

**HOMOJEN VE HETEROJEN
İLERİ OKSİDASYON SİSTEMLERİ İLE
BOYAR MADDE GİDERİMİ**

Neşe ERTUGAY

**Doktora Tezi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Doç.Dr. Filiz Nuran ACAR(Danışman)
2012
Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**HOMOJEN VE HETEROJEN İLERİ OKSİDASYON SİSTEMLERİ
İLE BOYAR MADDE GİDERİMİ**

Neşe ERTUGAY

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ERZURUM
2012**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

HOMOJEN VE HETEROJEN İLERİ OKSİDASYON SİSTEMLERİ İLE BOYAR MADDE GİDERİMİ

Neşe ERTUGAY

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü

Danışman: Doç.Dr. Filiz Nuran ACAR

Bu çalışmada azo grubuna ait Basic Blue 9 (BB9) ve Direct Blue 71 (DB71) boyar maddelerin homojen ve heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) ile parçalanabilirliği incelenmiştir. Fenton oksidasyonu ile yapılan çalışmalarda her iki boyar maddede optimum şartlarda BB9 için %99,8 renk, %90,9 KOİ, DB71 için ise %94 renk, %50,7 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Fenton-benzeri oksidasyonda ise yine optimum şartlarda BB9 için %99 renk, %84,6 KOİ, DB71 için ise hem renk hem de KOİ verimleri %100 olarak bulunmuştur. Buna ilaveten birinci ve ikinci derece ile Behnajady-Modirshahla-Ghanbery(BMG) kinetik modelleri uygulanmış ve iyi sonuçlar BMG kinetik modeliyle elde edilmiştir.

Homojen İOP yöntemlerinden olan ultrases (US) ile DB71 boyar maddesinin 20 kHz frekansta farklı dalga genliğindeki parçalanabilirliği Fe⁰ ilave edilerek araştırılmıştır. Fe⁰ ile yapılan US çalışmasında optimum şartlarda 50 mgL⁻¹ DB71 için %91,2 renk %97,2 TOK giderimi elde edilmiştir. Ayrıca en yüksek giderimin elde edildiği dalga genliğinde ortama farklı katalizörler de (Cu⁰, ZnO, TiO₂, aktif karbon (AC), tersiyer butil alkol (t-butanol)) ilave edilerek etkinliği araştırılmıştır. Optimum şartların sağlandığı ZnO, TiO₂ ve AC ile yapılan çalışmalarda 100 mgL⁻¹ DB71 için sırasıyla %100, 73,8 ve 78,1, Cu⁰ ve butanol ile yapılan çalışmalarda ise 50 mgL⁻¹ DB71 için sırasıyla %58 ve %48,4 renk giderim verimleri elde edilmiştir.

DB71 boyar maddesi için farklı katalizörlerin (Fe⁺², Fe⁰, Cu⁰, ZnO, TiO₂, AC, t-butanol) etkinliği sono-, foto- ve sonofotokatalitik oksidasyon prosesleri için araştırılmıştır. Sono- ve fotokatalitik oksidasyonlarda t-butanol hariç en yüksek giderme verimi US/katalizör/H₂O₂ ve UV/katalizör/H₂O₂ uygulamalarında elde edilmiştir. Ayrıca heterojen sistemlere uygulanan Langmuir-Hinshelwood kinetik modeli sono-, foto- ve sonofotokatalitik oksidasyon proseslerinde her iki boyar madde için denenmiş ve başarıyla temsil ettiği görülmüştür.

2012, 171 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Fenton, Fenton-benzeri, homojen İOP, heterojen İOP, ultrases, UV, azo boyar madde

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

DYESTUFF REMOVAL BY HOMOGENOUS AND HETEROGENOUS ADVANCED OXIDATION SYSTEMS

Neşe ERTUGAY

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Assoc.Prof.Dr. Filiz Nuran ACAR

In the study, degradability of Basic Blue 9 (BB9) and Direct Blue 71 (DB71) dyestuffs in azo group was investigated by homogenous and heterogeneous advanced oxidation (AOP) processes. In the experiments carried out by Fenton oxidation; 99.8% color, 90.9% COD and 94% color, 50.7% COD removal yields were obtained for BB9 and DB71, respectively at optimum conditions. In the Fenton-like oxidation, 99% color and 84.6% COD removal were obtained for BB9 while both color and COD removal yields were obtained as 100% for DB71 at optimum conditions. In addition, the first order, the second order and Behnajady-Modirshahla-Ghanbery (BMG) models were applied and the best results were obtained by BMG model.

The degradability of DB71 dyestuff by adding Fe° with ultrasound (US) which is one of the homogenous AOP processes was investigated at 20 kHz frequency and different amplitudes. In the US experiment carried out by Fe° , 91.2% color and 97.2% TOC removal were obtained for 50 mgL^{-1} DB71. Besides, the efficiency of different catalysts (ZnO, Cu° , TiO_2 , activated carbon (AC), t-butanol) in the amplitude in which the highest removal was investigated. For 100 mgL^{-1} DB71, color removal yield was 100%, 73.8% and 78.1% for ZnO, TiO_2 and AC, respectively while for 50 mgL^{-1} DB71, color removal yield was 58% and 48.4% for Cu° and butanol, respectively.

The efficiency of different catalysts (Fe^{+2} , Fe° , Cu° , ZnO, TiO_2 , AC, t-butanol) for DB71 dyestuff was investigated in respect to sono-, photo- and sonophotocatalytic oxidation. In the sonocatalytic and photocatalytic oxidations, the highest removal yield was obtained for US/catalyst/ H_2O_2 and UV/catalysts/ H_2O_2 applications except for t-butanol. In addition, Langmuir-Hinshelwood model which is applied for heterogenous systems was tested for both dyestuffs in applications of sono-, photo- and sonophotocatalytic oxidation, and it fitted well.

2012, 171 Pages

Keywords: Fenton, Fenton-like, homogeneous AOP, heterogeneous AOP, ultrasound, UV, azo dyestuff.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanmasında her türlü yardım ve desteğini esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Filiz Nuran ACAR'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince tecrübe ve bilgilerinden yararlandığım Sayın Yrd. Doç. Dr. Şahset İRDEMEZ'e, Sayın Doç.Dr. Emine Malkoç'a ve Tüm Çevre Mühendisliği çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım. Bu çalışmama destek veren Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarım esnasında bana göstermiş olduğu anlayış, destek ve bilgilerinden dolayı eşim Sayın Prof. Dr. M. Fatih ERTUGAY'a teşekkürlerimi sunarım.

Neşe ERTUGAY

Haziran 2012.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1. Boya.....	5
2.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması.....	5
2.2.1. Boyar maddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması.....	5
2.2.2. Boyama özelliklerine göre sınıflandırılması.....	5
2.3. Boyar Maddelerin Oluşturdukları Çevresel Problemler.....	13
2.4. Boyar Madde İçeren Atıksularının Arıtılmasında Kullanılan Yöntemler.....	14
2.4.1. Fiziksel yöntemler.....	14
2.4.2. Kimyasal yöntemler.....	16
2.4.3. Biyolojik yöntemler.....	19
2.5. İleri Oksidasyon Prosesleri.....	20
2.5.1. Homojen ileri oksidasyon prosesleri.....	22
2.5.1.a. Fenton oksidasyonu (Fe ⁺² / H ₂ O ₂).....	22
2.5.1.b. Foto-Fenton oksidasyonu (Fe ⁺² / H ₂ O ₂ / UV).....	24
2.5.1.c. H ₂ O ₂ oksidasyonu.....	27
2.5.1.d. UV / H ₂ O ₂ oksidasyonu.....	27
2.5.1.e. UV oksidasyonu.....	29
2.5.1.f. Ultrases.....	29
2.5.2. Heterojen ileri oksidasyon prosesleri.....	38
2.6. Homojen ve Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri ile Boyar Madde Gideriminde Yapılan Çalışmalar.....	41
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	48
3.1. Materyal.....	48

3.1.1. Boyar maddeler.....	48
3.1.2. Kullanılan diğ er kimyasallar.....	50
3.1.3. Kullanılan cihaz, araç ve gereçler.....	52
3.2. Metot.....	54
3.2.1. Deney Sistemi.....	54
3.2.1.a. Fenton ve Fenton- benzeri oksidasyon.....	54
3.2.1.b. Ultrases oksidasyon.....	54
3.2.1.c. UV (Fotokatalitik) oksidasyon.....	55
3.2.1.d. US/UV (Sonofotokatalitik) oksidasyon.....	56
3.2.2. Analizler.....	57
3.2.2.a. Aromatiklik ve renk analizi.....	57
3.2.2.b. KOİ analizi.....	60
3.2.2.c. H ₂ O ₂ analizi.....	60
3.3.3. Hesaplamalar.....	61
3.3.3.a. Verim.....	61
3.3.3.b. H ₂ O ₂	62
3.3.3.c. Kinetik Hesaplamalar.....	63
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	69
4.1. Fenton Oksidasyon Çalışmaları.....	69
4.1.1. BB9'un Fenton Oksidasyonu ile giderilmesinde optimum şartların belirlenmesi.....	69
4.1.2. BB9'un Fe ^o (ZVI) varlığında Fenton-benzeri oksidasyonu ile giderilmesinde optimum şartların belirlenmesi.....	80
4.1.3. DB71'in Fenton oksidasyonu ile giderilmesinde optimum şartların belirlenmesi.....	87
4.1.4. DB71'in Fe ^o (ZVI) varlığında Fenton-benzeri oksidasyonu ile gideriminde optimum şartların belirlenmesi.....	95
4.2. Ultrases Çalışmaları.....	105
4.2.1. DB71'in farklı dalga genliğinde (amplitude) ultrasonik parçalanmasına Fe ^o (ZVI)'in etkisi.....	105
4.2.2 DB71'in ultrasonik parçalanmasına Cu ^o (ZVC)'in etkisi.....	112
4.2.3. DB71'in ultrasonik parçalanmasına ZnO'nun etkisi.....	114

4.2.4. DB71'in ultrasonik parçalanmasına TiO ₂ 'nin etkisi.....	117
4.2.5. DB71'in ultrasonik parçalanmasına aktif karbonun etkisi.....	119
4.2.6. DB71'in ultrasonik parçalanmasına tersiyer butil alkolün (t-butanol) etkisi.	121
4.3. Hibrit İleri Oksidasyon Prosesleri.....	123
4.3.1. DB71'in homojen ve heterojen sonokatalitik oksidasyon ile arıtılabilirliğinin incelenmesi.....	123
4.3.2. DB71'in homojen ve heterojen fotokatalitik oksidasyon ile arıtılabilirliğinin incelenmesi.....	129
4.3.3. DB71'in homojen ve heterojen sonofotokatalitik oksidasyon ile arıtılabilirliğinin incelenmesi.....	137
4.3.4. DB71'in sonokatalitik, fotokatalitik ve sonofotokatalitik oksidasyonunda Langmuir Hinshelwood Kinetik modelinin uygulanması.....	141
4.3.5. BB9'un sonokatalitik, fotokatalitik ve sonofotokatalitik oksidasyonunda Langmuir-Hinshelwood Kinetik modelinin uygulanması.....	148
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	155
KAYNAKLAR.....	162
ÖZGEÇMİŞ.....	172

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AKM	Askıda Katı Madde
BB9	Basic Blue 9
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
BMG	Behnajady–Modirshahla–Ghanbery Kinetik Model
B	Reaksiyon kinetiği ile ilgili sabit
CI	Colour Index
C_s	Reaksiyon süresi sonunda çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu
C_t	t zamanında çözeltideki boyar madde konsantrasyonu
C_o	Başlangıçtaki boyar madde konsantrasyonu
DB71	Direct Blue 71
E_o	Redoks potansiyeli
ϵ_{IB}^-	Boş enerji seviyelerini ihtiva eden iletim bandı
H_2O_2	Hidrojen Peroksit
h_{VB}^+	Yarı iletken elektronlarla dolu valans bandı
İOP	İleri Oksidasyon Prosesleri
K	Birinci derece hız sabiti
k_c	İkinci derece hız sabiti
K_e	Boyar madde moleküllerinin katalizöre adsorpsiyon sabiti
kHz	Kilohertz
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
KOİ _s	Kalan Kimyasal Oksijen İhtiyacı
m	Oksidasyon kapasitesi ile ilgili sabit
nm	Nano metre
r_o	Boyar madde parçalanma oranı
RH	Organik madde
TiO ₂	Titanyum Dioksit
TOK	Toplam Organik Karbon
UV	Ultraviyole Işıma

UV-A	315-400 nm arasındaki ultraviyole ışık
UV-C	200-280 nm arasındaki ultraviyole ışık
US	Ultrases
ZnO	Çinko Oksit
$\cdot\text{OH}$	Hidroksil Radikali
$\cdot\text{HO}_2$	Perhidroksi Radikali
)))	Ultrases
λ	Maksimum Absorbanstaki Dalga Boyu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Ultraviyole spektrumu.....	25
Şekil 2.2. UV ışın yoğunluğunun su içerisindeki difüzyonu.....	25
Şekil 2.3. Ses dalgasının özellikleri.....	30
Şekil 2.4. Ses dalgasının hareketi.....	30
Şekil 2.5. Kavitasyon oluşumu.....	32
Şekil 3.1. Basic Blue 9 boyar maddesinin moleküler yapısı	48
Şekil 3.2. DB71 boyar maddesinin moleküler yapısı.....	49
Şekil 3.3. 20 kHz Cole Parmer Instruments ultrases cihazı.....	52
Şekil 3.4. Fenton ve Fenton- benzeri oksidasyonu deney düzeneği.....	54
Şekil 3.5. US oksidasyonu deney düzeneği.....	55
Şekil 3.6. UV oksidasyonu deney düzeneği.....	55
Şekil 3.7. US/UV oksidasyonu deney düzeneği.....	56
Şekil 3.8. BB9 boyar maddesi için spektrum analizi.....	57
Şekil 3.9. BB9 boyar maddesi için kalibrasyon eğrisi.....	58
Şekil 3.10. DB71 boyar maddesi için spektrum analizi.....	59
Şekil 3.11. DB71 boyar maddesi için kalibrasyon eğrisi.....	59
Şekil 3.12. KOİ kalibrasyon eğrisi.....	60
Şekil 3.13. H ₂ O ₂ kalibrasyon eğrisi.....	61
Şekil 4.1. BB9'un Fenton oksidasyonunda renk gideriminin absorpsiyon azalması.....	70
Şekil 4.2. BB9'un Fenton oksidasyonunda Fe ⁺² miktarının renk ve KOİ giderimine etkisi	72
Şekil 4.3. BB9'un Fenton oksidasyonunda H ₂ O ₂ miktarının renk giderimine etkisi.....	73
Şekil 4.4. BB9'un Fenton oksidasyonunda H ₂ O ₂ miktarının KOİ giderimine etkisi.....	75
Şekil 4.5. BB9'un Fenton oksidasyonunda pH'nın renk ve KOİ giderimine etkisi.....	76
Şekil 4.6. BB9'un Fenton oksidasyonunda başlangıç konsantrasyonunun renk ve KOİ giderimine etkisi.....	77
Şekil 4.7. BB9'un Fenton oksidasyonunda sıcaklığın renk ve KOİ giderimine etkisi..	78
Şekil 4.8. Farklı H ₂ O ₂ konsantrasyonları ile BB9'un Fenton oksidasyonu ile renk giderimindeki BMG kinetik modeli.....	79

Şekil 4.9. Farklı H ₂ O ₂ konsantrasyonları ile BB9'un Fenton oksidasyonu ile renk giderimindeki BMG kinetik modeli.....	79
Şekil 4.10. BB9'un Fenton-benzeri oksidasyonunda Fe ⁰ konsantrasyonunun absorbands azalmasına etkisi.....	83
Şekil 4.11. BB9'nun Fenton-benzeri oksidasyonunda H ₂ O ₂ konsantrasyonunun absorbands azalmasına etkisi.....	84
Şekil 4.12. BB9'un Fenton-benzeri oksidasyonunda pH'nın absorbands azalmasına etkisi.....	85
Şekil 4.13. BB9'un Fenton-benzeri oksidasyonunda boya konsantrasyonunun renk ve KOİ giderimine etkisi.....	86
Şekil 4.14. BB9'un Fenton-benzeri oksidasyonunda farklı zamanlarda KOİ giderimi. .	86
Şekil 4.15. DB71'in Fenton oksidasyonu ile renk gideriminin absorbands azalması.....	87
Şekil 4.16. DB71'in Fenton oksidasyonunda Fe ⁺² miktarının renk ve KOİ giderme verimine etkisi.....	89
Şekil 4.17. DB71'in Fenton oksidasyonunda H ₂ O ₂ miktarının renk ve KOİ giderme verimine etkisi.....	90
Şekil 4.18. DB71'in Fenton oksidasyonunda pH değerinin renk ve KOİ giderme verimine etkisi.....	91
Şekil 4.19. DB71'in Fenton oksidasyonunda başlangıç boya konsantrasyonunun renk ve KOİ giderme verimine etkisi.....	92
Şekil 4.20. DB71'in Fenton oksidasyonunda sıcaklığın renk ve KOİ giderme verimine etkisi.....	93
Şekil 4.21. Farklı DB71 konsantrasyonlarının Fenton oksidasyonu ile renk giderimindeki birinci derece kinetik modeli.....	94
Şekil 4.22. Farklı DB71 konsantrasyonlarının Fenton oksidasyonu ile renk giderimindeki ikinci derece kinetik modeli.....	94
Şekil 4.23. DB71'in Fenton-benzeri oksidasyonunda Fe ⁰ miktarının renk ve KOİ giderme verimine etkisi.....	96
Şekil 4.24. DB71'in Fenton-benzeri oksidasyonunda H ₂ O ₂ miktarının renk ve KOİ giderme verimine etkisi.....	97
Şekil 4.25. DB71'in Fenton-benzeri oksidasyonunda pH'nın renk ve KOİ giderme verimine etkisi.....	98

