak, R. ve İnce, N.H., 2007. Catalysis of advanced oxidation reactions by ultrasound: A case study with phenol, *Journal of Hazardous Materials*, 146, 3, 630-635.
- Kim, K.-H. ve Ihm, S.-K., 2011. Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 186, 16-34.
- Kobielska, P.A., Howarth, A.J., Farha, O.K. ve Nayak, S., 2018. Metal-organic frameworks for heavy metal removal from water, *Coordination Chemistry Reviews*, 358, 92-107.
- Koçyiğit, H., 2008. Tekstil atıksularındaki reaktif boyaların (reaktif mavi 19, reaktif kırmızı 198) ardışık kesikli reaktörlerle arıtılabilirliğinin incelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kumar, R., Rashid, J. ve Barakat, M.A., 2014. Synthesis and characterization of a starch/AlOOH/FeS₂ nanocomposite for the adsorption of congo red dye from aqueous solution, *RSC Advances*, 4, 72, 38334-38340.
- Kuo, W.G., 1992. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent, *Water Research*, 26, 7, 881-886.
- Kurbanova, R., Mirzaoglu, R., Ahmedova, A., Şeker, R. ve Özcan, E., 1998. Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi, Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Yayını No: 34, Konya.

- Liao, C.-H., Lu, M.-C., Yang, Y.-H. ve Lu, I.-C., 2000. UV-catalyzed hydrogen peroxide treatment of textile wastewater, *Environmental Engineering Science*, 17, 1, 9-18.
- Litter, M.I., 2005. Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment, *Environmental Photochemistry Part II*, 325-366.
- Liu, J., Wang, Z., Li, H., Hu, C., Raymer, P. ve Huang, Q., 2017. Effect of solid state fermentation of peanut shell on its dye adsorption performance, *Bioresource Technology*, 249, 307-314.
- Liu, N., Xie, X., Jiang, H., Yang, F., Yu, C. ve Liu, J., 2016. Characteristics of estrogenic/antiestrogenic activities during the anoxic/aerobic biotreatment process of simulated textile dyeing wastewater, *Royal Society of Chemistry Advances*, 6, 30, 25624-25632.
- Liu, Y.-N., Zhang, F., Li, D.-B., Liu, D.-F., Li, W.-W. ve Yu, H.-Q., 2017. Exclusive extracellular bioreduction of Methyl Orange by azo reductase-free *geobacter sulfurreducens*, *Environmental Science & Technology*, 51, 15, 8616-8623.
- Lucas, M. ve Peres, J., 2006. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation, *Dyes and Pigments*, 71, 3, 236-244.
- Lücking, F., Köser, H., Jank, M. ve Ritter, A., 1998. Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution, *Water Research*, 32, 9, 2607-2614.
- Manav, E., 2014. Ürolitik karışık mikroorganizma kültürü ile reaktif boyar maddelerin biyosorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aksaray.
- Manu, B. ve Chaudhari, S., 2002. Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes, *Bioresource Technology*, 82, 3, 225-231.
- Marungrueng, K. ve Pavasant, P., 2006. Removal of basic dye (Astrazon Blue FGRL) using macroalga *Caulerpa lentillifera*, *Journal of Environmental Management*, 78, 3, 268-274.
- Massa, P., Dafinov, A., Cabello, F.M. ve Fenoglio, R., 2008. Catalytic wet peroxide oxidation of phenolic solutions over $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ and WO_3/CeO_2 catalyst systems, *Catalysis Communications*, 9, 7, 1533-1538.
- Millington, K.R., Fincher, K.W. ve King, A.L., 2007. Mordant dyes as sensitizers in dye-sensitized solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91, 17, 1618-1630.
- Mishra, G. ve Tripathy, M., 1993. A critical review of the treatments for decolourization of textile effluent, *Colourage*, 40, 35-38.
- Mondal, S., Ouni, H., Dhahbi, M. ve De, S., 2012. Kinetic modeling for dye removal using polyelectrolyte enhanced ultrafiltration, *Journal of Hazardous Materials*, 229-230, 381-389.
- Moran, C., Hall, M.E. ve Howell, R., 1997. Effects of sewage treatment on textile effluent, *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 113, 272-274.
- Moura, J.V.B., Pinheiro, G.S., Silveria, J.V., Freire, P.T.C., Viana, B.C. ve Luz-Lima, C., 2017. $\text{NaCe}(\text{MoO}_4)_2$ microcrystals: Hydrothermal synthesis, characterization

- and photocatalytic performance, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 111, 258-265.
- Munter, R., 2001. Advanced oxidation processes - current status and prospects, *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, Chemistry*, 50, 2, 59-80.
- Muruganandham, M., 2004. Decolorisation of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology, *Dyes and Pigments*, 63, 3, 315-321.
- Neyens, E. ve Baeyens, J., 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *Journal of Hazardous Materials*, 98, 1-3, 33-50.
- Ngang, H.P., Ooi, B.S., Ahmad, A.L. ve Lai, S.O., 2012. Preparation of PVDF-TiO₂ mixed-matrix membrane and its evaluation on dye adsorption and UV-cleaning properties, *Chemical Engineering Journal*, 197, 359-367.
- Nidheesh, P.V., 2015. Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review, *RSC Advances*, 5, 51, 40552-40577.
- Nidheesh, P.V., Gandhimathi, R. ve Ramesh, S.T., 2013. Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton process: a review, *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 4, 2099-2132.
- Novotný, Č., Dias, N., Kapanen, A., Malachová, K., Vandrovcová, M., Itävaara, M. ve Lima, N., 2006. Comparative use of bacterial, algal and protozoan tests to study toxicity of azo- and anthraquinone dyes, *Chemosphere*, 63, 1436-1442.
- Nozaki, K., Beh, C.H., Mizuno, M., Isobe, T., Shiroishi, M., Kanda, T. ve Amano, Y., 2008. Screening and investigation of dye decolorization activities of basidiomycetes, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 105, 1, 69-72.
- Osma, J.H., Toza-Herrare, J. ve Rodríguez-Couto, S., 2010. Transformation pathway of Remazol Brilliant Blue R by immobilised laccase, *Bioresource Technology*, 101, 8509-8514.
- Palmieri, G., Cennamo, G. ve Sanna, G., 2005. Remazol Brilliant Blue R decolourisation by the fungus *Pleurotus ostreatus* and its oxidative enzymatic system, *Enzyme and Microbial Technology*, 36, 17-24.
- Pan, Y., Wang, Y., Zhou, A., Wang, A., Wu, Z., Lv, L., Li, X., Zhang, K. ve Zhu, T., 2017. Removal of azo dye in an up-flow membrane-less bioelectrochemical system integrated with bio-contact oxidation reactor, *Chemical Engineering Journal*, 326, 454-461.
- Pandi, A., Kamini, N.R., Saravanan, P. ve Gowthaman, M., 2019. A sustainable approach for degradation of leather dyes by a new fungal laccase, *Journal of Cleaner Production*, 211, 590-597.
- Pawar, R.R., Lalhmunsama, Gupta, P., Sawant, S.Y., Shahmoradi, B. ve Lee, S.-M., 2018. Porous synthetic hectorite clay-alginate composite beads for effective adsorption of methylene blue dye from aqueous solution, *International Journal of Biological Macromolecules*, 114, 1315-1324.
- Rajasulochana, P. ve Preethy, V., 2016. Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water – A comprehensive review, *Resource-Efficient Technologies*, 2, 4, 175-184.

- Rajkumar, D., Song, B.J. ve Kim, J.G., 2007. Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds, *Dyes and Pigments*, 72, 1, 1-7.
- Pera-Titus, M., García-Molina, V., Baños, M.A., Giménez, J. ve Esplugas, S., 2004. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 47, 219-256.
- Rahmat, N.A., Ali, A.A., Hussain, N., Muhamad, M.S., Kristanti, R.A. ve Hadibarata, T., 2016. Removal of Remazol Brilliant Blue R from aqueous solution by adsorption using pineapple leaf powder and lime peel powder, *Water, Air, & Soil Pollution*, 227, 4, 104-114.
- Rice, R.G. ve Netzer, A., 1982. Handbook of ozone technology and applications, 2 Volume Set Edition, Ann Arbor Science Publishers, Michigan, Amerika.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. ve Nigam, P., 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology*, 77, 3, 247-255.
- Rodriguez, T., Botelho, D. ve Cleto, E., 2008. Tratamiento de efluentes industriales de naturaleza recalcitrante usando ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta, *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 46, 24-38.
- Rondon, H., El-Cheikh, W., Boluarte, I.A.R., Chang, C.-Y., Bagshaw, S., Farago, L., Jegatheesan, V. ve Shu, L., 2015. Application of enhanced membrane bioreactor (eMBR) to treat dye wastewater, *Biosource Technology*, 183, 78-85.
- Sahu, O. ve Singh, N., 2019. Significance of bioadsorption process on textile industry wastewater, *The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology*, 367-416.
- Salas-Veizaga, D.M., Belpaire, I. ve Terrazas-Siles, E., 2013. Evaluation of the genotoxic potential of Reactive Black 5 solutions subjected to decolorizing treatments by three fungal strains, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 89, 125-129.
- Samir Ali, S., Al-Tohamy, R., Sun, J., Wu, J. ve Huizi, L., 2019. Screening and construction of a novel consortium SSA-6 enriched from the gut symbionts of wood-feeding termite, *Coptotermes formosanus* and its biomass-based biorefineries, *Fuel*, 236, 1128-1145.
- Sathishkumar, P., Arulkumar, M. ve Palvannan, T., 2012. Utilization of agro-industrial waste *Jatropha curcas* pods as an activated carbon for the adsorption of reactive dye Remazol Brilliant Blue R (RBBR), *Journal of Cleaner Production*, 22, 67-75.
- Saunders, F.M., Gould, J.P. ve Southerland, C.R., 1983. The effect of solute competition on ozonolysis of industrial dyes, *Water Research*, 17, 10, 1407-1419.
- Shu, H.-Y., Huang, C.-R. ve Chang, M.-C., 1994. Decolorization of mono-azo dyes in wastewater by advanced oxidation process: A case study of Acid Red 1 and acid Yellow 23, *Chemosphere*, 29, 12, 2597-2607.

- Shu, H.-Y., 2006. Degradation of dyehouse effluent containing C.I. Direct Blue 199 by processes of ozonation, UV/H₂O₂ and in sequence of ozonation with UV/H₂O₂, *Journal of Hazardous Materials*, 133, 1-3, 92-98.
- Shuang, C., Li, P., Li, A., Zhou, Q., Zhang, M. ve Zhou, Y., 2012. Quaternized magnetic microspheres for the efficient removal of reactive dyes, *Water Research*, 46, 14, 4417-4426.
- Siddique, M., Farooq, R., Khan, Z.M., Khan, Z. ve Shaukat, S.F., 2011. Enhanced decomposition of reactive blue 19 dye in ultrasound assisted electrochemical reactor, *Ultrasonics Sonochemistry*, 18, 1, 190-196.
- Sillanpää, M.E.T., Agustiono Kurniawan, T. ve Lo, W., 2011. Degradation of chelating agents in aqueous solution using advanced oxidation process (AOP), *Chemosphere*, 83, 11, 1443-1460.
- Silva, M.C., Torres, J.A., Vasconcelos de Sá, L.R., Chagas, P.M.B., Ferreira-Leitão, V.S. ve Corrêa, A.D., 2013. The use of soybean peroxidase in the decolourization of Remazol Brilliant Blue R and toxicological evaluation of its degradation products, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 89, 122-129.
- Silva, T.L., Ronix, A., Pezoti, O., Souza, L.S., Leandro, P.K.T., Bedin, K.C., Beltrame, K.K., Cazetta, A.L. ve Almedia, V.C., 2016. Mesoporous activated carbon from industrial laundry sewage sludge: adsorption studies of reactive dye Remazol Brilliant Blue R, *Chemical Engineering Journal*, 303, 467-476.
- Soares, G.M.B., de Amorim, M.T.P. ve Costa-Ferreira, M., 2001. Use of laccase together with redox mediators to decolourize Remazol Brilliant Blue R, *Journal of Biotechnology*, 89, 123-129.
- Song, S., Yao, J., He, Z., Qiu, J. ve Chen, J., 2008. Effect of operational parameters on the decolorization of C.I. Reactive Blue 19 in aqueous solution by ozone-enhanced electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 1, 204-210.
- Soon, A.N. ve Hameed, B.H., 2011. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process, *Desalination*, 269, 1-3, 1-16.
- Sumandono, T., Saragih, H., Migirin, Watanabe, T. ve Amirta, R., 2015. Decolorization of Remazol Brilliant Blue R by new isolated white rot fungus collected from tropical rain forest in East Kalimantan and its ligninolytic enzymes activity, *Procedia Environmental Sciences*, 28, 45-51.
- Şayan, E. ve Edecan, M.E., 2008. An optimization study using response surface methods on the decolorization of Reactive Blue 19 from aqueous solution by ultrasound, *Ultrasonics Sonochemistry*, 15, 530-538.
- Şide, N., 2013. Kimyasal olarak modifiye edilmiş bentonit kullanılarak sulu çözeltilerden tekstil boyarmaddesi gideriminin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- T.C. Sağlık Bakanlığı, Deri ve Tekstil Ürünlerinde Azo Boyar Madde ve Aril Aminler Hakkında Genelge, 29.12.1994, Sayı:15488.
- Tehrani-Bagha, A.R., Mahmoodi, N.M. ve Menger, F.M., 2010. Degradation of a persistent organic dye from colored textile wastewater by ozonation, *Desalination*, 260, 34-38.

- Tunç, Ö., Tanacı, H. ve Aksu, Z., 2009. Potential use of cotton plant wastes for the removal of Remazol Black B reactive dye, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 187-198.
- Tunç, S., Gürkan, T. ve Duman, O., 2012. On-line spectrophotometric method for the determination of optimum operation parameters on the decolorization of Acid Red 66 and Direct Blue 71 from aqueous solution by Fenton process, *Chemical Engineering Journal*, 181-182, 431-442.
- Xiao, X., Xu, C.-C., Wu, Y.-M., Cai, P.-J., Li, W.-W., Du, D.-L. ve Yu, H.-Q., 2012. Biodecolorization of Naphthol Green B dye by *Shewanella oneidensis* MR-1 under anaerobic conditions, *Bioresource Technology*, 110, 86-90.
- Verma, A.K., Dash, R.R. ve Bhunia, P., 2012. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters, *Journal of Environmental Management*, 93, 1, 154-168.
- Vikrant, K., Kumar, V., Kim, K.-H. ve Kukkar, D., 2017. Metal-organic frameworks (MOFs): potential and challenges for capture and abatement of ammonia, *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 44, 22877-22896.
- Vikrant, K., Giri, B.S., Raza, N., Roy, K., Kim, K.-H., Rai, B.N. ve Singh, R.S., 2018. Recent advancements in bioremediation of dye: Current status and challenges, *Bioresource Technology*, 253, 355-367.
- Wawrzekiewicz, M., 2011. Comparison of gel anion exchangers of various basicity in direct dye removal from aqueous solutions and wastewaters, *Chemical Engineering Journal*, 173, 3, 773-781.
- Wawrzekiewicz, M., 2013. Removal of C.I. Basic Blue 3 dye by sorption onto cation exchange resin, functionalized and non-functionalized polymeric sorbents from aqueous solutions and wastewaters, *Chemical Engineering Journal*, 217, 414-425.
- Wen, J., Fang, Y. ve Zeng, G., 2018. Progress and prospect of adsorptive removal of heavy metal ions from aqueous solution using metal-organic frameworks: A review of studies from the last decade, *Chemosphere*, 201, 627-643.
- Willmott, N., Guthrie, J. ve Nelson, G., 1998. The biotechnology approach to colour removal from textile effluent, *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 114, 38-41.
- Wong, P.K. ve Yuen, P.Y., 1996. Decolourisation and biodegradation of methyl red by *Klebsiella pneumoniae* RS-13, *Water Research*, 30, 7, 1736-1744.
- Wu, Y., Xiao, X., Xu, C., Cao, D. ve Du, D., 2012. Decolorization and detoxification of a sulfonated triphenylmethane dye aniline blue by *Shewanella oneidensis* MR-1 under anaerobic conditions, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 97, 16, 7439-7446.
- Yu, S., Chen, Z., Cheng, Q., Lü, Z., Liu, M. ve Gao, C., 2012. Application of thin-film composite hollow fiber membrane to submerged nanofiltration of anionic dye aqueous solutions, *Separation and Purification Technology*, 88, 121-129.
- Zhang, G., Li, X., Li, Y., Wu, T., Sun, D. ve Lu, F., 2011. Removal of anionic dyes from aqueous solution by leaching solutions of white mud, *Desalination*, 274, 1-3, 255-261.