Şekil 4.26. DB71'in Fenton-benzeri oksidasyonunda başlangıç konsantrasyonunun renk giderim verimine etkisi.....	99
Şekil 4.27. DB71'in Fenton-benzeri oksidasyonunda başlangıç konsantrasyonunun KOİ giderim verimine etkisi.....	100
Şekil 4.28. DB71'in Fenton-benzeri oksidasyonunda sıcaklığın renk ve KOİ giderim verimine etkisi.....	101
Şekil 4.29. DB71 boyar maddesinin Fenton-benzeri oksidasyonunda zamana bağlı absorban azalması.....	102
Şekil 4.30. DB71 boyar maddesinin Fenton-benzeri oksidasyonunda farklı pik ve zamanlarda elde edilen hız sabiti değerleri.....	103
Şekil 4.31. DB71 boyar maddesinin Fenton-benzeri oksidasyonunda farklı pik ve zamanlarda elde edilen absorban verimleri.....	104
Şekil 4.32. DB71'in ultrasonik parçalanmasına Fe ^o 'ın etkisi.....	107
Şekil 4.33. DB71'in ultrasonik parçalanmasına Fe ^o 'ın etkisi.....	108
Şekil 4.34. DB71'in ultrasonik parçalanmasına Fe ^o 'ın etkisi.....	109
Şekil 4.35. DB71'in ultrasonik parçalanmasına pH'nın etkisi.....	110
Şekil 4.36. DB71'in farklı Fe ^o değerlerindeki ultrasonik parçalanmanın TOK'a olan etkisi.....	111
Şekil 4.37. DB71'in ultrasonik parçalanmasına H ₂ O ₂ 'nin etkisi.....	112
Şekil 4.38. DB71'in ultrasonik parçalanmasına pH'nın etkisi.....	113
Şekil 4.39. DB71'in ultrasonik parçalanmasına Cu ^o 'ın etkisi.....	113
Şekil 4.40. DB71'in ultrasonik parçalanmasına ZnO'nun etkisi.....	115
Şekil 4.41. DB71'in ultrasonik parçalanmasına pH değerinin etkisi.....	116
Şekil 4.42. DB71'in ultrasonik parçalanmasına başlangıç boyar madde konsantrasyonlarının etkisi.....	116
Şekil 4.43. DB71'in ultrasonik parçalanmasına TiO ₂ 'nin etkisi.....	117
Şekil 4.44. DB71'in ultrasonik parçalanmasına pH değerinin etkisi.....	118
Şekil 4.45. DB71'in ultrasonik parçalanmasına boyar madde konsantrasyonunun etkisi.....	119
Şekil 4.46. DB71'in ultrasonik parçalanmasına Aktif karbonun etkisi.....	120
Şekil 4.47. DB71'in ultrasonik parçalanmasına pH'nın etkisi.....	120

Şekil 4.48. DB71'in ultrasonik parçalanmasına boyar madde konsantrasyonun etkisi.....	121
Şekil 4.49. DB71'in ultrasonik parçalanmasına pH'nın etkisi.....	122
Şekil 4.50. DB71'in ultrasonik parçalanmasına butanol'un etkisi.....	122
Şekil 4.51. DB71'in homojen US oksidasyonu sonucu kalan boyar madde konsantrasyonu.....	124
Şekil 4.52. DB71'in heterojen US oksidasyonu sonucu kalan boyar madde konsantrasyonu.....	125
Şekil 4.53. DB71'in heterojen US oksidasyonu sonucu kalan boyar madde konsantrasyonu.....	126
Şekil 4.54. DB71'in heterojen US oksidasyonu sonucu kalan boyar madde konsantrasyonu.....	127
Şekil 4.55. DB71'in heterojen US oksidasyonu sonucu kalan boyar madde konsantrasyonu.....	128
Şekil 4.56. DB71'in homojen ve heterojen sonokatalitik oksidasyonunda meydana gelen KOİ ve TOK verimleri.....	128
Şekil 4.57. DB71'in 254 nm UV oksidasyonu.....	129
Şekil 4.58. DB71'in homojen UV oksidasyonu sonucu kalan boyar madde konsantrasyonu.....	131
Şekil 4.59. DB71'in heterojen UV oksidasyonu sonucu kalan boyar madde konsantrasyonu.....	132
Şekil 4.60. DB71'in heterojen UV oksidasyonu sonucu kalan boyar madde konsantrasyonu.....	134
Şekil 4.61. DB71'in heterojen UV oksidasyonu sonucu kalan boyar madde konsantrasyonu.....	135
Şekil 4.62. DB71'in heterojen UV oksidasyonu sonucu kalan boyar madde konsantrasyonu.....	136
Şekil 4.63. DB71'in homojen ve heterojen fotokatalitik oksidasyonunda meydana gelen KOİ ve TOK verimleri.....	136
Şekil 4.64. DB71'in homojen sonofotokatalitik oksidasyonu sonucu kalan boyar madde konsantrasyonu.....	138

Şekil 4.65. DB71'in heterojen sonofotokatalitik oksidasyonu sonucu kalan boyar madde konsantrasyonu.....	139
Şekil 4.66. DB71'in heterojen sonofotokatalitik oksidasyonu sonucu kalan boyar madde konsantrasyonu.....	139
Şekil 4.67. DB71'in heterojen sonofotokatalitik oksidasyonu sonucu kalan boyar madde konsantrasyonu.....	140
Şekil 4.68. DB71'in heterojen UV sonofotokatalitik oksidasyonu sonucu kalan boyar madde konsantrasyonu.....	141
Şekil 4.69. DB71'in farklı şartlardaki renk giderimine ZnO'nun etkisi.....	142
Şekil 4.70. DB71'in farklı şartlardaki renk gideriminin birinci derece kinetik grafiği.	143
Şekil 4.71. DB71'in farklı şartlardaki renk giderimine başlangıç konsantrasyonun etkisinin birinci derece hız sabiti ile değerlendirilmesi.....	144
Şekil 4.72. DB71'in sonofotokatalitik oksidasyon ile renk gideriminin absorbans azalması.....	145
Şekil 4.73. DB71'in farklı şartlardaki renk giderimine pH'nın etkisi.....	146
Şekil 4.74. DB71 boyar maddesinin Langmuir-Hinshelwood Kinetiği.....	147
Şekil 4.75. DB71'in sonofotokatalitik oksidasyon ile renk giderimine farklı katalizörlerin etkisi.....	148
Şekil 4.76. BB9'un farklı şartlardaki renk giderimine ZnO'nun etkisi.....	149
Şekil 4.77. BB9'un farklı şartlardaki renk gideriminin birinci derece kinetik grafiği. .	150
Şekil 4.78. BB9'un farklı şartlardaki renk giderimine başlangıç konsantrasyonun etkisinin birinci derece hız sabiti ile değerlendirilmesi.....	151
Şekil 4.79. BB9'un sonofotokatalitik oksidasyon ile renk gideriminin absorbans azalması.....	152
Şekil 4.80. BB9'un farklı şartlardaki renk giderimine pH'nın etkisi.....	153
Şekil 4.81. BB9 boyar maddesinin Langmuir-Hinshelwood Kinetiği.....	153
Şekil 4.82. BB9'un sonofotokatalitik oksidasyon ile renk giderimine farklı katalizörlerin etkisi.....	154

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Boyaların kullanımlarına göre sınıflandırılması.....	12
Çizelge 2.2. Boya içeren atıksuların renk gideriminde kullanılan metotlar ve işlemler.....	15
Çizelge 2.3. Suda Bulunan Bazı Oksidanların Oksidasyon Potansiyelleri.....	22
Çizelge 2.4. Ultrasesin sınıflandırılması.....	31
Çizelge 2.5. Sudaki kavitasyonu etkileyen ses frekansları ve ilgili parametreler.....	33
Çizelge 3.1. Basic Blue 9 ve Direct Blue 71'in genel özellikleri.....	49
Çizelge 4.1. BB9 boyar maddesi için farklı H ₂ O ₂ konsantrasyonları ile elde edilen kinetik sonuçları.....	80
Çizelge 4.2. BB9'un farklı şartlardaki renk giderim verimleri (C ₀ =100 mgL ⁻¹).....	82
Çizelge 4.3. DB71 boyar maddesi için farklı boyar madde konsantrasyonları ile elde edilen kinetik sonuçlar.....	95
Çizelge 4.4. Farklı başlangıç DB71 konsantrasyonlarında Fenton-benzeri oksidasyon çalışmalarında BMG kinetik model parametreleri ve korelasyon katsayıları.....	105
Çizelge 4.5. DB71'in farklı şartlardaki renk gideriminde, birinci derece hız sabitlerinin değerlendirilmesi.....	144
Çizelge 4.6. DB71 boyar maddesinin farklı şartlardaki oksidasyonunun Langmuir-Hinshelwood sabitleri.....	147
Çizelge 4.7. BB9'un farklı şartlardaki renk giderimindeki birinci derece hız sabitlerinin değerlendirilmesi.....	150
Çizelge 4.8. BB9 boyar maddesinin farklı şartlardaki oksidasyonunun Langmuir-Hinshelwood sabitleri.....	154

1. GİRİŞ

Kentleşme, sanayileşme ve teknolojideki hızlı gelişmelere paralel olarak, evler, endüstri kuruluşları, termik santraller, kimyasal mücadele ilaçları, tarımsal sanayi ve nükleer santraller gibi çeşitli kaynaklardan çıkan atıklar yaşadığımız ortamlara verilmektedir. Bu ortamlar atmosfer, toprak, deniz, göl, ırmak gibi ortamlardır. Atmosferin ve toprağın kirlenmesi kadar sucul ortamların kirlenmesi burada yaşayan organizmalar ve diğer canlı türleri için büyük risk oluşturmaktadır. Atık suların canlı hayatına yaptığı tahribatla birlikte görsel olarak da olumsuz etkiler görülmektedir. Bundan dolayı, hem Dünya’da hem de ülkemizde endüstrinin gelişmesine bağlı olarak endüstriyel atıksu deşarjları gün geçtikçe daha büyük bir sorun haline gelmektedir.

Endüstriyel atıksular çeşitlilik ve karakteristik bakımından geniş bir yelpazede ifade edilmektedirler. Aynı zamanda kağıt, tekstil sanayileri gibi bazı endüstriler ürettikleri yüksek atıksu miktarları ile de endüstriyel atıksu üretimine önemli katkıda bulunmaktadırlar. Endüstriyel atıksular doğal ortamlarda parçalanması güç veya mümkün olmayan kirleticiler içermektedirler. Biyolojik parçalanmaya dirençli kirleticilerden biride boyar maddelerdir. Boyar maddeler başta tekstil olmak üzere plastik, kağıt, kozmetik, boya, deri gibi pek çok sanayide kullanılmaktadır. Bu sanayilerin çeşitli kademelerinden açığa çıkan renkli atıksular, doğal su ortamlarına verildiğinde estetik kirliliğin ötesinde ışık geçirgenliğini azalttığı için fotosentezi engelleyerek ekolojik dengeyi bozmaktadırlar. Aynı zamanda biyodegradesyona dirençli ve toksik olduklarından canlı hayatına ciddi zararlar vermektedirler.

Sürdürülebilir kalkınma ve temiz su kaynaklarının korunması için atıksuların uygun yöntemlerle yüksek arıtma verimleri ile arıtılması gerekmektedir. Bu aşamada önemli olan bu atıksuyun etkin bir biçimde arıtılmasının yanı sıra suyun geri kazanımı ve endüstride tekrar kullanımının sağlanması olmalıdır. Bu nedenle özellikle renkli atıksuların arıtımı sonucu suyun tekrar kullanımı için ileri arıtma teknolojilerine ihtiyaç duyulmaktadır. Çünkü bu tip atıksulardaki boyar madde ve parçalanmaya dirençli diğer

kimyasalların biyolojik yöntemlerle ve diğer klasik yöntemlerle giderilmelerinde bu prosesler yetersiz kalmaktadır.

Su ve çevreyi kirleterek tehdit oluşturan boyalı atık sular en fazla tekstil endüstrisinden kaynaklanmaktadır. Özellikle boya ve terbiye adımlarında yüksek miktarlarda su tüketilmekte ve buna bağlı olarak fazla miktarlarda atıksu oluşturulmaktadır. Biyolojik olarak parçalanamayan ve toksik boya bileşikleri içeren tekstil endüstrisi atıksuları çevresel kirlenmenin önemli bir kaynağıdır.

Boyama sırasında kullanılan birçok kimyasal madde, kalıcı ve biyolojik olarak ayrışmasının zor olması nedeniyle biyolojik ve fizikokimyasal arıtma proseslerine karşı dirençli olup, bu tip arıtma yöntemleri ile giderilememektedir. Ayrıca, eğer yeteri kadar arıtılamazlarsa, bu tür kimyasal maddeleri içeren atıksular kentsel kanalizasyon sistemlerinin ya da ikincil arıtma ünitelerinin performansının azalmasına neden olmakla birlikte ortamdaki sucül yaşamın olumsuz yönde etkilenmesine ve estetik açıdan problemlerin oluşmasına neden olmaktadır.

Günümüzde yılda 700.000 ile 1.000.000 ton arasında tahmini olarak üretilen 100.000'den fazla ticari boyanın olduğu ve atıklar vasıtasıyla çevreye boşaltılan kullanılmış boyaların %10-15 olduğu belirtilmektedir. Boyalar genellikle toksik oldukları, ağız ve solunum yoluyla deri ve cilt problemlerine ve hatta kanserojenik etkiye sahip oldukları için önemli çevre kirleticileri arasında yer almaktadırlar. Boyalar sadece insan sağlığı açısından değil aynı zamanda ekolojik sistem ve özellikle suda yaşayan canlılar için büyük risk taşımaktadır. Söz konusu zararlı etkilerinden dolayı boyaların giderilmesi için renkli atıksuların işleme tabi tutulması önem arz etmektedir.

Son yıllarda geleneksel arıtma yöntemlerinin atıksulardaki kirlilikleri gidermede yetersiz kalması ve nitelikli suyun temini, endüstriyel atıksuyun uzaklaştırılması ile artan maliyetler, endüstrileri daha etkin su yönetimi yaklaşımlarına ulaşma konusunda araştırmalara yöneltmiştir.

İleri arıtma yöntemleri arasında, daha az işletim problemlerine sahip ve diğer ileri arıtma yöntemlerine nazaran daha yüksek arıtma verimini sağlayan ileri oksidasyon prosesleri (İOP), toksik ve kalıcı özellikte organik maddeler içeren endüstriyel atıksuların arıtımında kullanılan geleneksel arıtma yöntemlerinin olumsuz etkilerini engelleyebilmek için son zamanlarda oldukça önem kazanmakta olan bir teknoloji olarak ön plana çıkmıştır.

Koagülasyon, flokülasyon, membran ayırıcılar ve aktif karbon adsorpsiyonu gibi boya atıksularını arıtmada kullanılan geleneksel atıksu arıtım teknolojileri sadece kirliliği bir fazdan diğer bir faza transfer etmektedir. Bu da daha fazla arıtıma ihtiyaç duyan ikincil bir atık oluşturmaktadır. Boyar maddelerin sahip oldukları yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), düşük biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) ve kuvvetli renk veren özelliklerinden dolayı da tekstil atıksularının bu klasik arıtma sistemlerindeki arıtma verimleri yetersiz kalmaktadır. Bu yüzden doğanın korunması ve sınırlı su kaynaklarının tasarrufu açısından, boya moleküllerinin tamamını imha edecek etkili bir arıtım teknolojisi bulmak gerekir. Bu arıtım teknolojileri arasında İOP, kirletilmiş sulara uygulanabilecek geleneksel arıtım metotları için güçlü bir alternatiftir.

İOP oldukça etkili hidroksil radikallerinin ($\cdot\text{OH}$, redoks potansiyeli=2,8 V) oluşumuna dayalı bir yöntem olup, toksik ve kalıcı özellikteki organik maddeleri zararsız son ürünlere dönüştürebilmektedir. Hidroksil radikalleri, hemen hemen hiç organik madde ayrımı yapmadan oksidasyon reaksiyonuna girerek, uygun reaksiyon şartlarında kirletici organik maddenin tamamen mineralizasyona uğramasını, CO_2 ve H_2O gibi son ürünlerin oluşmasını sağlamaktadır.

Fenton, Fenton-benzeri, ozonlama, ultrases, UV oksidasyonu ileri oksidasyon parametreleridir. $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$; $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$; $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fenton prosesi), $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Foto-Fenton prosesi) gibi çeşitli modifikasyonlar olarak da uygulanabilmektedir.

Bu çalışmada, azo boyar madde grubundan Basic Blue 9 (BB9) ve Direct Blue 71 (DB71) boyar maddelerinin sulu ortamdan ileri oksidasyon prosesleri ile giderilmeleri amaçlanmıştır. Bu amaç için seçilen prosesler Fenton ve Fenton- benzeri oksidasyonu ultrases ve UV oksidasyon prosesleri ve bunların değişik modifikasyonları şeklindedir. Çalışmalarda renk, KOİ ve TOK giderimleri üzerinden değerlendirmeler yapılarak optimum sistem parametreleri belirlenmesi hedeflenmiştir. Homojen ileri oksidasyon proseslerinden olan Fenton oksidasyon prosesi (Fe^{+2}/H_2O_2) ve heterojen oksidasyon proseslerinden olan Fenton-benzeri oksidasyon prosesi ile (Fe^0/H_2O_2) artırılabilirliği renk ve KOİ parametreleri ile incelenmiştir. Ayrıca Direct Blue 71 boyar maddesi heterojen ileri oksidasyon proseslerinden olan sonokatalitik (ultrases) işleme artırılabilirliği incelenerek katalizörler desteği ile etkinliği artırılmıştır. Ayrıca yine bu prosesle optimum dalga genliği, pH, boya konsantrasyonu ve katalizör miktarları belirlenmiştir. Yine belirlenen optimum şartlarla homojen ve heterojen (fotokatalitik, sonokatalitik, sonofotokatalitik) İOP ile DB71 boyar maddesinin artırılabilirliği renk, KOİ ve TOK parametreleri analiz edilerek incelenmiştir. Çalışmanın son kısmında ise hem BB9 hem de DB71 boyar maddeleri için düşük konsantrasyon ve doğal pH'larında homojen katalitik oksidasyon proseslerine uygulanan Langmuir-Hinshelwood Kinetik modeli çalışılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Boya

Boya; bir yüzeye uygulandığında dekoratif ve koruyucu bir tabaka oluşturan malzeme olarak tanımlanır. Sentetik organik boyalar, yapısında benzen, naftalin, antrasen olan mürekkep terkipli bileşiklerdir. Bu boyaların eldesi için kullanılan ara maddeler aromatik hidrokarbonlar; benzen, toluen, naftalinin türevleri; anilin, benzidin, toludin, aftilamin vb. maddelerdir (Edecan 2006).

2.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeler çözünürlüklerine, boyama özelliklerine ve kimyasal yapılarına göre üç grupta sınıflandırabiliriz.

2.2.1. Boyar maddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması

-Suda Çözünen Boyar Maddeler

-Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler

2.2.2. Boyama özelliklerine göre sınıflandırılması

-Asit boyar maddeler

Naylon, yün, ipek, modifiye edilmiş akriliklerin yanında kağıt, deri, yazıcı mürekkepleri, gıda ve kozmetik alanında da kullanılmaktadır ve genellikle suda çözünebilir özelliğe sahiptir. Bunlar; azo, antrakinin, triphenilmetan, azine, xanthene, nitro ve nitrozo boyalardır. Asit boyaların boyayıcı kısımları negatif elektriksel yüke

sahiptir. Yani burada tuzun baz kısmı renksiz asit kısmı ise renklidir. Bu tür boyalara anyonik boyalar da denir. Diğer asidik boyalara acit fuchsin, anilin blue, kongo red, fast green, light green, eritrosin, orange G, asit pikrik, Phyloxine, alizarin red S, çini mürekkebi, nigrosin, malaşit yeşili gibi boyalar örnek gösterilebilir (www.medikal-market.com).

-Bazik (katyonik) boyar maddeler

Kağıt, poliakrilonitril, modifiye naylonlar ve polyesterler yanında orijinal olarak ipek, yün ve pamuk için de kullanılmaktadır. Bunlar da suda çözünebilir özelliğe sahip olup çözüldükte renkli katyonlar verir ve bundan dolayı katyonik boyalar olarak da adlandırılırlar. Bunlar; diazahemicyanine, triarylmethane, siyanin, hemisiyanin, tiazin, oksazine ve akridin boyalardır. Bazik boyaların kromofor grubu pozitif yüke sahiptir. Nötr tuzu meydana getiren bazik kısım (katyon,+) renkli, buna karşın asit kısım (anyon,-) ise renksizdir. N veya S atomu içerirler. Örneğin; metilen mavisi bazik bir boyadır ve bileşimi tetrametil-thionin-chlorhydrate'tır. Bu terkipte tetrametil-thionin bazı hidroklorik asit ile nötr bir tuz meydana getirecek şekilde birleşmiştir. Tetrametil-thionin bazı renklidir ve metilen mavisi boyasına rengini verir, anyon kökü olan hidroklorik asit ise renksizdir. Bismarck brown, crystal violet, methyl green, resorcin blue diğer bazik boyalara örnek verilebilir (www.medikal-market.com).

-Direkt boyar maddeler

Direkt boyalar selülozik liflerin ve karışımlarının boyanmasında ve boyacılıkta kullanılan renklendiricilerin en yaygın çeşitleridir (Burkinshaw and Kumar 2010). Direkt boyalar 100 yıldan daha uzun süredir selülozu boyamak için kullanılmaktadır. Uygulama kolaylığı, geniş renk yelpazesi ve uygun maliyetinden dolayı direkt boyalar en yaygın boya sınıfındadır. Çoğu direkt boyalar disazo ve trisazo yapısına sahiptir. Kağıt, deri, yün, ipek, naylon ve elyafın boyanmasında kullanılırlar (Bae and Freeman 2007).

-Disperse boyar maddeler

Amino ve hidroksil grupları içeren düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Disperse boyalar organik çözücülerde çözünebilen fakat suda hemen hemen hiç çözünmeyen iyonik olmayan aromatik bileşiklerdir. Bunların çoğu antrakınon ve azo boyalardır. Ticari disperse boyalar aynı zamanda özellikle seyreltici gibi yardımcı maddeler içerirler (Golob and Tusek 1999) ve polyester, poliamid ve akrilik elyafın boyanmasında kullanılırlar (Başer and İnanıcı 1990).

-Reaktif boyar maddeler

Reaktif boyalar, tekstil atık suyundaki çevreye en zararlı bileşiklerdir. Bu boyaların hemen hemen hepsi sarı, turuncu, kırmızı, mor, kahverengi ve siyah renkli azo boyalardır. Genellikle pamuk ve diğer selülozikler için kullanılmakla birlikte yün ve naylonda da kullanılmaktadır. Bu boyalar fiber ile kovalent bağ oluşturur ve oksazin, formazan, phthalocyanine, triarylmolan, antrakınon ve azo gibi kromoforik gruplar içerirler. Bunların kimyasal yapıları daha basit, adsorpsiyon spektraları daha dar adsorpsiyon bantları gösterir ve boyalarının daha açık olması bunlara direkt boyalara göre üstünlük sağlamaktadır.

Tekstil atıksuları üzerine yapılan renk giderimi çalışmaları üç farklı nedenden dolayı reaktif boyalar üzerinde odaklanmıştır:

-Reaktif boyalar tüm boyaların yaklaşık %20-30'unu oluşturan bir pazar payına sahiptir. Çünkü kumaş boyamada kullanılırlar.

-İşleme tabi tutulmuş reaktif boyaların yaklaşık %30'u atık olarak atılır. Bunun sonucunda boyahane akıntıları 0,6-0,8 g L⁻¹ boya içerir.

-Aerobik arıtım ve adsorpsiyon gibi geleneksel atıksu arıtım teknikleri, reaktif ve anyonik boyalar için düşük giderim verimine sahiptirler (Papic *et al.* 2009).

-Vat boyar maddeler

Vat boyar maddeler, selülozik liflerin renklendirilmesinde önemli bir yer tutmaktadır. Bunlar pratik olarak suda çözünemedikleri için uygulamada bir takım zorluklar ortaya çıkmaktadır (Roessler and Jin 2003). Bundan dolayı, bu boyaların günümüzdeki kullanımında boyanın suda çözünebilir formunu elde etmek için indirgenme işlemi uygulanmaktadır. İndirgenmiş formda selülozik liflere uygulanmakta ve absorpsiyondan sonra lifteki orijinal suda çözünmeyen formuna tekrar okside olmaktadır (Baumgarte 1987). Modern tekstil boyama işlemlerinde, vat boyaların indirgenmesi sodyum ditiyonit gibi güçlü indirgen ajanlar kullanılarak yapılmaktadır. Sülfite, sülfat, tiyosülfat ve toksik sülfite gibi indirgen ajanlar boya fabrikalarındaki atık suları kirlettikleri için sodyum ditiyonite alternatif işlemler geliştirilmeye çalışılmaktadır (Roessler and Jin 2003).

-Mordant boyar maddeler

Doğal boyaların büyük bir çoğunluğunu oluşturan mordant boyalar, genellikle bir metal tuzu olan mordant çözültüsüyle liflerin muamele edilmesinde kullanılmaktadır (Ferreira *et al.* 2004). Mordant boyama yün ve ipeğin boyanmasında kullanılan özel bir proses olup, bu süreçte ilk olarak lif bir metalle muamele edilir ve bunun sonucunda mordantlanmış lif mordant boya adı verilen bir ajanla temas ettirilir. Alüminyum, demir, kalay, bakır ve krom mordant boyama işleminde yaygın olarak kullanılan metallerdir. Boyama işlemi sırasında boya, mordant-lif kompleksi ile reaksiyona girerek çözünmeyen özellikte farklı renkler elde edilir (Güzel and Akgerman 2000).

-Sülfür boyar maddeler

Esas olarak pamuk ve yapay ipekte kullanılmakla birlikte poliamid fiberler, ipek, deri, kağıt ve odun için de kullanılmaktadır. Uygulamada oksidasyon-redüksiyon basamaklarını gerektiren bir diğer boya sınıfı ise sülfür boyalardır. Bu boyalar özellikle ucuz olan ürünlerin üretiminde öneme sahip olup, renk dayanıklılıkları büyük ölçüde redüksiyon şartlarına bağlıdır. Çünkü boyanın aşırı redüksiyonu sonucu zayıf ve gölgeli renklerin oluşumuna neden olmaktadır. Bu boyalar esas olarak pamuk ve diğer bitki liflerinin sodyum sülfid banyosunda boyanmasında kullanılmaktadır. Bu işlem sırasında metal tuzları kullanımını boyama işleminin etkinliğini artırmaktadır. Sülfür boyalar büyük moleküllü bileşikler olup, aromatik aminler, fenoller ve amino fenollerin sülfür veya sodyum polisülfid ile muamele edilerek hazırlanırlar. Boyaların küçük bir grubunu oluşturmalarına rağmen düşük maliyetli olması ve iyi yıkanma özellikleri ekonomik açıdan bu boyaları önemli kılmaktadır.

Ticari olarak kullanılan sülfür boyalar 3 gruba ayrılmaktadır:

- Polimerik ve suda çözünmeyen sülfür boyalar
- İlave indirgen ajan içeren kullanıma hazır ve oldukça konsantre renksiz sülfür boyalar
- Tiyosülfat grupları içeren suda çözünebilir sülfür boyalar (Boziç and Kokol 2008).

-Küpe boyar maddeler

Karbonil gurubu içeren ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Bunlar indirgenme ile suda çözünür hale getirilirler ve bu halde iken elyafa çektirilirlir. Daha sonra oksidasyonla yeniden çözünmez hale getirilirler. Daha çok selülozik kısımda protein elyafın boyanması ve baskısında kullanılırlar. Doğal kökenli olarak eskiden beri bilinirler. Karbonil gurubu oksijeni indirgediğinde enolat oksijenine dönüşür. Küpeleme (indirgeme) işlemi az veya çok bir renk değişimi gösterir (Başer ve İnancı 1990).

-Pigment boyar maddeler

Tekstil elyafı organik ve anorganik pigmentlerle de boyanabilirler. Daha çok organik olanları tercih edilirler. Pigmentlerin elyaf afinitesi yoktur. Kimyasal bağ ve adsorpsiyon yapmazlar. Bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile elyaf yüzeyine bağlanırlar. Suda çözünmedikleri için emülsiyonlar halinde suda bulunurlar. Emülsiyon elyaf veya kumaşa emdirildiğinde bozulur. Özellikle açık renklerde yıkama ve ışık haslıkları iyidir. Sürtünme haslığının iyi olmayışı, koyu renklerin elde edilememesi, kumaşı sert yapması gibi sakıncalı özellikleri mevcuttur. Bu kusurları gidermek için son zamanlarda araştırmalar yapılarak ilerlemeler kaydedilmiştir (Başer ve İnancı 1990).

-Azoik boyar maddeler

Daha çok pamuk boyamada, az da olsa yapay ipek, selüloz asetat, keten, kenevir, kendir ve bazen de polyester boyamada kullanılırlar. Azoik boyar maddeler iki kimyasal reaktif guruptan oluşur. Uygulama maliyetlerinden ve çıkış sularında kanserojenik naptilaminlerin bulunma ihtimalinden dolayı son yıllarda kullanımları azalmıştır (Eren 2009).

2.2.3. Kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması

Boyar madde molekülleri, aromatik yapı gibi, görünür ışığı (400-750 nm dalga boyunda) absorbe eden ve boyanın elyafın üzerine ve içine tutunması sağlayan kromojen gruplar içerir. Kromojen gruplar, kromofor adı verilen grupları içeren aromatik yapıdır. Kromofor renk verici anlamındadır ve kimyasal yapılarına göre;

-Azo boyar maddeler

-Nitro boyar maddeler

-Nitrozo boyar maddeler

-Polimetin boyar maddeler

-Arilmetin boyar maddeler

-Karbonil boyar madder

-Kükürt boyar maddeler

olmak üzere 7 gruba ayrılırlar. Bir ya da birden çok bağ içermektedir. Bu bağlar değişkendir ve ışığı absorplayarak boyanın parlak renkli görünümünü sağlamaktadırlar. En yaygın kromofor grubu üretilen boyaların %80 ile %90'ını oluşturan azo (-N=N-) sınıfıdır (Başer ve İnancı 1990; Mercimek 2007).

-Azo boyar maddeler

Günümüzde yılda 700.000 ile 1.000.000 ton arasında tahmini olarak üretilen 100.000'den fazla ticari boya vardır ve endüstride kullanılan boyaların %50 sinden fazlası azo boyasıdır (Xu *et al.* 2004; Gupta and Suhas 2009). İki nitrojen atomundan ibaret olan bir azo gruba sahip olan azo boyaları, tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların en geniş sınıfıdır. Azo grubunun iki tarafına çeşitli aromatik grupların bağlanmasıyla veya farklı sayıda azo grubunun bulunmasıyla hemen hemen tüm renkler elde edilir. Azo boyar maddelerinin yapılarında -OH, -NH₂, -COOH, -Cl, -Br, -NO₂, -OCH₃ gibi çok değişik grupların bulunmasıyla bileşiklerin renk, haslık, çözünürlük ve erime noktası gibi birçok özellikleri önemli ölçüde değişmektedir (Kabalıcılar 2007).

Azo boyalarının; asit, bazik, direkt, disperse, reaktif, vat, mordant ve sülfür boyaları olarak adlandırılan birçok cinsi vardır (AlHamadi *et al.* 2009). Tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan azo boyaları toksik ve biyolojik olarak parçalanamadıklarından dolayı çevre için zararlıdırlar (Gul and Özcan-Yıldırım 2009).

Boyalar gibi kimyasalların çoğu endüstriyel ürünlere renk katmak için aşırı şekilde kullanılır. Boyaların kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmasını tablo halinde kısaca Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Boyaların kullanımlarına göre sınıflandırılması (Kirk-Othmer 2001)

Boyalar	Renklendirilecek maddeler	Uygulama metotları ve boya özellikleri
Asit	Naylon, yün, ipek, kağıt, mürekkep ve deri	Suda çözünebilir anyonik boyalar olup, moleküllerinde 1 veya daha fazla sülfonik veya karboksilik asit grupları içerir. Kimyasal olarak, birkaç azin, ksanten, keton imin, nitro, nitrozo ve kinofatalon bileşiklerle birlikte azo, antrakinin ve triarymetan bileşiklerinden ibarettir.
Azoik bileşenler ve bileşimleri Bazik	Pamuk, yapay ipek, selüloz asetat ve polyester Kağıt, poliakrilonitril-modifiye naylon, polyester ve mürekkep	Stabilize edilmiş diazonyum tuzu ile muamele edilmiş ve emdirilmiş liflere uygulanmaktadır.
Direkt	Pamuk, yapay ipek, kağıt, deri ve naylon	Asidik su banyolarında uygulanmaktadır. Bunlar suda çözünebilir ve çözüldükte renkli katyonlar oluştururlar. Bu sebeple bu boyalar katyonik boyalar olarak da adlandırılmaktadır. Kimyasal olarak diazahemisiyanin, triarilmetan, siyanin, hemisiyanin, tiazin, oxazin ve akrinin bileşiklerinden oluşmaktadır.
Dispers	Polyester, poliamid, asetat, akrilik ve plastik	İlave elektrot içeren nötr veya alkali su banyolarında kullanılmaktadır. Bunlar suda çözünebilir anyonik boyalardır ve elektrolitlerin varlığında sulu çözümlerden boyandığında selülozik lifler için yüksek afiniteye sahiptir. Bu boyaların büyük bir kısmı stilben, fatalosiyanin ve oksazin içeren azo bileşikleridir.
Mordant Renklendiriciler	Yün, deri Boya, mürekkep, plastik ve tekstil	Bunlar sulu dispersiyonlardan hidrofobik liflere uygulamak amacıyla kullanılan çoğunlukla suda çözünmeyen ve iyonik olmayan boyalardır.
Reaktif	Pamuk, yün, ipek ve naylon	Cr tuzları ile birlikte uygulanmaktadır. Reçine bağlayıcı ile lif üzerine yazılmaktadır.
Sülfür	Pamuk ve yapay ipek	Sıcaklık ve pH (alkali) etkisi altında boyayı bağlamak için lif üzerine fonksiyonel gruplarla reaksiyon gösteren reaktif bölgelere uygulanmaktadır. Bu boyalar nadiren yün ve naylonla kullanılmalarına rağmen genellikle pamuk gibi liflerle kovalent bağ oluşturmaktadırlar. Reaktif boyaların temel kimyasal grupları; azo, trifendioxazin, fataalosiyenin, formazan ve antrakinin'dur.
Vat	Pamuk, yapay ipek ve yün	Lif üzerine sülfür içeren suda çözünmeyen ürünleri reoksidize etmek için ve sodyum sülfitle işlem görmüş aromatik substratlara uygulanmaktadır.
		Suda çözünmeyen bu boyalar sodyum hidrosülfid ile indirgenerek çözüldürülür ve daha sonra lif üzerine uygulanır ve reoksidize edilir. Bunların temel kimyasal grupları antrakinin ve indigoid'lerdir.

2.3. Boyar Maddelerin Oluşturdukları Çevresel Problemler

Tipik bir boyama prosesinde boyar maddenin %50-%100'lük bir kısmı kumaşa tutunur. Geriye kalan boyar madde boya banyosu atıksuyu olarak ya da diğer tekstil yıkama işlemlerinden gelen atıksularla birleşerek deşarj edilir. Ayrıca boyama, diğer tekstil proseslerine nazaran oldukça fazla miktarda su ve kimyasal madde tüketen bir procestir. Boyaların en çok kullanıldığı dğer alanlar ise boya, kağıt ve tabakhane endüstrileridir. Bunların içerisinde tekstil endüstrisi ülkemizde en hızlı gelişen önemli sanayi dallarından biridir. Bu endüstri çok çeşitli üretim proseslerine sahip olması nedeniyle çıkış sularında yüksek konsantrasyonlarda organik ve inorganik kimyasalları, çözünmüş ve değişik yapıda boyar maddeleri içerdiğinden kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam organik karbon (TOK) ve renk değerleri oldukça yüksek olmasından dolayı arıtılması zor sulardır. Aşırı miktarda renk ve toksidite özelliği gösteren bu atıksular uygun metotlarla arıtılmadığı takdirde deşarjı, ciddi çevresel problemlere neden olmaktadır (Gönder ve Barlas 2005; Hanay ve Hasar 2007).