- Zhang, H., Zhang, S., He, F., Qin, X., Zhang, X. ve Yang, Y., 2016. Characterization of a manganese peroxidase from white-rot fungus *Trametes* sp.48424 with strong ability of degrading different types of dyes and polycyclic aromatic hydrocarbons, *Journal of Hazardous Materials*, 320, 265-277.
- Zhou, H., 2000. Ozone mass transfer in water and wastewater treatment: experimental observations using a 2D laser particle dynamics analyser, *Water Research*, 34, 3, 909-921.
- Zhou, T., Lim, T.-T., Lu, X., Li, Y. ve Wong, F.-S., 2009. Simultaneous degradation of 4CP and EDTA in a heterogeneous Ultrasound/Fenton like system at ambient circumstance, *Separation and Purification Technology*, 68, 3, 367-374.
- Zhu, J., Wei, S., Chen, M., Gu, H., Rapole, S.B., Pallavkar, S., Ho, T.C., Hopper, J. ve Guo, Z., 2013. Magnetic nanocomposites for environmental remediation, *Advanced Powder Technology*, 24, 459-467.



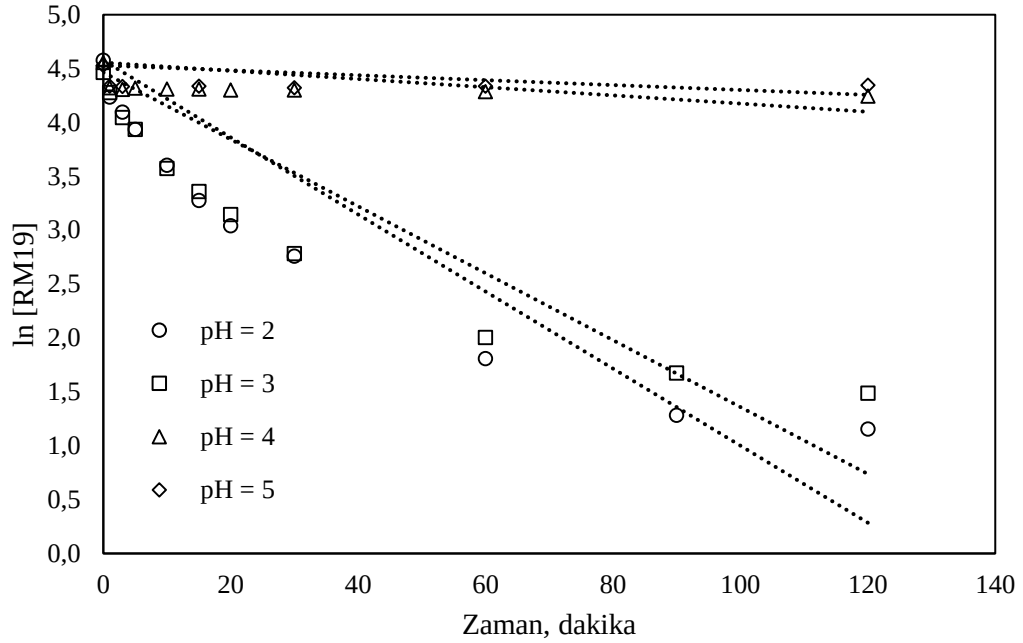
EKLER

EK A. RM19 Boyar Maddesinin Farklı Fenton Prosesi Koşullarında Giderim Çalışmalarının Kinetik Analizleri	92
--	----

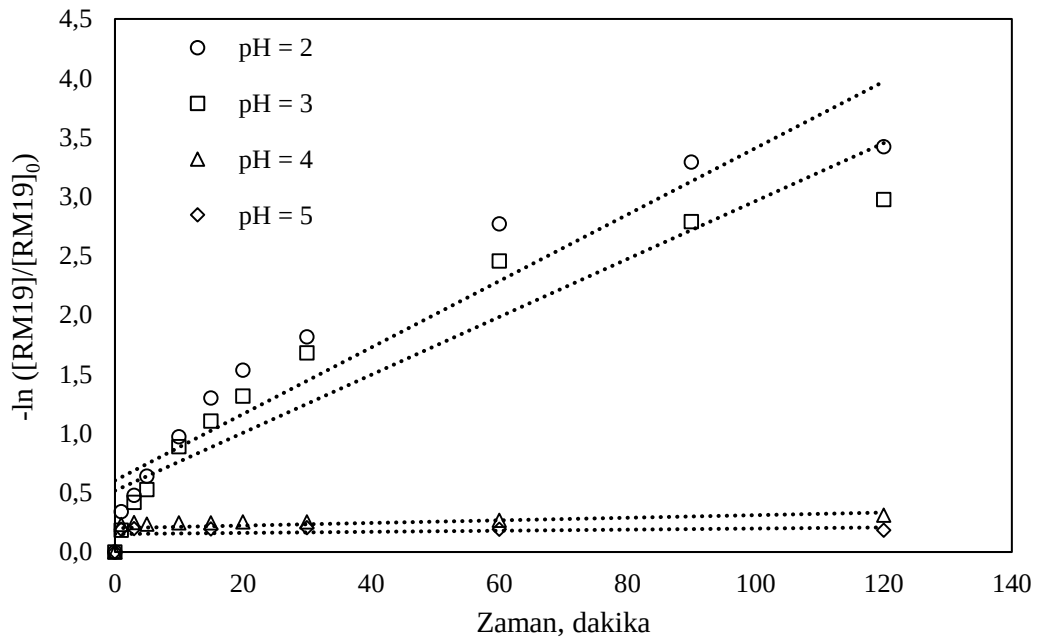


EK A. RM19 Boyar Maddesinin Farklı Fenton Prosesi Koşullarında Giderim Çalışmalarının Kinetik Analizleri