Genellikle toksik olan boyalar ağız ve solunum yoluyla deri ve cilt problemlerine neden olmaktadır. Hatta kanserojenik etkiye sahip oldukları için sadece insan sağlığına değil aynı zamanda ekolojik sisteme ve özellikle suda yaşıyan canlılar için büyük riksler taşımaktadır. (Xu *et al.* 2004; Gupta and Suhas 2009). Arıtılmadan çevreye verilmeleri halinde ekosistem için büyük tehlike oluştururlar (Ferreira-Leitao *et al.* 2007; Behnajady *et al.* 2009).

Boyar maddelerin sentetik kökenli olması ve karmaşık aromatik yapılar içermesi, boyaların kararlı yapıda olmasını sağlamakta ve biyolojik ayrışabilirliklerini zorlaştırmaktadır. Bundan dolayı biyolojik ve fizikokimyasal arıtma prosesleri ile arıtılması zorlaşmaktadır. Eğer yeteri kadar arıtılamazlarsa, bu tür kimyasal maddeleri içeren atıksular sadece kentsel kanalizasyon sistemlerinin ya da ikincil arıtma ünitelerinin performansının inhibe olmasına neden olmakla kalmaz alıcı ortamdaki sucul yaşamın olumsuz yönde etkilenmesine ve estetik açıdan problemlerin oluşmasına neden olurlar. Bunun gibi bir çok zararlı etkilerinden dolayı boyaların giderilmesi için

renkli atık suların bir işleme tabi tutulması önemlidir. Atıksulardan boyaların giderilmesi için bir çok metot çalışılmıştır. Genellikle boya giderim metotları 4 kategoride sınıflandırılmaktadır: fiziksel, kimyasal, biyolojik ve akustik, radyasyon ve elektriksel proseslerdir (Birgöl vd 2007).

2.4. Boyar Madde İçeren Atıksularının Arıtılmasında Kullanılan Yöntemler

Boyar madde içeren atıksulardan renk giderilmesinde farklı metotlar uygulanmaktadır (Çizelge 2.2). Bu yöntemleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik prosesler olmak üzere 3 kategoride sınıflandırmak mümkündür.

2.4.1. Fiziksel yöntemler

-Çöktürme

Çöktürme işlemi bir çok belediye ve endüstriyel atıksu giderim işletmelerinin kullandığı temel işlemdir. Kimyasal birikintileri, çöktürme havuzlarını ve temizleyicileri içeren süspanse olmuş parçacıkların çöktürülmesine imkan veren çok sayıda proses vardır.

Çizelge 2.2. Boya içeren atıksuların renk gideriminde kullanılan metotlar ve işlemler (Plum 2005).

Metot	İşlem	Renk giderimi	İşlem hacmi	Renk giderim hızı	Yatırım maliyeti
Aktif karbon	Adsorpsiyon	++	-	-	-
Anaerobik/Aerobik	Mikrobiyoloji	++	++	+	+
Elektroliz	Redüksiyon/ Oksidasyon	++	-	+	-
Fenton ayıracağı	Oksidasyon	++	-	+	-
İyon değişimi	-	+	+	+	-
Koagülasyon/ Flokülasyon	Solid-Liquid Separation	*	++	+/*	*
Lignin Peroksidaz	Enzimatik Redoks reaksiyonu	-	-	-	-
Nanofiltrasyon ve ters ozmoz	Difüzyon	++	++	+	-
NaOCl	Oksidasyon	+	+	*	*
Ozonizasyon	Oksidasyon	+	+	*	-
Fotokatalisiz/ H ₂ O ₂ /TiO ₂ /ZnO	Oksidasyon	+	+	+	*
Ultrases	Radikal reaksiyon	++	-	*	-
Beyaz küf/H ₂ O ₂	Enzimatik Redoks reaksiyonu	+			-

++: Çok iyi, +: iyi, *: nötr/orta, -: kötü

-Membran filtrasyon

Bu yöntem boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi atık sudan arıtılmasını mümkün kılan ve en çok tercih edilen fiziksel yöntemlerden biridir. Membran filtrasyonun arıtmadan çıkan suyun yeniden kullanımı ve bazı boyar maddelerin geri kazanımı gibi avantajları vardır. Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır. Membran teknolojileri, ayırmadan sonra kalan konsantre atığın bertaraf problemlerine neden olması, sermaye giderlerinin yüksek olması, membranın tıkanma olasılığı ve yenilenme gerekliliği gibi dezavantajlara da sahiptir (Kocaer ve Alkan 2002).

2.4.2. Kimyasal yöntemler

Koagüle edici ve çöktürücü maddeler ile boyalı atık suların kimyasal olarak işlenmesi renk gideriminin en etkili yollarından biridir. İşlem alüminyum (Al^{3+}), kalsiyum (Ca^{2+}) veya demir (Fe^{3+}) gibi ajanların ilavesini içermektedir. Bazen bu kimyasal maddelerden ikisinin kombinasyonu da işlemin etkinliğini artırabilmektedir. Genellikle, işlem dispers, sülfür ve vat boyaların uzaklaştırılmasında etkilidir fakat bazen de kimyasalların maliyetinden dolayı ekonomik olmayabilir. Bununla birlikte, kimyasal işlemin temel sorunu, son ürünün büyük miktarlarda oluşabilen konsantre bir çamur olması ve giderimin pH ya bağlı olmasıdır. Bu işlem oldukça yüksek oranda çözünebilen boyalar için uygun olmamakla birlikte, elde edilen sonuç da azo, reaktif, asit ve özellikle temel boyalar için iyi değildir (Gupta and Suhas 2009).

-Oksidasyon

Bu işlemde oksidize edici ajanlar ile atık sular işlem görmektedir. Genellikle, iki şekilde uygulanmaktadır. Kimyasal oksidasyon ve potasyum permanganat, ozon, fenton belirteci, hidrojen peroksit ve klorin kullanılarak yapılan UV ile oksidasyon uygulamasıdır. Özellikle çöktürme işleminde elde edilen atık suların işlem görmesinde

uygulanmaktadır. Bunlar renk giderim işlemlerinde en yaygın olarak kullanılan yöntemler arasındadır. Çünkü küçük miktarlar ve daha kısa reaksiyon zamanı gerektirmektedir. Bunlar kısmen veya tamamen boyları parçalarlar (genellikle aldehitler, karboksilatlar, sülfatlar ve nitrojen gibi düşük molekül ağırlıklı türler). Bununla birlikte, tam bir boya oksidasyonu teorik olarak kompleks molekülleri karbon dioksit ve suya indirgeyebilir. Oksidasyon prosesinde pH ve katalistin de önemli rol oynadığı göz ardı edilemez.

Klorin kuvvetli bir okside edici ajan olup, aynı zamanda kalsiyum hipoklorit ve sodyum hipoklorit olarak da uygulanabilir. Suların işlenmesinde dezenfektan olarak yaygın kullanılmasına ilaveten, çoğunlukla tekstil sanayinde rengin açılması için de kullanılmaktadır. Hidrojen peroksit ise oldukça açık mavi bir sıvı olup, seyreltilmiş suda renksiz ve sudan biraz daha viskozdur. Kuvvetli okside etme özelliğine sahiptir ve bundan dolayı kağıt sanayinde ağartıcı ajan olarak kullanılmaktadır. 1994'de Dünya'da üretilen hidrojen peroksitin yaklaşık yarısı kağıt ve kağıt hamurunda ağartıcı olarak kullanılmıştır. H_2O_2 aynı zamanda boyların renk gideriminde kullanılan peroksidaz enzimi yapımında da kullanılmaktadır (Kocaer ve Alkan 2002).

-Ozonofikasyon

Ozon tekstil atık sularının arıtılmasında kullanılan kimyasal oksidasyon yöntemlerinden biridir. Ozonlama ile suda çözünmeyen disperse boylar dışındaki bütün boyların rengi giderilebilir. Fakat ham tekstil atık suyunda ozonlama yeterince verimli olmadığından dolayı son uygulama olarak veya en azından kimyasal koagülasyonu takiben kullanımı daha verimli olur. Ozonlama sonucunda KOİ çok azalır ve BOİ artar (Mercimek 2007). Boya banyosu çıkış sularının ozonlandıktan sonra tekrar kullanılabilmesi tesis için kimyasal madde ve su tasarrufu sağlamakta, atıksu arıtma tesisinin yükü azalmaktadır. İyi bir yükseltgen olan ozon aynı zamanda tekstil yaş proseslerinden kaynaklanan atıksularda bulunan yüzey aktif maddeler ve taşıyıcılar gibi diğer kirleticilerin giderilmesine de yardımcı olmaktadır (Kocaer ve Alkan 2002).

-Adsorpsiyon

Adsorpsiyon teknikleri alışılagelen metotlar için fazla kararlı olan kirleticilerin giderimindeki verimlilikten dolayı son yıllarda ilgi görmektedir. Adsorpsiyonla renk gideriminde en yaygın olarak aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbonla renk giderimi özellikle asidik, bazik ve dispers boyalar için etkiliyken, reaktif ve direkt boyalar için daha az bir renk giderimi söz konusudur.

Tekstil atık sularının renginin gideriminde adsorbent olarak silika, kil, şeker kamışı posası, mısır bitkisi, pirinç, uçucu kül, kitin ve bataklık kömürü de kullanılmaktadır. Yüksek adsorbsiyon kapasitesine sahip bu tip adsorbentlerle düşük maliyetli arıtım sağlanabilmesine rağmen kullanılmış adsorbent miktarı çok yüksek olup sudan uzaklaştırılmaları oldukça pahalı ve zahmetlidir (Mercimek 2007).

-Elektrokimyasal yöntem

Bu yöntem renk giderimi için üçüncü derecede bir işlem olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemle renk gideriminde ya tüketilebilir materyallerin kullanıldığı elektro koagülasyonla veya çözünmeyen anotların kullanıldığı elektro oksidasyon ile yapılabilmektedir. Demir gibi çeşitli anot materyaller boyaların elektro degredasyonunda başarılı bir şekilde uygulanmaktadır (Gupta and Suhas 2009).

Genelde azo boyaları, geleneksel biyolojik atıksu arıtım sistemlerinde geri dönüştürülemezler. Bu nedenle tekstil atıksularını uzaklaştırmak için etkili bir metod bulunmalıdır. Son 20-30 yıldır, birçok araştırmacı azo boyası içeren ve biyolojik parçalanmaya dayanıklı olan organik bileşiklerin 'İleri Oksidasyon Prosesleri' ile başarılı bir şekilde mineralize edildiğini göstermişlerdir. İOP, atıksudaki kompleks organik kimyasalların çoğunu okside etmek için, yeterli miktarlarda özel hidroksil radikalleri (OH) ile yüksek reaktif türlerini içeren prosesler olarak tanımlanır (Chang *et al.* 2010).

2.4.3. Biyolojik yöntemler

Bu işlemler çok yaygındır ve boya gideriminde geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu yöntemin, nispeten ucuz olması, işlem maliyetinin düşük olması ve mineralizasyon sonrası oluşan son ürünlerin toksik olmaması gibi avantajlara sahiptir. İşlem aerobik ve anaerobik veya ikisi birlikte uygulanabilir (Gupta and Suhas 2009).

-Aerobik işlem

Bakteriler ve mantarlar boyalı atıksuların işlenmesinde kullanılan mikroorganizma türüdür. Aerobik şartlarda, atık suda bulunan bakteriler tarafından salgılanan enzimler organik bileşikleri parçalar (Gupta and Suhas 2009). Ancak aerobik ortamda, boyaların mikroorganizmalar tarafından parçalanmasının zor olduğu saptanmıştır. Aerobik arıtma sistemlerinde %40-%50 arasında değişen renk giderimi boyanın biyolojik kullanımı ve çamur floklarına adsorbsiyonu ile sağlanır (Sponza vd 2000).

-Anaerobik işlem

Yapılan çalışmalar azo bileşiklerinin biyolojik olarak parçalanması ve renksizleştirilmesinin indirgeyici anaerobik biyoproseslerle gerçekleştiğini göstermiştir. Azo indirgenmesi elektro kimyasal bir reaksiyon olup azo boyarmaddeleri mikroorganizmalar tarafından elektron taşıma zincirinde son elektron alıcısı olarak kullanılmaktadırlar. Bu olay sırasında elektron taşıma zincirindeki elektron taşıyıcılar karbon kaynağına bağlı olarak yeniden oluşarak azo halkalarını indirger ve boyar madde çekirdeğini kırar. Bu olayın oksijen tarafından inhibe edildiği saptanmıştır. Anaerobik koşullar altında oluşan ara ürünler daha ileri bir kademeye ayrılamamakta, ancak aerobik koşullar altında oluşan aromatik bileşikler hidroksil (OH⁻) grubunun ayrılması ve halka açılması yolu ile parçalanabilmektedir. Bu nedenle azo boyar maddeleri içeren atıksuların renklerinin giderilmesi için ilk adım azo köprüsünün indirgenerek parçalanmasını sağlayan anaerobik koşulların oluşturulmasıdır. İkinci adım ise

anaerobik arıtma sonucu oluşan ve muhtemelen toksik, kanserojenik olan aromatik aminlerin nihayi ayrıştırılması için aerobik koşulların sağlanmasıdır (Işık 2004).

Ayrıca, sentetik boyaların degradasyonu için anerobik işlemin etkinliği çeşitli araştırmacılar tarafından çalışılmıştır. Oksijensiz işlem havalandırmanın kullanıldığı aerobik sistemlerle karşılaştırıldığında alternatif ucuz bir yöntem olabilir (Gupta and Suhas 2009).

2.5. İleri Oksidasyon Prosesleri

Endüstriyel atıksuların arıtımında biyolojik prosesler geniş uygulama imkanı bulmasına karşın, kalıcı organik maddelerin hızlı gideriminin beklendiği sistemler için İOP daha uygun hale gelmektedir. İOP birden fazla oksidasyon prosesinin eş zamanlı olarak kullanılmasını kapsamaktadır. Çünkü bazen tek bir oksidasyon prosesi boyaların tam olarak giderilmesinde etkili olamamaktadır. Çok reaktif olan ve hidroksil serbest radikallerinin oluşumunu hızlandıran bu reaksiyonlar ileri oksidasyon prosesleri olarak adlandırılmakta ve Fenton belirteç oksidasyonu, UV, fotoliz ve sonoliz gibi teknikleri içermektedir.

Bunlar çevre sıcaklığında ve basıncında boyaları paçalayabilmekte ve aynı zamanda toksik veya biyo engelleyici kontaminantları içeren atık suların biyolojik olarak işlenmesinde önemli avantajlara sahiptir. İleri oksidasyon prosesleri atıksu veya içme suyu içerisindeki biyolojik olarak zor parçalanabilen organikleri okside etmek için kullanılır. İleri oksidasyon sırasında çoğu zaman CO₂'e kadar oksidasyon gözlenmez. Fakat oksidasyondan sonra atıksuyun biyolojik arıtılabilirliği artar. İleri oksidasyon proseslerinin esas önemi organik kontaminantların genellikle CO₂'e okside olmasıdır (Gupta and Suhas 2009).

İOP, oldukça etkili hidroksil radikallerinin ([•]OH, redoks potansiyeli=2.8 V) oluşumuna dayalı bir yöntem olup, biyolojik olarak zor parçalanabilen organik maddeleri okside etmek için kullanılırlar. Oldukça yüksek oksidan özelliğine sahip [•]OH radikalleri hemen

hemen hiç organik madde ayrımı yapmadan oksidasyon reaksiyonuna girerek, uygun reaksiyon şartlarında kirletici organik maddenin tamamen mineralizasyona uğramasını, CO₂ ve H₂O gibi son ürünlerin oluşmasını sağlamaktadır. [•]OH radikalleri, oksidasyon reaksiyonlarını gerçekleştirirde daha az seçicidirler ve hız sabitleri hidrojen peroksit (H₂O₂) ya da UV radyasyonu ile karşılaştırıldığında daha büyüktür. Bu prosesler çoğunlukla "İleri Oksidasyon Prosesleri" ya da [•]OH radikali oluşumu için UV radyasyonu kullanıldığı zaman "UV/Oksidasyon Teknolojileri" olarak bilinmektedir. UV/Oksidasyon Teknolojileri, ya uygun bir oksidan madde (hidrojen peroksit ya da ozon) ilavesiyle homojen bir ortamda ya da yarı iletken partiküller (titanyum dioksit) içeren heterojen bir ortamda meydana gelmektedir. Reaksiyonun gerçekleştiği ortama göre de homojen prosesler (UV/H₂O₂, UV/O₃) ve heterojen prosesler (yarı iletken partiküllerin fotolizi) olarak adlandırılmaktadır. [•]OH radikali, fenton reaksiyonu olarak bilinen reaksiyonla da meydana gelmektedir. Fenton prosesinde [•]OH, H₂O₂, Fe⁺² ve Fe⁺³ tuzlarıyla reaksiyona girmesi ile meydana gelmektedir (Akbal ve Balkaya 2002).

İleri oksidasyon proseslerinde istenmeyen yan ürünlerin oluşması bir dezavantajdır ve tam mineralizasyon mümkün değildir. İşlem pH ya bağlıdır. Aynı zamanda, renk giderimini etkileyen önemli faktörler; H₂O₂, katalizör konsantrasyonu, işlem zamanı ve boyanın kimyasal yapısıdır (Gupta and Suhas 2009). İOP' nin gerçekleşmesini sağlayan ve güçlü oksidant olan [•]OH radikalinin diğer oksidanlarla karşılaştırıldığında oksidasyon potansiyeli daha yüksektir. Çizelge 2.3'de suda bulunan bazı oksidanların oksidasyon potansiyelleri verilmiştir (Anonim 1998).