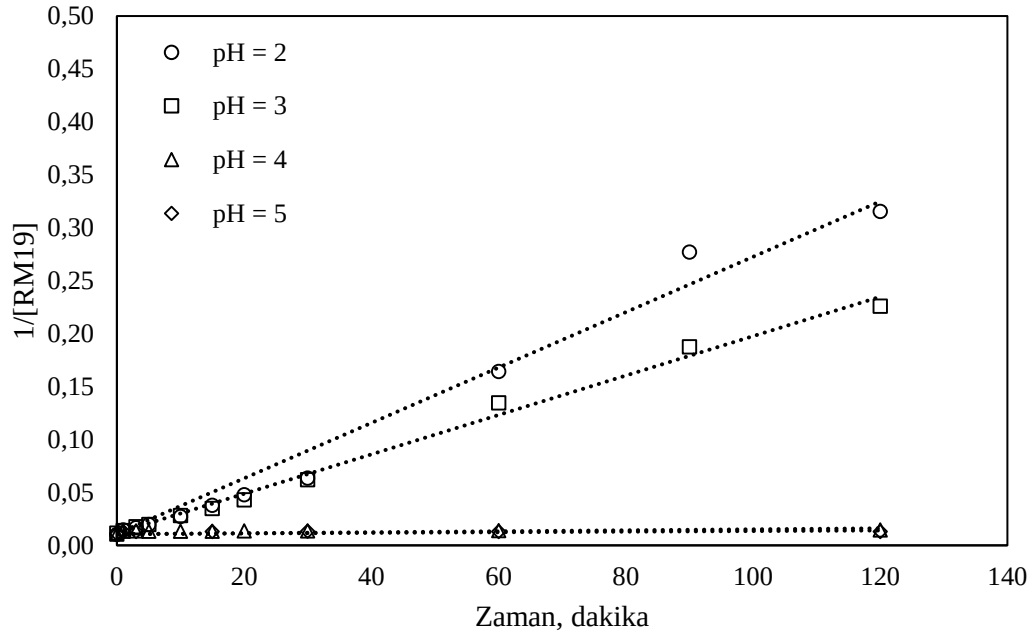
Farklı başlangıç pH değerlerinde Fenton proseslerinin kinetik analizleri:



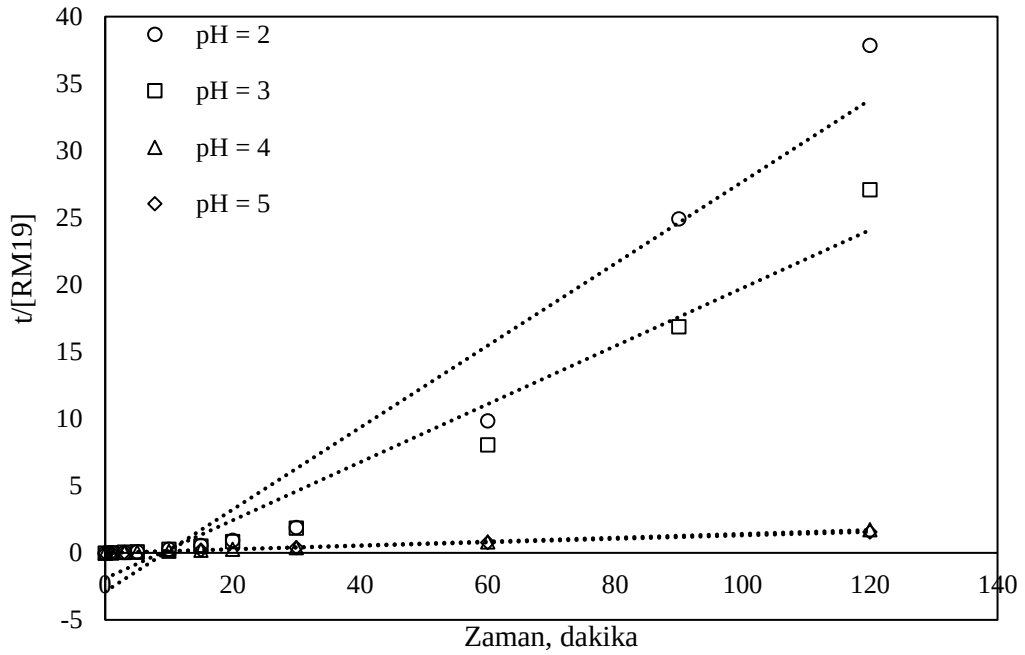
Şekil A.1. Farklı başlangıç pH değerlerinde birinci derece kinetik analizi ($[H_2O_2]_0=100$ mg/L, $[RM19]_0=100$ mg/L, $[Fe^{2+}]_0=10$ mg/L, karıştırma hızı=400 rpm).



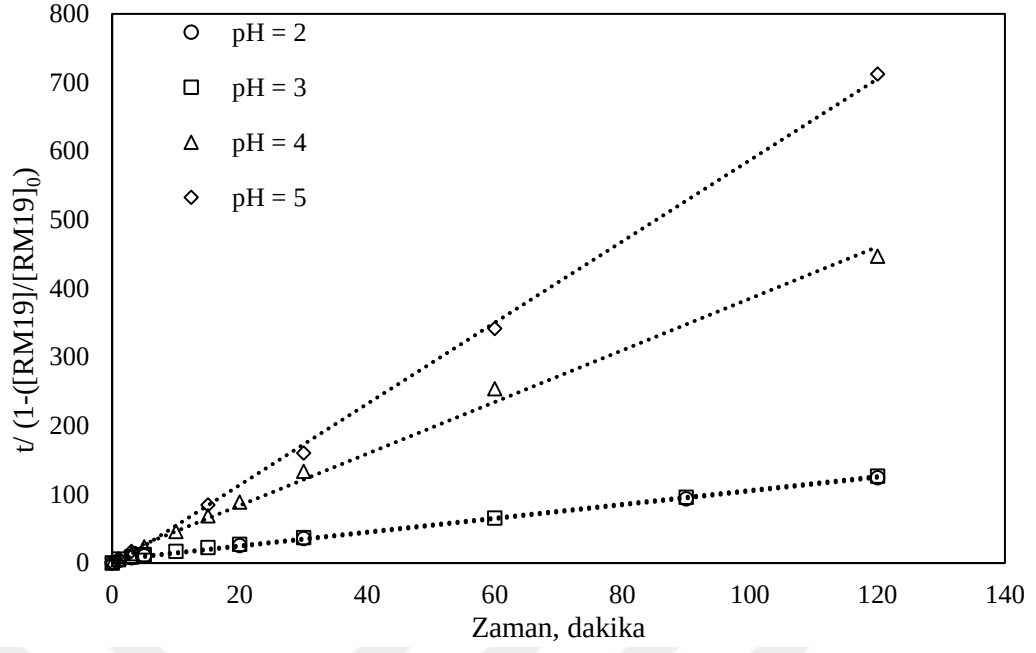
Şekil A.2. Farklı başlangıç pH değerlerinde yalancı birinci derece kinetik analizi ($[H_2O_2]_0=100$ mg/L, $[RM19]_0=100$ mg/L, $[Fe^{2+}]_0=10$ mg/L, karıştırma hızı=400 rpm).



Şekil A.3. Farklı başlangıç pH değerlerinde ikinci derece kinetik analizi ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0=100$ mg/L, $[\text{RM19}]_0=100$ mg/L, $[\text{Fe}^{2+}]_0=10$ mg/L, karıştırma hızı=400 rpm).

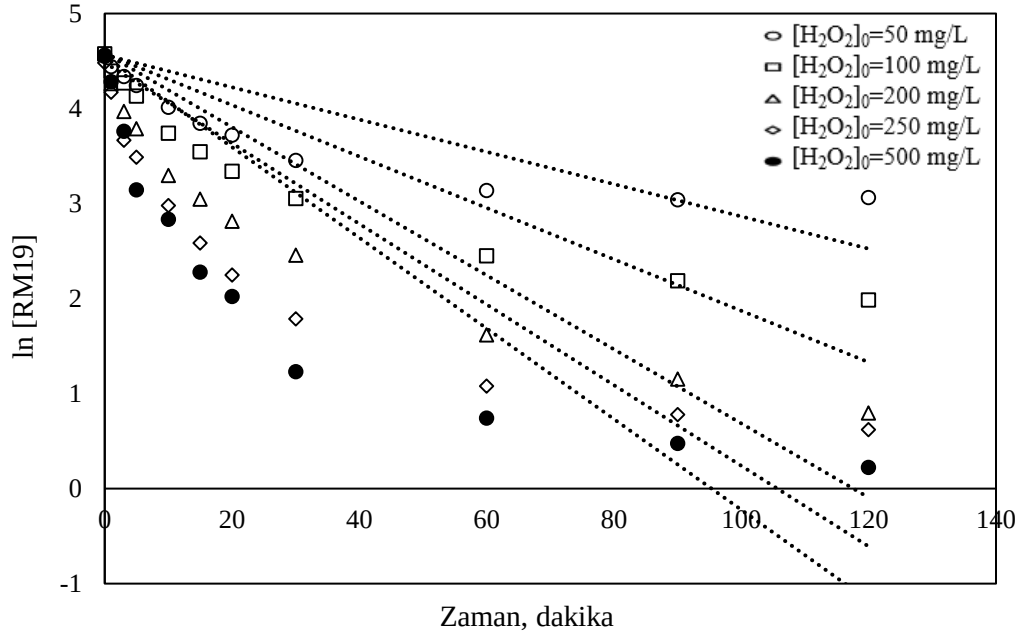


Şekil A.4. Farklı başlangıç pH değerlerinde yalancı ikinci derece kinetik analizi ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0=100$ mg/L, $[\text{RM19}]_0=100$ mg/L, $[\text{Fe}^{2+}]_0=10$ mg/L, karıştırma hızı=400 rpm).