Çizelge 2.3. Suda Bulunan Bazı Oksidanların Oksidasyon Potansiyelleri

Oksidan	Oksidasyon Potansiyeli (E _o , V)
[·] OH (Hidroksil radikali)	2,80
O (Atomik oksijen)	2,42
O ₃ (Ozon)	2,07
H ₂ O ₂ (Hidrojen peroksit)	1,77
Perhidroksi Radikali	1,70
Permanganat İyonu	1,67
ClO ₂ (Klor dioksit)	1,50
Cl ₂ (Klor)	1,36
O ₂ (Oksijen)	1,23

2.5.1. Homojen ileri oksidasyon prosesleri

2.5.1.a. Fenton oksidasyonu (Fe⁺²/ H₂O₂)

Fenton reaksiyonu 1890'de Fenton tarafından ilk olarak keşfedilmiş olup, asidik ortamdaki Fe²⁺ ve H₂O₂ varlığında homojen katalitik bir oksidasyon prosesidir ve oldukça yaygın bir kullanıma sahiptir (Sun *et al.* 2009).

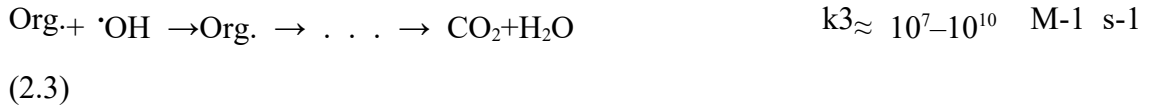
Fenton oksidasyonu biyolojik ve kalıcı organik kirleticilerin gideriminin sağlandığı İOP olarak kullanılabilir. Fenton oksidasyonu, boyalı atıksuları okside etmek için H₂O₂ ve Fe⁺² katalizörünün kullanıldığı bir prosesdir. Burada peroksit ile demir arasında elektron transferi olur ve demir homojen bir kataliz olarak davranarak H₂O₂'nin oksidasyon özelliğini artırır.

Genellikle hem suda çözünebilir hem de çözünemeyen boyar maddelerin renk gideriminde Fe⁺², H₂O₂ den daha etkilidir (Gupta and Suhas 2009). Fe⁺² konsantrasyonu reaksiyon kinetiği açısından önemli olmasına karşın, H₂O₂ daha iyi bir oksidasyon verimi sağlaması açısından önemlidir. Fenton oksidasyonu, reaksiyon esnasında yüksek

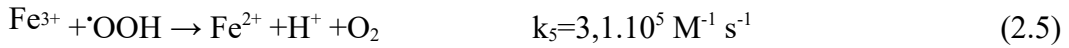
oksitleme kapasitesine sahip $\cdot\text{OH}$ radikal oluşumunu destekleyen ve aşağıdaki denklemle ifade edilen kimyasal mekanizmalar içermektedir (Hui Sun *et al.* 2009):



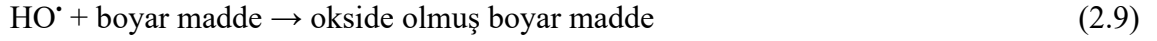
Ortamdaki Fe^{2+} hidroksil radikallerinin diğer bir reaksiyonu ile Fe^{3+} 'e yükseltgenir:



Fe^{3+} 'ün katalitik etkisiyle aşağıda belirtilen hidroksil ve hidroperoksil ($\text{HO}_2\cdot$) radikal oluşum mekanizmaları ile H_2O_2 bozunur:



Kısaca Fenton reaksiyonu,



Boya molekülleri iki ayrı basamakla okside edilir. Rengin giderilmesi ilk oksidasyon basamağıdır. İkinci basamak ise organik maddenin parçalanması sonucu oluşur.

H_2O_2 ile ilgili bu reaksiyonların mekanizmaları çok karmaşık olup, reaksiyon şartları ve kullanılan katalitik maddeye bağlı olarak değişkenlik gösterebilir. Bununla birlikte bazı kimyasal maddeler Fenton oksidasyonuna direnç gösterirler. Bu maddeler klorlu alkanlar, *n*-parafinler ve kısa zincirli karboksilik asitlerdir (maleik, oksalik, asetik, malonik asitler).

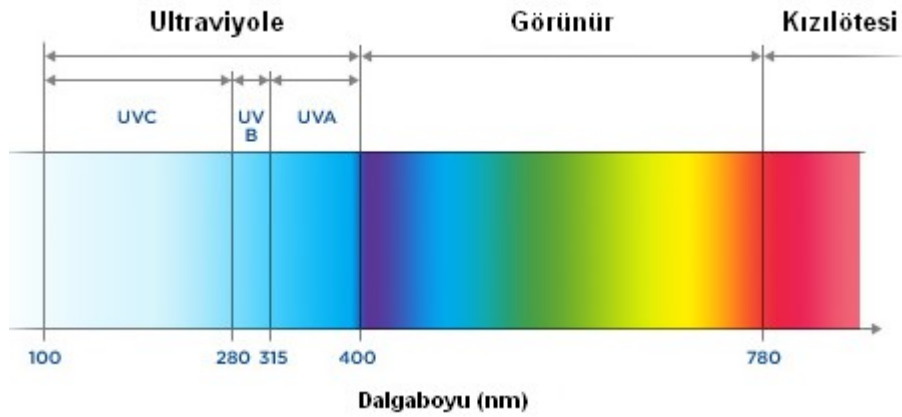
Ayrıca Fe^0 , Fe^{+3} gibi farklı demir katalizlerinin kullanıldığı Fenton reaksiyonlarına, Fenton-benzeri reaksiyonlar adı verilir ve uygulama alanları oldukça geniştir (Fu *et al.* 2010).

Fenton oksidasyonu prosesi genel olarak 4 ana bölümde gerçekleştirilir. Bunlar sırasıyla; pH ayarlama, oksidasyon reaksiyonu, nötralizasyon-koagülasyon ve çöktürmedir (Aydın ve Sarıkaya 2002; Hui Sun *et al.* 2009; Sun *et al.* 2009).

2.5.1.b. Foto-Fenton oksidasyonu ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

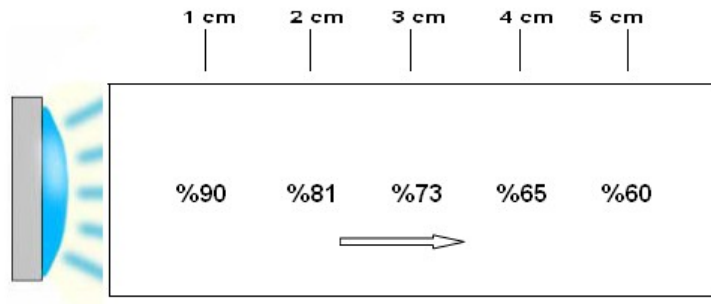
Atıkların parçalanmasında oldukça etkili ve yaygın olarak kullanılan ileri oksidasyon proseslerinden biridir. Ultraviyole (UV) ışığının varlığında gerçekleşen Fenton prosesi, Foto-Fenton prosesi olarak adlandırılmaktadır. Fenton prosesinin oksitleyici gücü, UV ışınlanmasıyla büyük ölçüde artmaktadır.

UV ışınları UV-A (315-400 nm), UV-B (280-315 nm) ve UV-C (200-280 nm) olmak üzere 3 bölgeye ayrılmaktadır (Şekil 2.1) ve görünür ışık ve kızıl ötesi ile birlikte elektromanyetik spektrumu oluşturmaktadır. Gerek suların dezenfeksiyonunda gerekse atık suların işlenmesinde çoğunlukla en fazla etkiye sahip olan 240 ile 280 nm aralığındaki UV-C ışınları kullanılmaktadır.



Şekil 2.1. Ultraviyole spektrumu.

UV uygulamasında genellikle UV lambaları kullanılmaktadır. UV lambalarının sağlayabileceği UV dozu genellikle UV ışın yoğunluğu ve temas süresi olmak üzere 2 temel parametreye bağlıdır. UV ışın yoğunluğu işlemin etkinliği açısından yeterince yüksek seviyede olmalı ve mümkün olduğunca ortam içerisinde homojen dağılmalıdır. UV lambasından yayılan ışının yoğunluğu sıvı ortam içerisinde UV kaynağından uzaklaştıkça azalmaktadır (Şekil 2.2). Bir diğer parametre olan temas süresi ise ne kadar uzun olursa UV ışınının etkisi o kadar fazla olmaktadır (Kanat 2009).



Şekil 2.2. UV ışın yoğunluğunun su içerisindeki difüzyonu

Foto-Fenton prosesinin esası, Fe^{2+} ve H_2O_2 'nin reaksiyona girmesi sonucu oluşan OH^{\cdot} radikallerin oluşumuna dayanmaktadır. Fenton reaksiyonu Eşitlik 2.10'da verilmektedir. Ayrıca UV radyasyonu ile gerçekleşen Foto-Fenton prosesinin reaksiyonu ise Eşitlik 2.11 ve 2.12'deki gibidir. Foto-Fenton reaksiyonları süresince yeniden üretilen Fe^{+2} , OH^{\cdot} radikalleri ve Fe^{3+} üretmek için H_2O_2 ile reaksiyona girer. Böylece reaksiyon döngüsü sürekli olur (Xu *et al.* 2004).



Fenton reaktifi ile degradasyonun, H_2O_2 ile kimyasal oksidasyon ve UV/ H_2O_2 ile ileri oksidasyon proseslerine göre daha kısa sürede ve daha az H_2O_2 konsantrasyonlarında gerçekleştiği gözlenmiştir. TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 gibi oksitler veya CdS , ZnS gibi sülfidler fotokatalitik proseslerde fotokataliz olarak kullanılmaktadır (Çokay ve Şengül 2006).

Bu prosesler yüksek reaksiyon verimine ulaşan sistemler oldukları için güvenilir ve de işleme ve sürdürülmeleri kolaydır. Foto-Fenton prosesi, kısa reaksiyon süresinde sulu çözeltilerden reaktif boyaları kısmen mineralize etme ve tamamen renksizleştirme kapasitesine sahip bir sistemdir (Papic *et al.* 2009).

Fotokimyasal proseslerin gerçekleşmesi için gerekli olan temel iki parametreden birincisi ışık değeri de bu ışıkla radikal oluşturacak veya radikale dönüşecek maddedir. Fotokimyadaki genel dalga boyu aralığı 100-1000 nm'dir. 1000 nm'den daha fazla dalga boyuna sahip olan fotonların enerjisi absorplandığında kimyasal değişime sebep olamayacak kadar düşüktür ve 100 nm'den düşük dalga boyundaki fotonların enerjisi de

iyonizasyona ve radyasyona neden olacak kadar yüksektir (Yahlı Kılıç ve Kestioğlu 2008).

2.5.1.c. H₂O₂ oksidasyonu

H₂O₂ emniyetli, etkili, kullanımını kolay ve çevresel olarak zararsız bir oksidandır. Oksidasyon çalışmaları boya ve H₂O₂ 'nun karşılıklı etkileşimi ile gerçekleşir. H₂O₂ 'nin sudaki reaksiyonu sonucu HO₂⁻ molekülleri oluşur (Yahlı Kılıç ve Kestioğlu 2008).



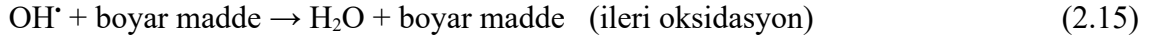
Toksik atıksuların H₂O₂ ile oksidasyonunda toksisite ile birlikte organik madde miktarıda azalır. Fakat H₂O₂ yalnız başına mükemmel bir oksidan değildir. Bu nedenle H₂O₂, genellikle ozon, Fe⁺² ve UV gibi oksidanlar ile birleştirilerek kullanılır ve bunun sonucunda güçlü ve seçici olmayan [•]OH radikalleri üretilir (Elmorsi *et al.* 2010).

2.5.1.d. UV / H₂O₂ oksidasyonu

Bu proseste H₂O₂ ışınlanarak [•]OH radikallerinin oluşturulması amaçlanır. [•]OH radikali üreten çeşitli metodlar arasında UV/H₂O₂ prosesi boyar madde içeren atıksu arıtımı için mümkün İOP'lerinden biridir. Bu proses tekstil atıksularını ikinci bir kirlilik getirmeksizin H₂O, CO₂ ve diğer toksik olmayan veya biyolojik olarak kolaylıkla parçalanabilen inorganik bileşiklere dönüştürebilir. UV/H₂O₂ prosesi güçlü oksidasyon yapabilme, çamur oluşturmama, yüksek oranda KOİ giderimi yapabilme, işlem kolaylığı ve düşük yatırım maliyeti gibi çeşitli avantajlara sahiptir (Chang *et al.* 2010).

UV/ H₂O₂ oksidasyonunun ilk basamağı OH[•] radikali üretmek ve aşağıda meydana gelen boya molekülüne okside etmektir.





Çeşitli boyalar bu teknik ile başarılı bir şekilde parçalanır (Gül *et al.* 2009). OH^{\bullet} radikalinin oksidasyon potansiyeli, atıksulardaki mevcut kirliliği yok eden veya zararsız bileşiklere dönüştürebilecek güce sahip olan 2,8 eV değerindedir (Alhamedi *et al.* 2009).

Bununla birlikte geleneksel arıtım teknolojileri ile karşılaştırıldığında UV/ H_2O_2 prosesi nispeten pahalıdır. UV lamba için harcanan elektrik enerjisi ve H_2O_2 tüketimi ile ilgili maliyetler göz ardı edilemeyecek kadar yüksektir (Novak *et al.* 2009).

H_2O_2 kuvvetli bir kimyasal oksidandır. UV ışığı, oksidan bir molekülü parçaladığı zaman meydana gelen serbest radikaller daha enerjik oksidanlardır. H_2O_2 , UV ışınlanması altında fotokimyasal olarak kararsızdır. UV ışığı ile H_2O_2 'nin ışınlanması çok sayıda kimyasal madde ile reaksiyona girdiği bilinen OH^{\bullet} radikalini oluşturmaktadır. H_2O_2 tarafından UV radyasyonunun maksimum absorpsiyonu yaklaşık 220 nm'de meydana gelmektedir (Akbal ve Balkaya 2002).

UV ışınlanması altında, H_2O_2 'nin fotolizi sonucunda iki adet hidroksil radikali oluşmaktadır. Oluşan radikaller daha sonra organik kirlleticilerle reaksiyona girer veya bir H_2O_2 parçalanma-oluşma döngüsüne uğrar:



Burada dikkat edilmesi gereken durum, aşırı H_2O_2 dozu OH^{\bullet} radikallerinin tüketimini hızlandırır. Diğer taraftan da, yeterli H_2O_2 , hidroksil üretimini hızlandıran UV'yi absorbe edebildiğinden gerekli bir unsurdur (Yalılı Kılıç ve Kestioğlu 2008).

2.5.1.e. UV oksidasyonu

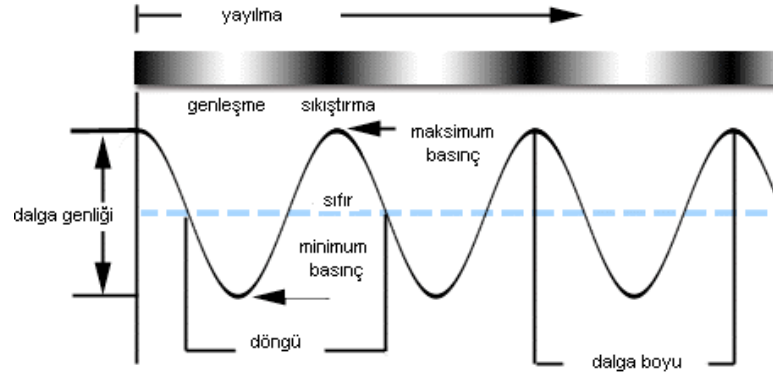
İOP arasında önemli bir yer tutan UV oksidasyonu güçlü oksidanların üretilmesi açısından önemlidir. $\cdot\text{OH}$ radikalinin oluşması ile sonuçlanan iletkenlik bandında, valans bandı elektronlarının kataliz yüzeyinde yer değiştirmesi üzerine UV ile meydana gelen İOP geniş çapta kullanılmaktadır.

Dalga boyu 200-280 nm arasında UV'nin C (200-280nm) bandında, dalga boyu en kısa, enerjisi en yüksek olan ışıklardır. Tekstil atık sularının arıtılmasında UV teknolojisi ile ozon teknolojisinin kombinasyonu yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Aynı zamanda ultraviyole enerjisi, hidrojenperoksit veya klorlu bileşiklerin oluşumunu katalizleyen bir görev de alabilmektedir. Bu teknolojinin kullanımı ile birlikte, boyar maddelerin parçalanması sonucu tekstil atıksularının rengi giderilebilmekte, organik birçok kirlilik yok edilebilmektedir (Giri *et al.* 2010; Santiago *et al.* 2011).

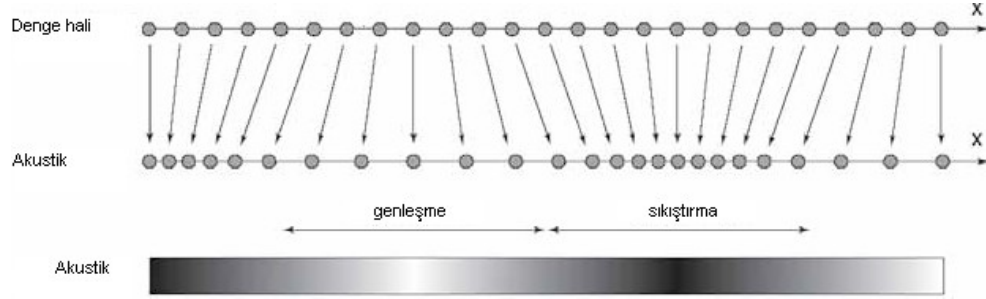
2.5.1.f. Ultrases

Boyar maddelerin gideriminde kullanılan ozonlama, kimyasal indirgeme-oksidasyon, koagülasyon-flokülasyon, adsorpsiyon gibi yöntemler etkin olmalarına karşın yüksek maliyet, zararlı yan ürünlerin oluşumu ve fazla enerji gereksinimi gibi dezavantajlara sahiptir. Son zamanlarda ise ultrasonik yöntemlerle boyaların giderim çalışmaları önem kazanmaya başlamış olup (Tunç 2008) bu teknik son zamanlarda özellikle İOP olarak araştırılmaktadır. Bu teknik tek başına kullanılabildiği gibi, çeşitli kimyasal maddeler, sıcaklık, basınç gibi faktörler ile birlikte de uygulanabilmektedir.