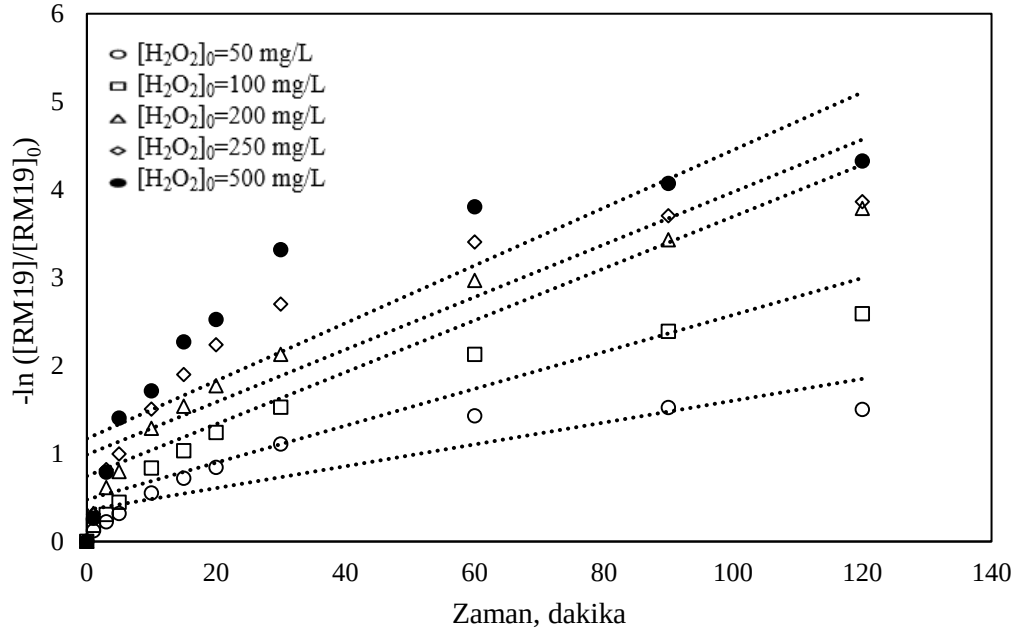


Şekil A.5. Farklı başlangıç pH değerlerinde BMG modeli kinetik analizi ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0=100$ mg/L, $[\text{RM19}]_0=100$ mg/L, $[\text{Fe}^{2+}]_0=10$ mg/L, karıştırma hızı=400 rpm).

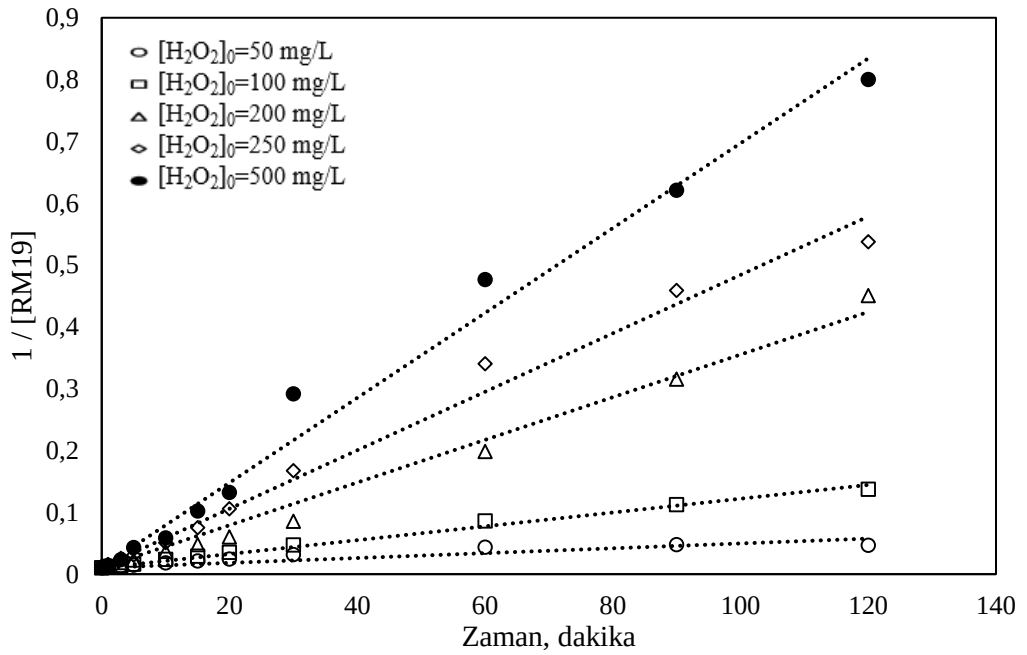
Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında Fenton proseslerinin kinetik analizleri:



Şekil A.6. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında birinci derece kinetik analizi ($[\text{RM19}]_0=100$ mg/L, $[\text{Fe}^{2+}]_0=10$ mg/L, pH=3, karıştırma hızı=400 rpm).

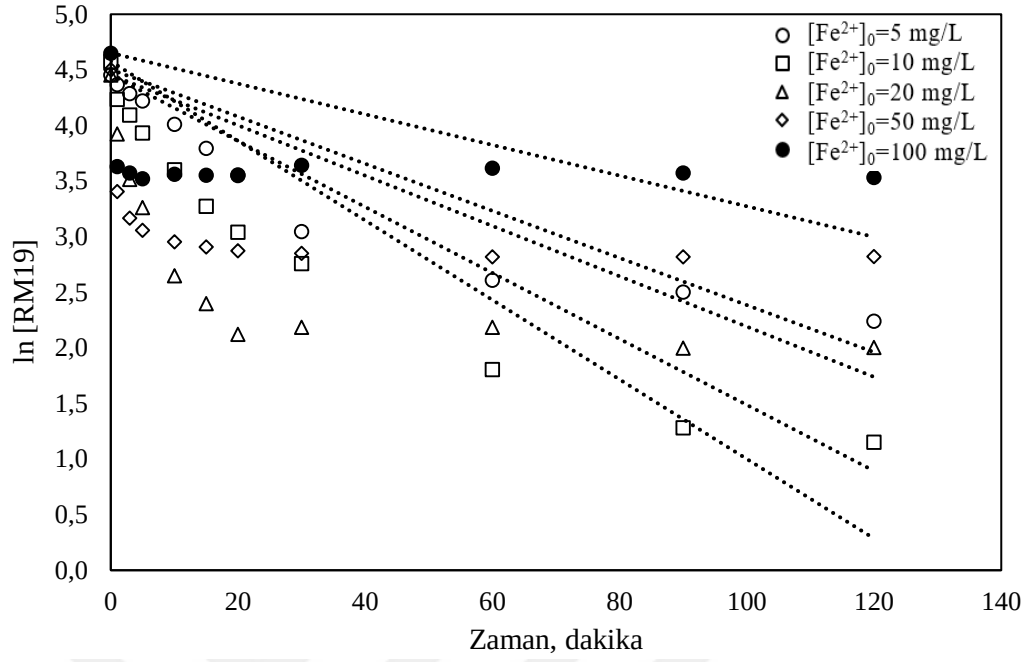


Şekil A.7. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında yalancı birinci derece kinetik analizi ($[RM19]_0=100$ mg/L, $[Fe^{2+}]_0=10$ mg/L, pH=3, karıştırma hızı=400 rpm).