Ses dalgaları (Şekil 2.3) uzunlamasına hareketle yayılırlar (sıkıştırma/genleşme) fakat enlemesine (kenardan kenara) hareket etmezler (Şekil 2.4).



Şekil 2.3. Ses dalgasının özellikleri



Şekil 2.4. Ses dalgasının hareketi

Ses dört kategoride sınıflandırılabilir:

- İnfrases (infrasound): Frekansı 0 ile 20 Hz arasındadır.
- Duyulabilir ses (Audible sound): Frekansı 20 Hz ile 20000 Hz (20 kHz) arasındadır.
- Ultrases (Ultrasound): Frekansı 20000 Hz ile 1 GHz (10^9 Hz) arasındadır.
- Hiperses: 1 GHz'den yukarı olan sestir.

Ses dalgalarının hızı ortamın sıkışabilirliği ve yoğunluğuna bağlıdır. Başka bir ifadeyle ses sıvı, katı ve gaz ortamlarından farklı hızlarla geçmektedir. Katı ve sıvılar gibi az sıkışabilir maddeler sesi daha hızlı iletir: Örneğin; civa, yağ ve su ortamı ile hava ortamındaki ses hızları aşağıdaki gibidir.

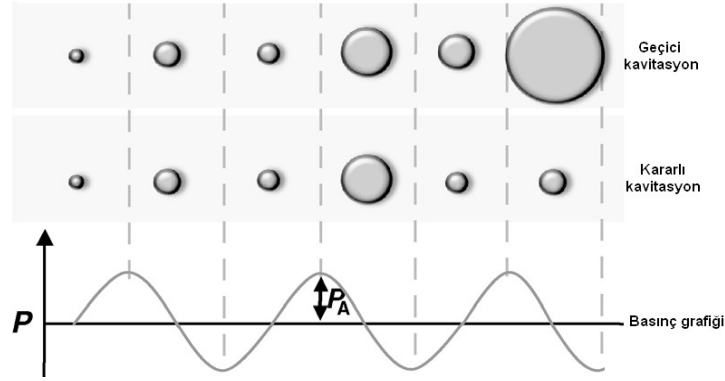
Hava :	331 m s ⁻¹
Cıva :	1450 m s ⁻¹
Yağ :	1450 m s ⁻¹
Su :	1540 m s ⁻¹

Ultrases; katı, sıvı ve gazlardan geçebilen, frekansı 20 kHz'den daha fazla olan insan kulağı tarafından algılanamayan ses dalgaları olarak tanımlanabilir. Diğer bir ifadeyle, saniyede 20.000 veya daha fazla ses dalgası tarafından enerji üretilmesi işlemidir (Villamial *et al.* 1999). Çevresel atıkların iyileştirilmesinde kullanılan ultrases şu şekilde sınıflandırılmaktadır.

Çizelge 2.4. Ultrasesin sınıflandırılması.

Frekans	Güç	Frekans aralığı
Düşük (DF)	Düşük	18-100 kHz
Orta (OF)	Orta	100-800 kHz
Yüksek (YF)	Yüksek	800 kHz-10 MHz

Yüksek enerjili ses dalgaları bir sıvı içinden geçtikleri zaman baloncuk veya kavitasyon oluştururlar. Ultrases işlemi sırasında başlıca aktif etki, sıvı içinde hava kabarcıklarının oluşumu ile sonuçlanan mekanik etkidir. Kısaca kavitasyon, ses dalgalarının oluşturduğu kabarcıkların, çok büyük miktarlarda enerji açığa çıkararak oluşması, büyümesi ve çökmesidir. Bu esnada ise oluşan reaktif türleri ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{HO}_2$, H_2O_2) radikal zincir reaksiyonlarını başlatmaktadır. Kararlı ve geçici kavitasyon olarak 2 şekilde meydana gelmektedir. Oldukça düşük ultrasonik şiddetlerde ($1-3 \text{ Wcm}^{-2}$) meydana gelen kararlı kavitasyondaki kabarcıklar yaklaşık olarak aynı boyutta olurken, daha yüksek şiddetlerde (10 Wcm^{-2}) oluşan geçici kavitasyondaki kabarcıklar ise başlangıç boyutlarına göre en az 2 kat daha fazla büyüklükte olmaktadırlar (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Kaviteasyon oluşumu.

18 kHz'in üzerindeki frekanslardaki ultrases kısa dalga boylu basınç dalgalarına yol açmaktadır. Bu işlem kirlilik faktörlerinin etkisizleştirilmesinde temel etken olan akustik kaviteasyon (yüksek enerjili kabarcık oluşumu ve çökmesi) sonucu oluşan fiziksel etkiler ve pirolitik şartlardan meydana gelmektedir (Suslick 1990; Thompson and Doraiswamy 1999).

Kaviteasyon oluşumunda, güç (Mason *et al.* 2004), reaksiyon alanının ömrü (Adewuyi 2001), kabarcık soğuma hızı (Thompson and Doraiswamy 1999), kabarcık çökme sıcaklığı ve basıncı (Ashokkumar and Grieser 2005), kritik kabarcık büyüklüğü (Adewuyi 2001; Sunartio *et al.* 2007) ve kabarcık ömrü (Suslick 1990; Thompson and Doraiswamy 1999) gibi çeşitli parametreler işlemin etkinliğini belirlemektedir (Çizelge 2.5). Tabloda ifade edilen rakamlar teorik değerler olup, gerçek değerler ortam şartlarına bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Başka bir ifadeyle, değerlerin bir kısmı deneysel olarak belirlenmesine rağmen, tam olarak doğru olmayabilir (Thangavadivel *et al.* 2009).

Çizelge 2.5. Sudaki kavitasyonu etkileyen ses frekansları ve ilgili parametreler.

Tanım	Duyulabilir frekans	Düşük frekans	Yüksek frekans
Frekans	100 Hz	20 kHz	1.6 MHz
Dalga boyu	15000 mm	75 mm	0.938 mm
Döngü zamanı	1000 μ s	50 μ s	0.625 μ s
Geçici kabarcık ömrü	350 μ s	3.5 μ s	<0.313 μ s
Sudaki kritik kabarcık boyutu	239 μ m	170 μ m	0.2146 μ m
Kabarcık çökme sıcaklığı	5000°C	5000°C	4000°C
Kabarcık çökme basıncı	500 atm	500 atm	300 atm
Kabarcık soğuma hızı	10 ⁹ k s ⁻¹	10 ⁹ k s ⁻¹	10 ⁹ k s ⁻¹
Reaksiyon bölgesi		200 nm	
Reaksiyon bölgesinin ömrü		<2 μ s	

Yüksek yoğunlukta siklusun genişleme fazındaki bölgesel basınç sınırının buhar basıncını düşürür ve küçük hava kabarcıklarının oluşmasına sebep olur. İleri derecede büyüme ise akışkanda geçici negatif bir basınç meydana getirir, hava kabarcıklarının büyüklüğünü arttırır ve akışkan üzerindeki gerilim etkisiyle yeni kavitasyonlar üretir (Mason 1998). Basınç siklusu boyunca hava kabarcıkları küçülür ve tüm içerikleri sıvı akışkan tarafından absorbe edilir. Ancak hava kabarcıklarının yüzey alanı geniş olduğundan buharın tamamı sıvı tarafından absorbe edilemez ve böylece hava kabarcığı birkaç siklusun üzerinde büyüme gösterir. Kritik büyüklükteki hava kabarcığının salınımıyla birlikte ultrases dalgalarının uygulanmasıyla tek bir basınç siklusu sırasında hava kabarcığı aniden çöker (Moholkar *et al.* 2000). Ortamdaki partiküllerin sıkıştırılması, basıncının azaltılması ve ardından hava kabarcıklarının çökmesi prosesi yüksek güçlü ultrases uygulamasında çok önemli ve iyi bilinen bir etkidir (Suslick 1988; Laborde *et al.* 1998). Sıcaklık, basınç ve türbülans faktörlerinin kombinasyonu; kimyasal reaksiyonlarda kütle transferini hızlandırmada, yeni reaksiyon yolları oluşturmada ve kavitasyonun (boşluk oluşumu) yüzeye yakın olması durumunda partiküllerin çöktürülerek yerinden çıkarılmasında kullanılır veya geleneksel şartlar altında farklı ürünlerin üretimi sağlanır (Suslick 1988).

Ultras ses dalgaları katı yüzeyine veya hava-su ara yüzüne yansırken sürekli bir dalga oluşumu gözlemlenebilir. Merkezdeki ultrasonik basınç sıfıra eşit, merkez dışında ise minimumdan maksimuma kadar dalgalanma göstermektedir. Rezonans oranından küçük olan hava kabarcıklarının merkez dışında, büyük olanların ise merkezde toplandığı ve sonuçta birleştikleri açıklanmıştır (Leighton 1994; Loborde *et al.* 1998). Yapılan çalışmada uygulanan frekans oranı ve kabarcık boyutunun ters orantılı olduğu gözlemlenmiştir. Bu yüzden düşük güçlü ultras ses (16-100 kHz) kaviteasyon alanında yüksek sıcaklık ve basınca sebep olduğundan büyük hava kabarcıkları üretmektedir. Dalga sıklığı arttıkça kaviteasyon alanında şiddetin azaldığı; Mhz seviyesinde ise hiç gözlemlenmediği görülmüştür. Tıbbi alanda megahertz seviyesinde çalışılırken endüstriyel uygulamaların çoğunda 16-100 kHz kullanılmaktadır. Çünkü hava kabarcıkları ancak bu frekans aralığında elde edilebilmektedir (Loimer and Mason 1987).

Kaviteasyon oluşma oranı bazı parametrelerden etkilenmektedir. Örneğin; yüksek sıcaklıkta kaviteasyon baloncukları daha çabuk oluşmaktadır. Bunun sebebi buhar basıncının artmasıdır. Baloncuk miktarı sıcaklık arttıkça artmaktadır. Ultrasonun dalga genişliği önemli bir parametredir ve maksimum baloncuk büyüklüğünü belirlemektedir. Düşük dalga genişliğinde baloncuklar büyük oluşmakta ve söndüklerinde yüksek enerjiler ortaya çıkarmaktadırlar. 2.5 MHz'in üstündeki frekanslarda kaviteasyon oluşmamaktadır. Kaviteasyon oluşumunu etkileyen diğer önemli faktör de, sıvı çevrenin viskozitesidir. Yüksek viskoziteli ürünlerde difüzyon kolayca bozulacağından kaviteasyon oluşma derecesi düşmektedir. Viskozitenin olumsuz etkisinden etkilenmemek için, yüksek yoğunlukta düşük frekansta dalgalar kullanılması gerekmektedir. Buna alternatif olarak, sıvı ısıtıldığında viskozite azalmakta ve ultras ses dalgalarının sıvı içerisine daha kolay girmeleriyle etkinlik artırılabilir (Suslick 1989).

Ultrasonik kaviteasyonu etkileyen faktörler

Ultrases uygulamalarında meydana gelen kavitasyon ultrases jeneratörünün frekansı, şiddeti veya yoğunluğu, ortamdaki sıvının özelliği, kullanılan sıcaklık derecesi, dış basınç ve gaz kullanımı, ultrasesin direkt veya indirekt olarak uygulanması gibi çeşitli parametrelerden etkilenmektedir (Santos *et al.* 2009).

-Frekans

MHz seviyesindeki yüksek frekanslarda, kavitasyon kabarcıklarının üretimi kHz seviyesindeki düşük frekanslardan daha zor meydana gelmektedir. Yüksek frekanslarda ultrasonik dalgalar tarafından meydana gelen sıkıştırma ve genişleme döngüsü kısa olduğundan sıvı molekülleri boşluk oluşturmak için birbirlerinden ayıramaz ve bu nedenle kavitasyon oluşmaz.

-Şiddet

Sonikasyonun şiddeti ses dalgasının dalga genliği (amplitude) ile orantılı olup, dalga genliğindeki birim artış ses dalgasının genliğini aynı oranda artırmakta ve bunun sonucunda sonokimyasal etki de artmaktadır. Fakat yüksek dalga genlikleri her zaman istenilen sonucu vermeyebilir. Bazen çok yüksek dalga genlikleri kavitasyon yerine karıştırma veya çalkalama etkisi oluşturmaktadır. Özellikle yüksek viskoziteli ortamlarda çalışıldığında dalga genliği artırılmalıdır.

-Çözücü

Çoğu uygulamalarda çözücü ortam olarak su kullanılmaktadır. Çözücünün viskozitesi ve yüzey gerilimi kavitasyonu engellemektedir. Sıvı içerisinde ne kadar yüksek kohezif (birbirine bağlı) kuvvetler varsa kavitasyona erişmek o kadar zor olacaktır (Mason 1992).

-Sıcaklık

Sıcaklık ultrasonikasyonu 2 farklı şekilde etkilemektedir: eğer yüksek sıcaklık kullanılırsa ortam içerisindeki aktif bölgeler ve çözünen madde molekülleri arasındaki Van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağı ve dipol etkileşimleri bozulmakta ve difüzyon hızı artmaktadır. Düşük sıcaklıklarda ise ultrasonik jeneratörün gücü sabit olduğu zaman daha iyi kavitasyon elde edilmektedir (Mason 2000).

-Dış basınç ve gaz kabarcıkları

Dış basınç artırıldığında kavitasyonun başlayabilmesi için daha yüksek ultrasonik enerji gerekmektedir. Çoğu ultrasonik uygulamalar atmosferik basınç altında yapılmaktadır. Sıvı içerisindeki çözünmüş gaz kabarcıkları da kavitasyon için bir çekirdek gibi başlangıç oluşturabilir. Kavitasyonu artırmak için gaz kullanılacaksa etkinin devam etmesi için ortama sürekli olarak gaz verilmesi gerekmektedir. Bunun için Helyum, Argon ve Neon gibi tek atomlu gazlar kullanılmalıdır (Mason and Lorimer 1988; Mason 1992; Mason 2000).

-Direkt ve indirekt uygulama

Analitik kimyada ultrasonikasyon 2 şekilde uygulanmaktadır. Direkt uygulamada, örnekle temas eden ve arada herhangi bir engel oluşturacak malzeme olmayan ultrasonik problar kullanılmaktadır. Bu uygulamanın bazı sakıncaları söz konusudur. Örneğin, ultrasonik probdan örneğe metal kontaminasyonu olabilir. Cam malzemeden yapılan modern ultrasonik problar bu problemi azaltmaktadır (Santos and Capelo 2007). Bir diğer dezavantaj ise, ultrasonik probların kullanıldığı direkt uygulamalarda genellikle örnek kabı açık olduğu için özellikle uçucu olan bileşiklerin kaybı söz konusu olmaktadır.

İndirekt uygulamalarda ise ultrasonik banyolar kullanılmaktadır. Bu uygulamada üretilen ses dalgası ilk olarak sıvı içerisinden geçmekte ve daha sonra da örnek kabına ulaşmaktadır. Bundan dolayı örnek kabının içerisindeki ultrasonik şiddet beklenildiğinden daha az olmaktadır.

Düşük şiddetli (enerjili) ultrases, düşük güç seviyesi (1 Wcm^{-2}) ve yüksek frekansı ile (0,1-20 MHz) tanımlanır. Yüksek enerjili ultrases ise yüksek enerji seviyesi ($10-1000 \text{ W cm}^{-2}$) ve nispeten düşük olan frekansı ile (0,1 MHz) tanımlanabilir. Bu tip ultrases dalgaları ile yapılan uygulamalarda, uygulanan materyalde fiziksel ve kimyasal değişimler meydana gelmektedir. Bu nedenle ultrasesin bu tipi, esas olarak cansız olan materyallerde ve özellikle ürün işleme alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek enerjili ultrasonun, uygulandığı materyalin yapısını bozma mekanizması üzerine farklı teoriler bulunduğu belirtilmektedir (Villamiel *et al.* 1999).

Ultrases işlem parametreleri

Ultrases işleminde dalga genliği (amplitude), basınç, sıcaklık, viskozite ve ortamdaki katı konsantrasyonu işlemin etkinliğini belirleyen önemli parametrelerdir. Ultrases işleminde elde edilecek olan verim ise enerji ve gücün fonksiyonu olup şu şekilde tanımlanmaktadır:

- Enerji: İşlem gören materyalin hacmi başına düşen enerji girdisi, kWhL-1

- Güç: Sonotrodun yüzey alanı başına düşen gerçek güç, Wcm^{-2}

Hem enerji hem de güç birbirinden bağımsız olarak ölçeklendirilebilmekte ve bundan dolayı ultrases işlemi bu iki parametre kullanılarak ölçeklendirilebilmektedir (Hielscher 2005). Basınç da işlemi etkileyen önemli faktörlerden olup, kavitasyonun eşik seviyesini artırmakta ve bu yüzden kavitasyon kabarcıklarının sayısı azalmaktadır (Muthukumaran *et al.* 2006). Diğer taraftan, artan dış basınç çok hızlı fakat şiddetli yıkılma (kabarcıkların sönmesi) anında kabarcıkdaki basıncı artırmaktadır (Lorimer and Mason 1987). Bundan dolayı, basıncın artırılması dalga genliğini artırmak zorunda kalmaksızın işlemin şiddetini artırmada etkili bir araç olarak kullanılabilir (Hielscher 2005).

Sıcaklık ise buhar basıncını, yüzey gerilimini ve sıvı ortamın viskozitesini etkilemektedir (Muthukumaran *et al.* 2006). Sıcaklığın artması kavitasyon kabarcıklarının sayısını artırırken, kabarcıkların yıkılması yüksek buhar basıncından dolayı azalmaktadır. Kavitasyon kabarcıkları yüksek viskoziteli ortamlarda daha zor oluşmaktadır. Artan sıcaklık daha şiddetli yıkılmaya neden olan viskoziteyi azaltmaktadır. Bu yüzden, şiddetli kavitasyon kabarcıklarının yeteri kadar oluşmasını sağlayacak düşük viskozitenin olduğu optimum bir sıcaklık noktası söz konusudur. Buradan anlaşılmaktadır ki ultrases işleminin verimliliğini etkileyen birçok faktör söz konusudur ve bu yüzden minimum enerji ile maksimum verim elde etmek için söz konusu parametrelerde değişiklikler yapılabilmektedir.