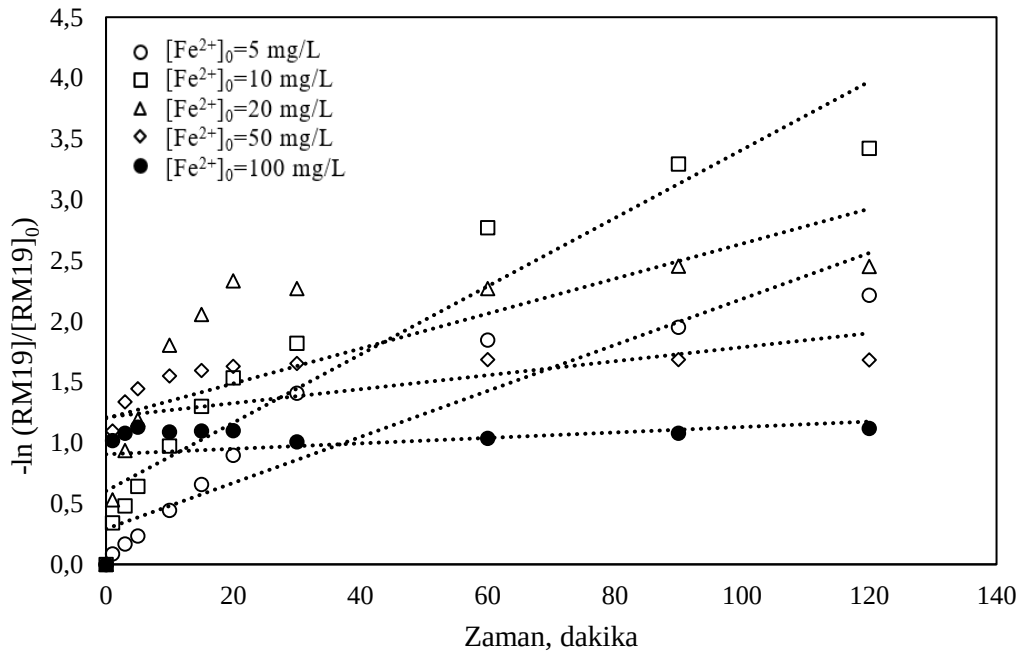


Şekil A.8. Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında ikinci derece kinetik analizi ($[RM19]_0=100$ mg/L, $[Fe^{2+}]_0=10$ mg/L, pH=3, karıştırma hızı=400 rpm).

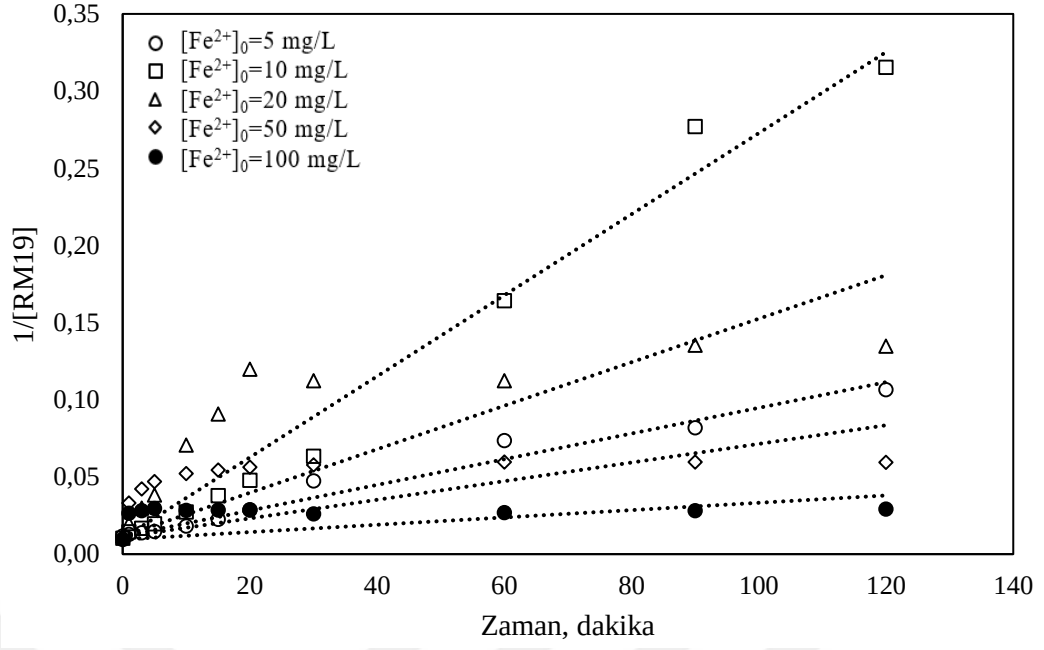
Farklı başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonlarında Fenton proseslerinin kinetik analizleri:



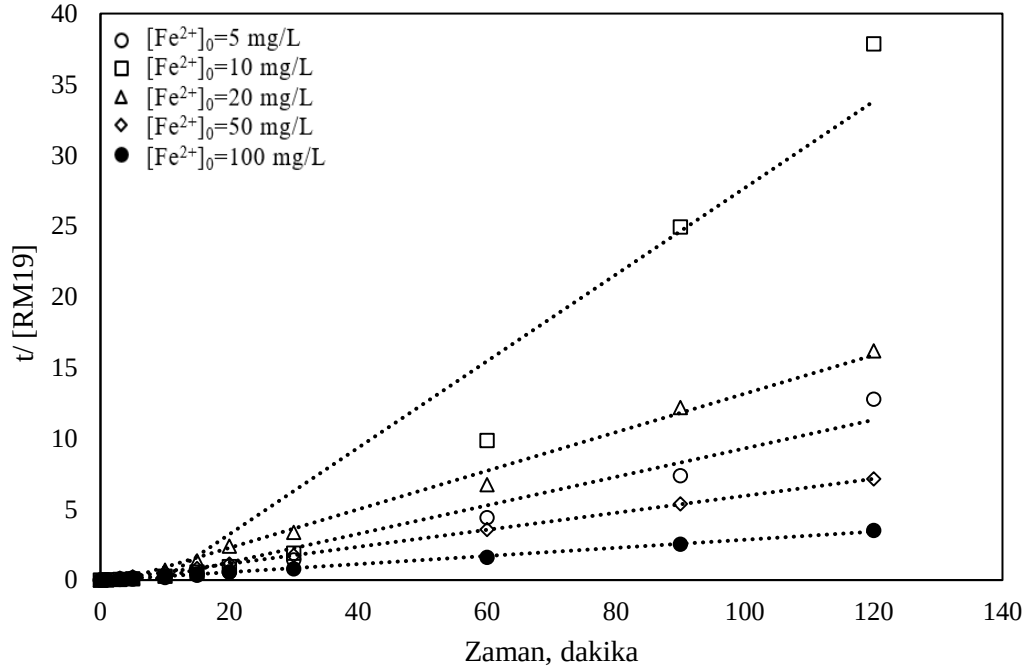
Şekil A.9. Farklı başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonlarında birinci derece kinetik analizi ($[\text{RM19}]_0=100$ mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=100$ mg/L, pH=3, karıştırma hızı=400 rpm).