Sonoliz boyaların parçalanmasında ve giderilmesinde ultrasonik dalgaların kullanıldığı proseslerdir. Sonokimyasal proseslerin öngörülen mekanizması genellikle şiddetli kavitasyon durumlarında oluşan kısa süreli radikal türlerine dayandırılmaktadır.

2.5.2. Heterojen ileri oksidasyon prosesleri

Birçok metal oksidin yarı iletken olduğu bilinmektedir. Şimdiye kadar fotokatalitik bozunma prosesi için farklı türlerde yarı iletken kullanılmıştır. Yarı iletkenlerin kullanıldığı ileri oksidasyon prosesleri heterojen ileri oksidasyon prosesleri olarak adlandırılmaktadır. ZnO, TiO₂, Fe^o, Cu^o bunlara örnek verilebilir. Bunlar içerisinde fotokatalitik prosese en uygun ve aktif yarı iletkenin ise, TiO₂ ve ZnO olduğu belirlenmiştir. TiO₂, geniş pH aralığında yüksek fotokimyasal kararlılığa sahiptir. Bunun yanı sıra, diğer maddelerin aksine korozyona da neden olmamaktadır.

Bir yarı iletken elektronlarla dolu olan valans bandı (VB) ve boş enerji seviyelerini ihtiva eden iletim bandından (İB) meydana gelmektedir. Yarı iletkenin band aralığı enerjisinden daha yüksek enerjili fotonlarla ışınlanması durumunda, yarı iletken kimyasal reaksiyonları başlatma kabiliyeti olan elektron-boşluk çiftleri meydana gelmektedir. Valans bandı boşlukları oksitleyici, iletim bandı elektronları indirgeyici olarak hareket etmektedirler.



Yarı iletkenlerde OH[•] radikallerinin oluşumu iki şekilde sağlanmaktadır:

1. Valans bandı boşluklarının adsorblanan H₂O ya da yüzey OH⁻ grupları ile reaksiyonu yoluyla;

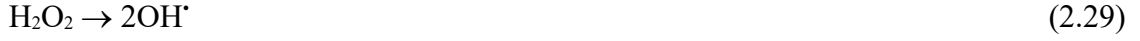


2. O₂^{-•} 'den, H₂O₂ oluşumu yoluyla; Yüzeye adsorblanmış olan oksijen iletim bandı elektronlarıyla süperoksit iyonu (O₂^{-•}) vermek üzere reaksiyona girer. Asidik koşullarda O₂^{-•} ile H⁺ reaksiyonundan perhidroksil radikali (HO₂[•]) oluşabilir. Perhidroksil radikali daha sonra hidrojen peroksit oluşturur.



H₂O₂'in herhangi bir reaksiyonla parçalanması [•]OH radikali meydana getirmektedir. H₂O₂, elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesini azaltan ve [•]OH radikali meydana getiren elektron alıcısı olarak davranmaktadır. Yarı iletken partikül yüzeyinde meydana gelen H₂O₂ fotolizi (heterojen fotoliz) daha verimlidir ve homojen H₂O₂ fotolizinin gözlenmediği dalga boylarında meydana gelmektedir.





Uyarılmış partiküller üzerinde ya da yakınında uygun alıcıların olmaması durumunda elektron-boşluk çiftleri birleşmektedir. Bu olay enerji bantları arasında ya da yüzeyde meydana gelmektedir. Elektron-boşluk çiftlerinin birleşmesi sonucunda fotokatalitik verim azalmaktadır. Çevre şartlarına bağlı olarak elektron-boşluk prosesinin ömrü, birkaç nanosaniye ile birkaç saat arasında olabilmektedir (Akbal ve Balkaya 2002).

Bütün bu avantajların yanı sıra bu prosesler bazı dezavantajlara sahiptir. Bu prosesler genelde asidik çözeltilerde çalışır. Bu da maliyeti artırır. Sonuç olarak ileri oksidasyon prosesleriyle yapılan arıtılabilirlik çalışmalarında elde edilen giderim verimlerinin geleneksel arıtma yöntemleriyle yapılan arıtılabilirlik çalışmalarında elde edilen giderim verimlerine göre çok daha yüksek olduğu ve kirletici miktarlarını deşarj kriterlerine indirdiği, dolayısıyla bu proseslerin endüstriyel atıksuların arıtımında başarıyla uygulandığı ortaya konmuştur.

Literatür araştırması kapsamında, incelenen çalışmaların sonucunda ileri oksidasyon proseslerinin diğer proseslere olan üstünlüklerini kısaca özetlersek,

-İleri oksidasyon prosesleri yüksek oksidasyon potansiyeline sahip hidroksil radikallerini üretmekte ve bu radikallerle ortamdaki organik bileşenler reaksiyona girmektedir.

-Bu reaksiyon sonucunda pek çok organik bileşenin, kararlı ürünler olan su ve karbondioksit kadar oksidasyonu mümkün olabilmektedir. Dolayısıyla arıtma verimi diğer proseslere oranla çok daha yüksek olmaktadır.

-Klasik arıtma proseslerinde karşılaşılan çamur oluşumu ve çamur uzaklaştırılmasının meydana getirdiği sorunlar ve ek maliyetler bu tip proseslerde neredeyse yok denecek kadar azdır.

-OH[•] radikalleri ile organik bileşenler arasındaki reaksiyonun gerçekleşme süresi özellikle biyolojik arıtma proseslerine göre daha düşüktür. Böylece kirleticilerin giderimi daha kısa sürede sağlanmaktadır.

-İleri oksidasyon proseslerinin diğer arıtma proseslerine oranla çok daha az alana ihtiyaç duyması, işletme içerisindeki alanların daha etkin kullanımına olanak sağlayacak ve arıtma tesisi alanı için yapılacak harcamalar daha az olacaktır.

-Bu proseslerde sağlanan yüksek orandaki arıtma verimiyle, atıksudaki kirleticiler büyük bir oranda giderilebilecek ve işletmeye iyi kalitede geri kazanılmış su elde edilebilecektir. Böylelikle işletme için temiz su kaynağına alternatif bir su kaynağı yaratılacak ve dolayısıyla işletmenin su maliyeti düşürülebilecektir.

İleri oksidasyon proseslerinin bütün bu üstün yönlerine karşın, diğer arıtma yöntemlerine nazaran ilk yatırım ve işletme maliyetlerinin daha fazla olması bu proseslerin başlangıçta uygulanamaz olarak tanımlanmasına neden olabilir. Ancak, bu prosesler yukarıda verilen üstünlükleri sağlayarak kendi kendilerini amorti edebilmektedirler. Örneğin arıtma sonucunda elde edilecek geri kazanılmış suyun işletmede tekrar kullanılması ile su tüketim maliyetleri azalacaktır. Böylelikle başlangıçta bu prosesler için işletme tarafından yapılan fazla harcamalar kısa sürede kazanca dönüşebilir (Yalılı Kılıç ve Kestioğlu 2008).

2.6. Homojen ve Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri ile Boyar Madde Gideriminde Yapılan Çalışmalar

Foto Fenton-benzeri oksidasyon ile Asit Blue 193 ve Reaktif Black 39 azo boyalarının giderimi araştırılmış ve bu araştırma sonucunda %98 renk, %78 KOİ ve %59 TOK giderimi elde edilmiştir (Arslan-Alaton *et al.* 2009).

Bir azo boyası olan Direct Blue 15'in fenton oksidasyonu kullanılarak giderimi çalışılmış ve başlangıç pH'sı, H₂O₂ dozu, H₂O₂/Fe²⁺ ve H₂O₂/boya oranı ile sıcaklığın giderim üzerine etkisi belirlenmiştir. Fenton oksidasyonu ile Direct Blue 15, 50 dakikalık bir reaksiyon süresi içerisinde tamamen giderilmiştir. Ayrıca sıcaklığın 20°C'den 40°C'ye artmasının giderim üzerine olumlu etkide bulunduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak fenton oksidasyon işleminin renk giderimi için etkili bir işlem olduğu sonucuna varılmıştır (Hui Sun *et al.* 2009).

Azo boyası olan Metil Orange, sıfır değerlikli metalik demir kullanılarak ileri Fenton-benzeri proses ile giderilmeye çalışılmıştır. Parçalanma hızı, yüksek demir ve oksidant konsantrasyonlarında azalmıştır. Bu azalma demir yüzeyini etkisiz hale getiren yüzey çökmesinden kaynaklanmıştır. Ayrıca bir oksidant olarak amonyum sülfat mevcudiyetinde parçalanma hızındaki azalma demir yüzeyindeki serbest radikal oluşumunun H₂O₂ ile karşılaştırıldığında daha yavaş olmasıdır (Gomathi Devi *et al.* 2009).

Methyl Violet 6B boyasının Fenton prosesi ile parçalanması incelenmiş. 60 dakikalık reaksiyondan sonra, yaklaşık %97,6 renk giderimi elde edilmiş ve Fenton prosesinin düşük H₂O₂ and Fe²⁺ konsantrasyonlarında Methyl Violet 6B boyasının giderimi için etkili olduğu bulunmuştur (Bouasla *et al.* 2010).

Fenton oksidasyonu kullanılarak atıksulardan metsulfuron methyl (MeS)'in giderimi çalışılmıştır. Çalışma sonucunda optimum Fe²⁺ dozu 10 mgL⁻¹, H₂O₂ ise 60 mgL⁻¹ olarak bulunmuştur. pH<3.0 değerlerinde prosesin daha etkili olduğu görülmüştür. Bu

optimum şartlarda 30 dakikalık bir reaksiyon süresinden sonra 0-40 mgL⁻¹ MeS konsantrasyonlarında %95'den fazla bir giderim verimi elde edilmiştir (Abdul *et al.* 2012).

Fenton ve Foto-Fenton prosesleri ile Reaktif Orange 4'ün fotokimyasal renk gideriminde çözeltinin pH'sı, H₂O₂, Fe²⁺ dozu, UV ışık şiddetinin etkileri araştırılmış ve Foto-Fenton prosesinin Fenton'a göre daha etkili olduğunu bulunmuştur (Muruganandham and Swaminathan 2004).

Reaktif azo boyar maddesi Reactive Yellow 14'ün farklı İOP ile giderimi araştırılmış ve renk giderimini boyar madde konsantrasyonu yanında H₂O₂ ve Fe⁺² dozlarının etkilediğini belirtilmiştir. Proseslere göre renk giderme verimi, en yüksekten en düşüğe doğru UV/H₂O₂/Fe⁺² > UV/TiO₂ > H₂O₂/Fe⁺² > UV/ H₂O₂ şeklinde elde edilmiştir (Muruganandham and Swaminathan 2006).

Başka bir çalışmada, bir azo boyası olan Orange G (OG)'yi içeren atıksuyu arıtmak için, mali ve etkili çalışma koşullarını sağlamak üzere Fenton oksidasyonunda renk giderimini etkileyen pH, sıcaklık, boya konsantrasyonu, H₂O₂, Fe gibi parametreler araştırılmıştır. Çalışmanın sonucunda 60 dakika içerisinde %94,6'lık bir renk giderimi elde edilmiştir. Sonuç olarak OG ve diğer azo boyası içeren atıksuların arıtımı için Fenton oksidasyon prosesinin uygun olduğu gözlemlenmiştir (Sun *et al.* 2009).

Uçucu kül adsorpsiyonu, Fenton oksidasyonu ve birleştirilmiş Fenton-uçucu kül adsorpsiyonu ile Rhodamine B (Rhb)'nin giderimi değerlendirilmiştir. Uçucu kül düşük maliyetli olsa bile, 80 gL⁻¹ uçucu kül ile sadece %54 Rhb giderimi elde edilmiştir. Fenton prosesi ile ise 0,006 M H₂O₂ dozu ile 2 dakika içerisinde %97 Rhb renk giderimi, 30 dakika içerisinde ise %72 KOİ giderimi elde edilmiştir. Birleştirilmiş Fenton oksidasyonu ile Rhb'nin KOİ giderimi ise %98 olarak bulunmuştur (Chang *et al.* 2009).

Homojen ve heterojen prosesler olan Fenton ve UV-Fenton prosesleri kullanılarak ayrı ayrı hazırlanan C.I. Reactive Yellow 3 (RY3), C.I. Reactive Blue 2 (RB2) ve C.I.

Reactive Violet 2 (RV2) boyalarını içeren üç farklı sulu çözeltide boyaların mineralizasyonu ve renk giderimi araştırılmış ve sonuçta homojen Fenton prosesinin UV ile birlikte daha etkili olduğu belirlenmiştir (Papic *et al.* 2009).

Congo Red azo boyasının 254 nm UV oksidasyonu ile pH=6.6'da renk giderimi çalışılmıştır. Çalışma sonucunda 10 ppm'lik boyar madde konsantrasyonu ile %70 renk giderimi elde edilmiş ve boyar madde konsantrasyonunun artması ile renk gideriminin azaldığı görülmüştür. Bu prosese H₂O₂ and S₂O₈²⁻ eklenerek etkinliği araştırılmıştır. Bunun sonucunda da H₂O₂/UV and S₂O₈²⁻/UV proseslerinin boyar madde gideriminde fotooksidasyon hızını artırdığı bulunmuştur (Kamel *et al.* 2009).

Bir azo boyası olan Direct Red 28 Foto-Fenton işlemi ile ileri oksidasyona tabi tutulmuş ve belirli bir seviyeye kadar H₂O₂ ve Fe²⁺ konsantrasyonlarındaki artışın renk giderimini artırdığı bulunmuştur. H₂O₂ ve Fe²⁺ 'nin yüksek konsantrasyonları renk ve TOC giderimini olumsuz yönde etkilemiştir. Bunun nedeni, yüksek oksidant ve katalizör konsantrasyonlarının hidroksil radikali çıkarma etkisi olduğu düşünülmektedir. Hem H₂O₂ hemde Fe²⁺ konsantrasyonunun renk giderimi üzerine yoğun bir etkisinin olduğu da belirlenmiştir (Ay *et al.* 2009).

Reaktif Orange 16 azo boyasının heterojen Foto-Fenton tipi oksidasyon işlemiyle giderimi çalışılmış ve ışık kaynağı olarak UV-A kullanılmıştır. Boya giderimi için optimum işlem şartları 35°C, pH 5.2, H₂O₂ dozu 15 mmol ve 1 gL⁻¹ kataliz (Fe⁺³-Zeolit) olarak belirlenmiştir. Sonuçlar, heterojen Foto-Fenton prosesinin homojen Foto-Fenton prosesine göre daha etkili olduğunu ortaya çıkarmıştır. Heterojen Foto-Fenton prosesi ile 60 dakikanın sonunda %90'dan fazla renk giderimi elde edilmiştir (Tekbas *et al.* 2008).

UV/H₂O₂ ile reaktif boyaların arıtılabilirliği üzerine yapılan çalışmalara bakıldığında, bu metodun boyaların renk gideriminde başarılı olarak uygulanabileceği görülmektedir. Galindo and Kalt (1999), UV/H₂O₂ prosesinin azo boyalarının kimyasal yapısının bozabileceğini göstermişlerdir.

Tekstil atıksularında UV/H₂O₂, UV/TiO₂, UV/TiO₂/H₂O₂ ve UV/Fe⁺²/H₂O₂ yöntemleriyle kirlilik giderimini incelenmiş ve organik kirliliklerin gideriminde en etkili yöntemin TiO₂ ve H₂O₂'nin birlikte bulunduğu UV/TiO₂/H₂O₂ yöntemi olduğunu belirtilmiştir. Çalışma sonucunda Fenton reaksiyonlarının daha yavaş ve karmaşık kinetikler ortaya koyduğu gözlenmiştir. Renk ve KOİ giderim verimlerinin en yüksekten en düşüğe doğru elde edildiği yöntemler, UV/TiO₂/ H₂O₂ > UV/Fe⁺²/ H₂O₂ > UV/TiO₂ > UV/ H₂O₂ sırasında gerçekleşmiştir (Garcia *et al.* 2007).

Tekstil hazırlama, boyama ve bitim işlemlerinden açığa çıkan atıksudaki maddeleri ozon ve H₂O₂/UV-C prosesleriyle giderilmeye çalışılmış ve H₂O₂/UV-C prosesi ile pH=9.0, 30 mM H₂O₂ konsantrasyonunda, 120 dakikalık sürede %50 oranında KOİ ve %40 oranında TOK giderimi elde edilmiştir (Arslan-Alaton ve Alaton 2007).

Düşük basınçlı civa lambasının kullanıldığı foto reaktörde, Asit Orange7 azo boyasının, UV/H₂O₂ kombinasyonu ile fotokatalitik olarak parçalanabilirliği araştırılmış ve 100 dakikalık sürede 17,5 mgL⁻¹ boya, 525 mgL⁻¹ H₂O₂ ilavesinde 3,75 WL⁻¹ UV dozunda, %90 oranında TOK giderim verimi elde edilmiştir. 17,5 mgL⁻¹ boyanın bulunduğu sentetik atıksuda, 25 dakikada %100 oranında renk, 120 dakikada ise %95 oranında TOK giderimi sağlanmıştır (Aleboyeh *et al.* 2007).

Asit Blue 74 boyar maddesinin renk giderimi ve mineralizasyonu, UV-C ışığı ve H₂O₂ varlığında katalizör olarak Fe-ZSM5 zeolit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Katalizör miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu, H₂O₂ ve boya çözeltisinin başlangıç pH sı parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Kesikli foto reaktörde 120 dakika sonra Acid Blue %74 uzaklaştırılabilmektedir (Kasiri *et al.* 2008).

Yapılan başka bir çalışmada, UV/H₂O₂ prosesi ile CI Reactive Blue 268 boyar maddesinin mineralizasyonu ve renk giderimi için optimum maliyeti belirlenmiştir.