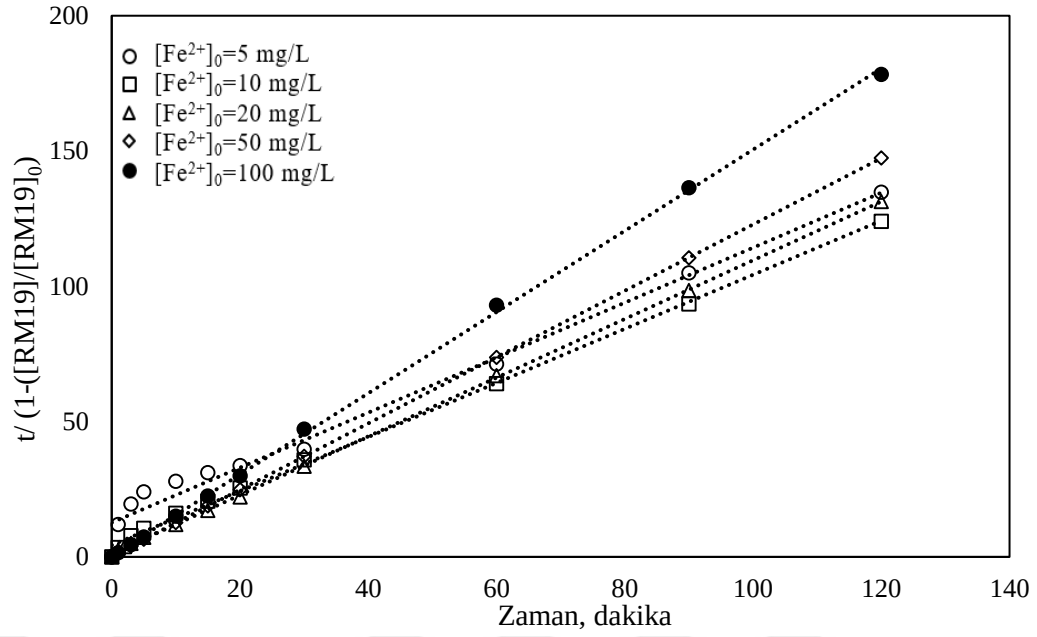
Şekil A.10. Farklı başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonlarında yalancı birinci derece kinetik analizi ($[\text{RM19}]_0=100$ mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=100$ mg/L, pH=3, karıştırma hızı=400 rpm).



Şekil A.11. Farklı başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonlarında ikinci derece kinetik analizi ($[RM19]_0 = 100$ mg/L, $[H_2O_2]_0 = 100$ mg/L, pH=3, karıştırma hızı=400 rpm).

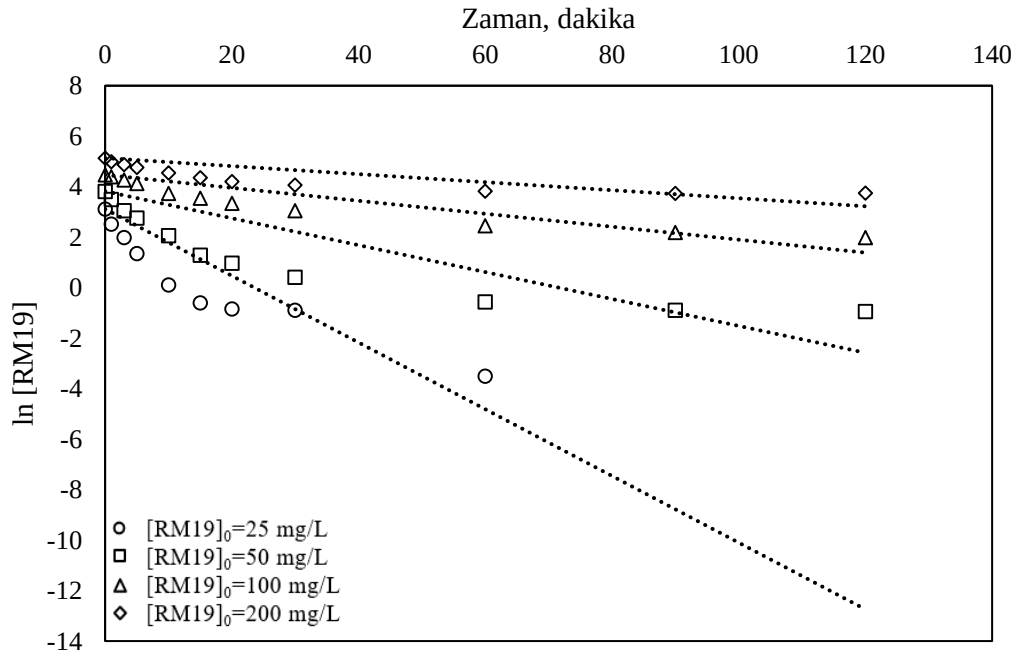


Şekil A.12. Farklı başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonlarında yalancı ikinci derece kinetik analizi ($[RM19]_0 = 100$ mg/L, $[H_2O_2]_0 = 100$ mg/L, pH=3, karıştırma hızı=400 rpm).

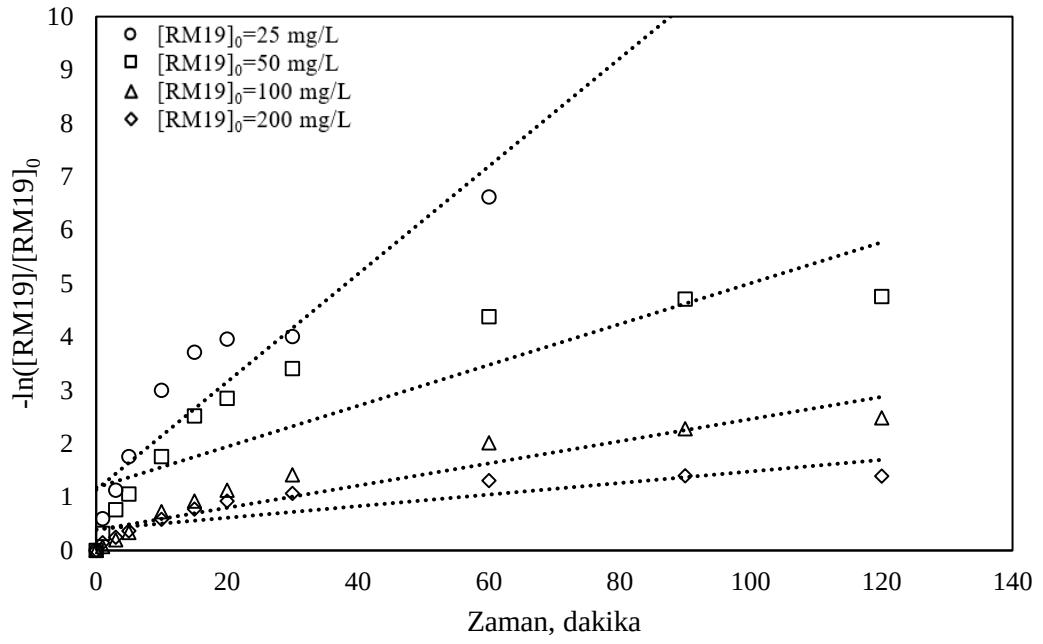


Şekil A.13. Farklı başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonlarında BMG modeli kinetik analizi ($[\text{RM19}]_0=100$ mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=100$ mg/L, pH=3, karıştırma hızı=400 rpm).

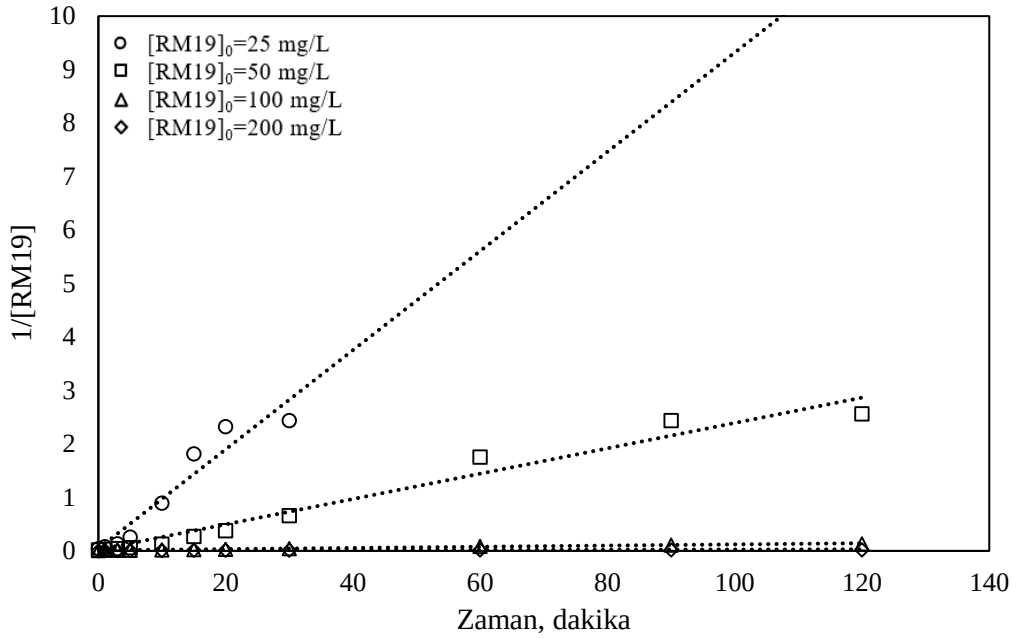
Farklı başlangıç RM19 konsantrasyonlarında Fenton proseslerinin kinetik analizleri:



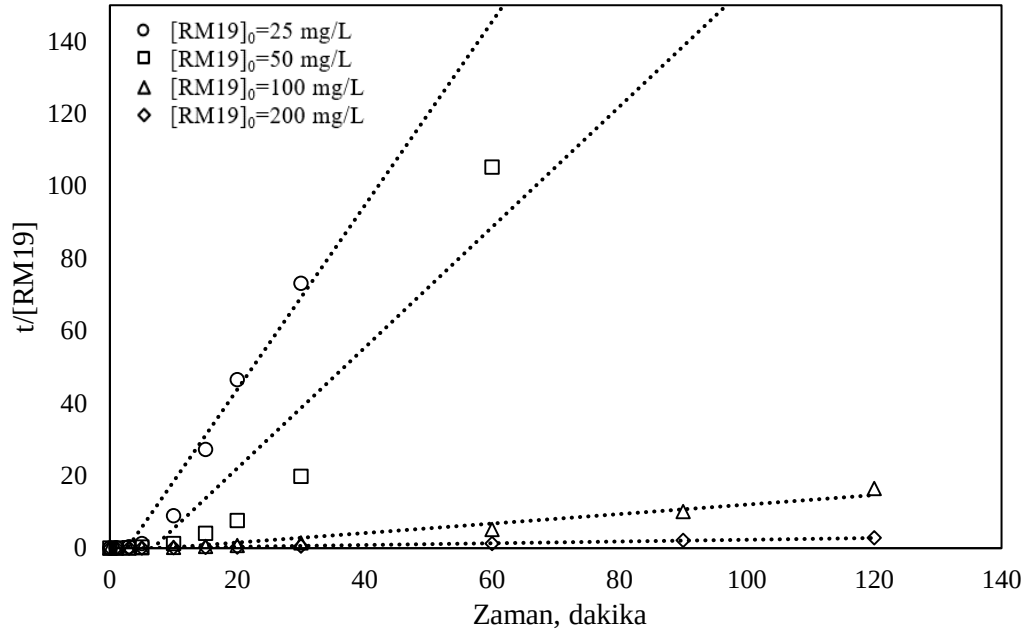
Şekil A.14. Farklı başlangıç RM19 konsantrasyonlarında birinci derece kinetik analizi ($[\text{Fe}^{2+}]_0=10$ mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=100$ mg/L, pH=3, karıştırma hızı=400 rpm).



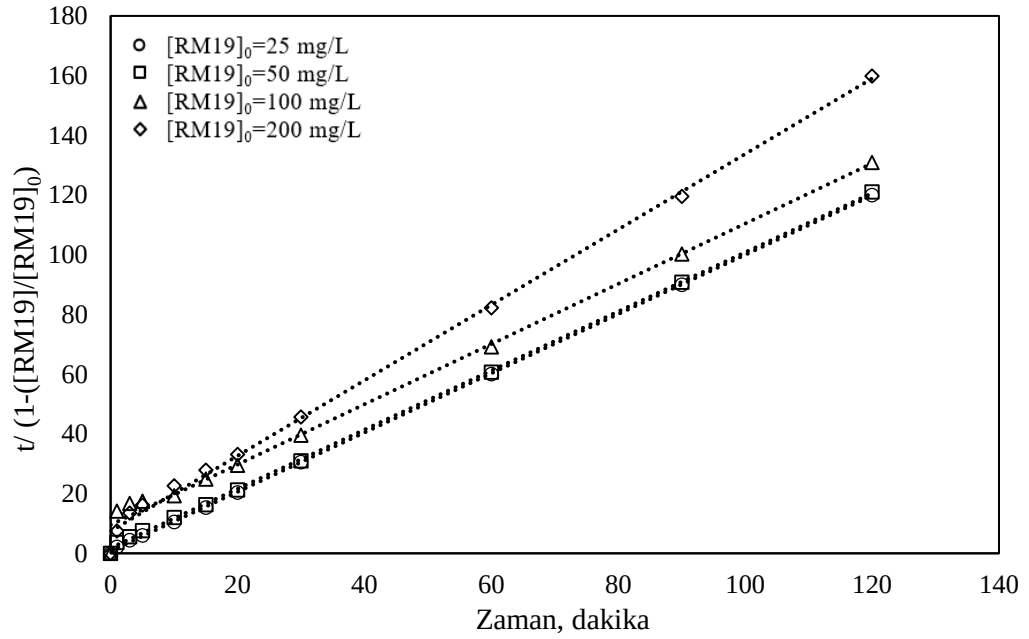
Şekil A.15. Farklı başlangıç RM19 konsantrasyonlarında yalancı birinci derece kinetik analizi ($[Fe^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/L}$, $[H_2O_2]_0 = 100 \text{ mg/L}$, $pH = 3$, karıştırma hızı = 400 rpm).



Şekil A.16. Farklı başlangıç RM19 konsantrasyonlarında ikinci derece kinetik analizi ($[Fe^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/L}$, $[H_2O_2]_0 = 100 \text{ mg/L}$, $pH = 3$, karıştırma hızı = 400 rpm).



Şekil A.17. Farklı başlangıç RM19 konsantrasyonlarında yalancı ikinci derece kinetik analizi ($[\text{Fe}^{2+}]_0=10 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=100 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=3$, karıştırma hızı=400 rpm).



Şekil A.18. Farklı başlangıç RM19 konsantrasyonlarında BMG modeli kinetik analizi ($[\text{Fe}^{2+}]_0=10 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=100 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=3$, karıştırma hızı=400 rpm).

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Ceyhun Yirmibeş
Adres : Küçük Bölcek Mahallesi Merkez/Aksaray
E-posta adresi : ceyhunyirmibes@gmail.com

EĞİTİM BİLGİLERİ (Kurum ve Yıl)

Lisans : Orta Doğu Teknik Üniversitesi, 2008-2014
Yüksek Lisans : Aksaray Üniversitesi, 2017-2020

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLERİ

1. Polytec Plastik Ürünleri Sanayi ve Tic. A.Ş. / Kimya Mühendisi
2. TÜPRAŞ / Yaz Stajı
3. KARDEMİR Karabük Demir Çelik Fabrikaları A.Ş. / Yaz Stajı