UV/H₂O₂ prosesinin etkili bir arıtım teknolojisi olmakla beraber diğer arıtım teknolojileri kadar ekonomik olmadığı görülmüştür (Novak *et al.* 2009).

Sentetik olarak hazırlanmış di-azo boyası içeren atıksuda, UV/H₂O₂ oksidasyon işlemine ilave olarak nano boyutta sıfır değerlikli demir partiküllerinin kullanıldığı bir çalışma sonucunda 10 dakikada %98,4 renk ve %54,6 TOK giderimi elde edilmiştir (Shu *et al.* 2009).

Rhodamine B boyasının oksidasyonu çalışmasında ileri oksidasyon proseslerinden biri olan UV/H₂O₂ prosesi uygulanmış ve başlangıçta boya konsantrasyonunun artması ile renk giderim veriminin azaldığını, H₂O₂ konsantrasyonunun artması ile rengin belli seviyeye kadar gideriminin etkili olduğu bulunmuştur (AlHamedi *et al.* 2009).

Azo boyası olan Mordant Red 73'ün UV/H₂O₂ ve Foto-Fenton kullanılarak giderimi çalışılmış ve UV kaynağı olarak 254 nm dalga boyundaki düşük basınçlı civa lambası kullanılmıştır. Optimum şartlar altında 60 dakikadan daha az bir sürede tamamen renk giderimi elde edilmiştir. Ayrıca, boya gideriminin pH, H₂O₂ ve başlangıç boya konsantrasyonuna bağlı olduğu belirlenmiştir (Elmorsi *et al.* 2010).

Asit Kırmızısı 213 (AR213) organik boyasının 207 nm dalga boyundaki UV ışınlanmasıyla fotolitik olarak parçalanabilirliği araştırılmıştır (Feng *et al.* 2006).

Deri atıksularını İleri Oksidasyon Prosesleriyle (H₂O₂/UV, TiO₂/H₂O₂/UV ve TiO₂/UV) arıtmaya çalışılmıştır. Çalışmada H₂O₂ konsantrasyonunun artmasıyla renk verici maddenin parçalanma oranının arttığı belirlenmiş, aşırı H₂O₂ dozlarının ise hidroksil radikale avcı etkisi göstermesinden dolayı zararlı etkide bulunduğu ifade edilmiştir. H₂O₂/UV prosesi ile 4 saat içerisinde KOİ %60 oranında giderilirken, tüm prosesler için KOİ giderim verimi UV < H₂O₂/UV < TiO₂/ H₂O₂/UV < TiO₂/UV proseslerine göre artacak şekilde elde edilmiştir (Sauer *et al.* 2006).

Azo boyası olan Asit Red 14, düşük frekanslı (59 kHz) ultrases ile demir varlığında giderilmeye çalışılmış ve ultrases işleminin ultrasesin kullanılmadığı normal işleme göre reaksiyon hızını artırdığı belirlenmiştir (Lin *et al.* 2008).

20-1086 kHz frekans aralığında ışıma yapabilen ultrases cihazın kullanıldığı bir çalışmada kirletici madde olarak dikloroetan seçilmiştir. Sisteme giren güç şiddeti arttıkça (20-618 kHz aralığında) klorür iyonun oluşma hızında artış gözlenmiştir (Peters 2001).

Azo boyar maddelerin yüksek frekanslı ultrases dalgalarına sahip ultrasonik sistemde parçalanmasının incelendiği bir çalışmada 520 kHz frekansa sahip ultrases dalgalar kullanılmıştır. Ultrases oksidasyon ile UV ve ozon oksidasyonunu birleştirmeden boyar maddenin parçalanmasının zor olduğu gözlenmiştir. US, UV ve ozon oksidasyonu ile boyar maddenin toplam organik karbon (TOK) değerinde %45'lik bir azalmaya yol açmıştır (Tezcanli-Güyer and İnce 2004).

Asit Orange 7 boyasının ultrases eşliğinde Fenton-benzeri işlem ile renk giderimi çalışılmış ve renk giderimi üzerine ultrases gücü, goethite ilavesi, H₂O₂ konsantrasyonu, başlangıç pH'sı ve başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Renk giderimi ultrases gücü, goethite ilavesi ve H₂O₂ konsantrasyonu ile birlikte artmış, başlangıç boya konsantrasyonunun artmasıyla azalmıştır. Ultrases gücü, götit ilavesi, başlangıç H₂O₂ konsantrasyonu renk giderimi üzerine 30 dakikalık reaksiyondan sonra çok az bir etki gösterirken H₂O₂ konsantrasyonunun artmasıyla renk giderim etkinliği de reaksiyon boyunca artmıştır (Zhang *et al.* 2009).

Yapılan bir çalışmada, Reaktif Red 2 (RR2) boyasının renk giderimi US/TiO₂, UV/TiO₂ ve UV/US/TiO₂ sistemleri kullanılarak çalışılmış ve fotokatalizle ultrasesin (US) etkinliği değerlendirilmiştir. US in kullanıldığı sistemlerde, RR2'nin renk giderim hızı, RR2'nin konsantrasyonu arttıkça azalmıştır. pH 7.0'de, renk giderim hızı, sırasıyla UV/US/TiO₂ > UV/TiO₂ > US/TiO₂ şeklinde olmuştur. Ayrıca renk giderim hızı sıcaklıkla birlikte artmıştır (Wu 2009).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

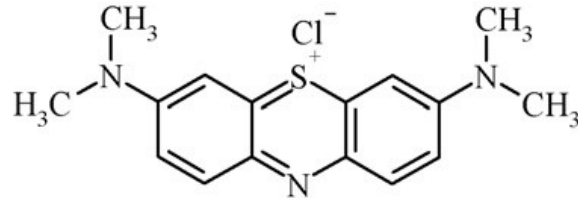
3.1. Materyal

3.1.1. Boyar maddeler

-Basic Blue 9 (BB9)

-Direct Blue 71 (DB71)

olmak üzere iki farklı boyar madde kullanılmıştır. E.Merck, Darmstadt markalı, biyolojik parçalanmaya dirençli BB9 ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 2H_2O$) azo boyar maddesi ticari olarak temin edilmiştir. Boyar maddenin kimyasal yapısı Şekil 3.1’de gösterilmiştir.

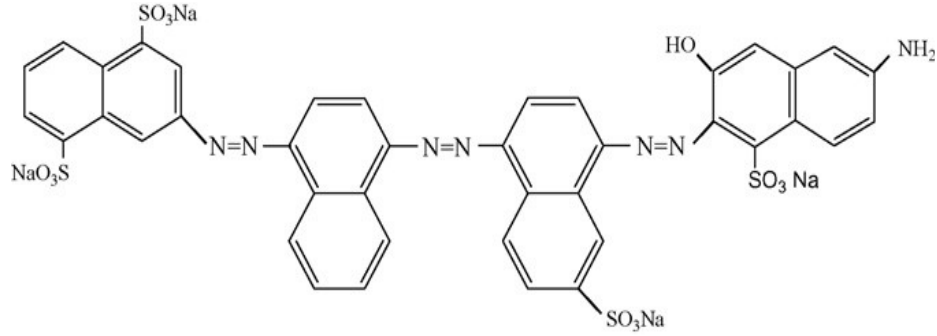


Şekil 3.1. Basic Blue 9 boyar maddesinin moleküler yapısı (Panizza *et al.* 2007).

BB9, sentetik bazik boya grubundan katyonik bir azo boyasıdır. Pamuk, ipek gibi ürünlerin baskı ve boyama işlerinde, antiseptik özelliğinden dolayı da tıbbi boyamada yaygın olarak kullanılır (Dutta *et al.* 2001). Boyar maddenin maksimum absorbanları yapılan spektrum taramasında 250 nm, 290 nm ve 664 nm olarak bulunmuştur.

Direct Blue 71 ($C_{40}H_{23}N_7Na_4O_{13}S_4$) kumaş, selüloz, polyester, ipek, deri ve kağıt boyama gibi çeşitli uygulama alanları olan azo grubu bir boyar maddedir. DB71 boyar maddesinin kimyasal yapısı Şekil 3.2’de gösterilmiş ve boyar maddenin maksimum

absorbansları yapılan spektrum taramasında 210 nm, 290 nm ve 587 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 3.2. DB71 boyar maddesinin moleküler yapısı (Saien and Soleymani 2007).

BB9 ve DB71 boyar maddelerine ait bilgiler Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Basic Blue 9 ve Direct Blue 71’in genel özellikleri

Parametre	BB9	DB71
Ticari Adı	Methylene Blue	
Sağlayıcı firma	Merck	Aldrich
Sınıfı	Azo boyar madde	Three azo boyar madde
Color İndeks Adı	Basic Blue 9	Direct Blue 71
Kimyasal formülü	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	$C_{40}H_{23}N_7Na_4O_{13}S_4$
Molekül ağırlığı	319.9 g mol^{-1}	$1029.9 \text{ g mol}^{-1}$
λ_{max}	664 nm, 290 nm, 250 nm	587 nm, 290 nm, 210 nm

BB9 ve DB71 boyar maddelerinin stok çözeltilerinin hazırlanmasında destile su kullanılmıştır ve stok çözeltiler 1000 mgL^{-1} konsantrasyonunda hazırlanmıştır.

3.1.2. Kullanılan diğer kimyasallar

-Fe⁺²

FeSO₄.7H₂O Riedel-de Haën markasından 100 mgL⁻¹ konsantrasyonunda saf su ile hazırlanmıştır.

- H₂O₂

Riedel-de Haën markasından temin edilmiştir. Yoğunluğu 1,11 gcm⁻³ olup %30'luktur.

H₂O₂ stok çözeltisi 0,2 M (6800 mgL⁻¹) olarak saf su ile hazırlanmıştır.

- H₂SO₄ ve NaOH

Çalışmalarda istenilen pH aralığını elde etmek için %10' luk H₂SO₄ (Merck) ve 0,1 M NaOH (Merck) çözeltileri hazırlanarak sağlanmıştır.

- Fe⁰ (ZVI) partikülleri

10 µm partikül boyutunda Merck firmasından temin edilmiştir.

- Cu⁰ (ZVC) partikülleri

Cu⁰ Merck kalitesinde olup >230 mesh boyutundadır.

- ZnO

ZnO Carlo Erba kalitesindedir.

- TiO₂

TiO₂ Degussa kalitesindedir.

- Aktif karbon

Aktif karbon Merck kalitesindedir.

- Tersiyer butil alkol (C₄H₁₀O)

Merck kalitesinde olan tersiyer butil alkol (t-butanol) molekül ağırlığı 74,12 g mol⁻¹, yoğunluğu 0,77 kg L⁻¹ olup oda sıcaklığında katı haldedir.

- Potasyum hidrojen fitalat (KHP)

KHP Merck kalitesinden olup KOİ analizleri için standart eğri hazırlamada ve H₂O₂ analizlerinde kullanılmıştır.

- Ag₂SO₄

Carlo Erba kalitesinden olup KOİ analizlerinde kullanılmıştır.

- K₂Cr₂O₇

K₂Cr₂O₇ Merck kalitesinden olup KOİ analizlerinde kullanılmıştır.

- HgSO₄

Carlo Erba kalitesindedir. KOİ analizlerinde kullanılmıştır.

- KI (Potasyum iyodür)

KI Merck kalitesindedir. H₂O₂ analizlerinde kullanılmıştır.

- Amonyum molibdat tetra hidrat (NH₄)₆Mo₇O₂₄4H₂O

(NH₄)₆Mo₇O₂₄4H₂O Merck kalitesindedir. H₂O₂ analizlerinde kullanılmıştır.

3.1.3. Kullanılan cihaz, araç ve gereçler**- Spektrofotometre**

UV-160A Shimadzu marka spektrofotometre boyar maddelerin renk, KOİ ve H₂O₂ analizlerinin yapılmasında kullanılmıştır.

- Ultrases cihazı

Ultrases oksidasyonu çalışmaları için 20 kHz, 750 W gücünde (Cole Parmer Ultrasonic Processor) prob tipli ultrases cihazı kullanılmıştır. Şekil 3.3'de ultrases cihazı görülmektedir.



Şekil 3.3. 20 kHz Cole Parmer Instruments ultrases cihazı.

- UV lamba

Pen-Ray 254 nm dalgaboyunda ve her biri 44 Wm^{-2} şiddete sahip olan iki tane UV lamba (Cole Parmer) ve bu lambalar için 220 Vac-50 Hz güç kaynakları kullanılmıştır. UV lamba soğuk su ceketli reaktör içine direk daldırılmış ve ortamın oda sıcaklığında sabit tutulması sağlanmıştır.

- TOC-TN cihazı

TOK analizleri Apollo 9000 TOC-TN cihazında Standart Metodlara (APHA, AWWA, WPCF 1985) göre yapılmıştır.

- Termoreaktör

KOİ analizleri için kullanılmıştır. 148°C 'de Merck Spectroquant TR320'de cihazında Standart Metodlara (APHA, AWWA, WPCF 1985) göre yapılmıştır. Şekil 3.8'de verilen kalibrasyon eğrisi ile 600 nm dalga boyunda spektrofotometrik olarak ölçülmüştür.

- Manyetik karıştırıcı

Heidolph MR 3004 cihazı ile analizi yapılacak olan belirli konsantrasyonda hazırlanmış olan boyar maddeyi deney sırasında uygun sıcaklık ve karıştırma hızında tutmak için kullanılmıştır.

- Membran filtre

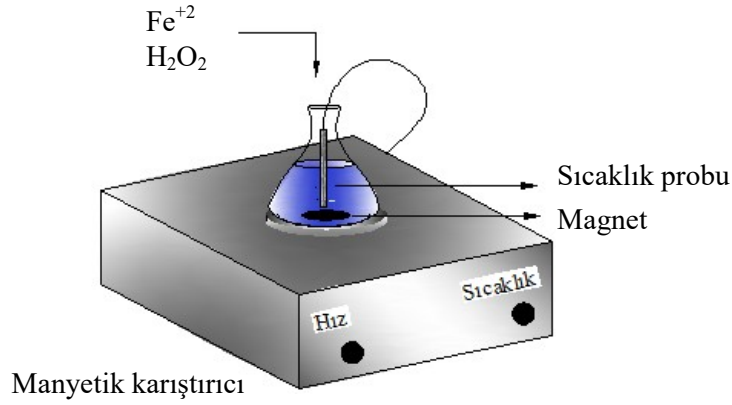
25 mm çaplı, $0,45\mu\text{m}$ por boyutuna sahip şırınga ucu membran filtre kullanılmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Deney Sistemi

3.2.1.a. Fenton ve Fenton- benzeri oksidasyon

BB9 ve DB71 boyar maddelerinin arıtımı için yapılan Fenton ve Fenton-benzeri oksidasyon deney düzeneği Şekil 3.4’de verilmiştir.

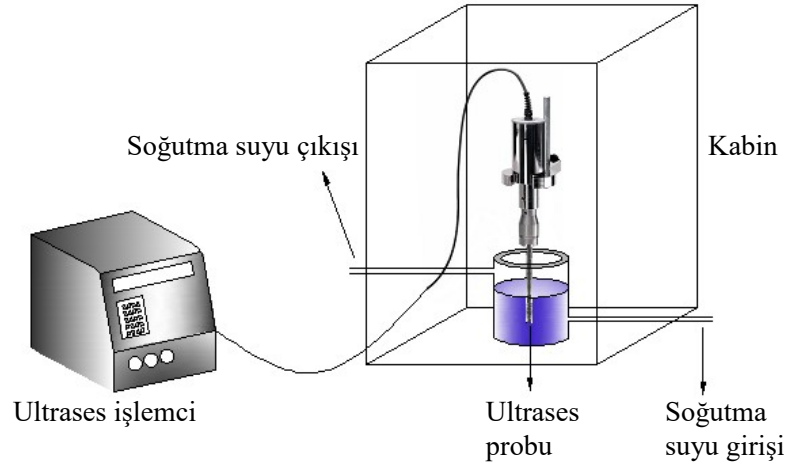


Şekil 3.4. Fenton ve Fenton- benzeri oksidasyonu deney düzeneği.

İstenilen konsantrasyonda hazırlanan boyar madde 250 mL’lik erlenene konulduktan sonra ilk önce pH değeri ayarlanmıştır. Daha sonra manyetik karıştırıcıya konularak sırasıyla Fe^{2+} (veya Fe^0) ve H_2O_2 ilave edilmiştir. Belirlenen çalkalama hızı ve süresinde tutulduktan sonra 0,45 μ M membran filtreden geçirerek renk, KOİ ve H_2O_2 ölçümleri yapılmıştır. Farklı sıcaklıklar için yapılan çalışmalarda sıcaklık probu olan manyetik karıştırıcı ile istenilen sıcaklık ayarları yapılarak deneyler yürütülmüştür.

3.2.1.b. Ultrases oksidasyon

DB71 boyar maddesinin Ultrases ile arıtımı için yapılan oksidasyon çalışmalarındaki deney düzeneği Şekil 3.5’de verilmiştir.

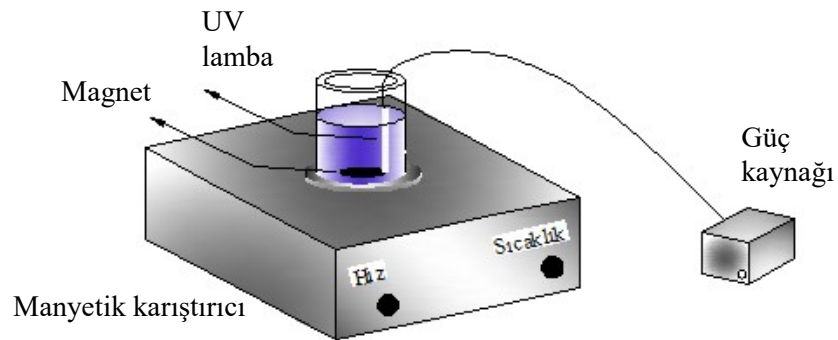


Şekil 3.5. US oksidasyonu deney düzeneği.

İstenilen konsantrasyonda hazırlanan boyar madde çözeltisi, uygun pH ayarı yapıldıktan sonra soğuk su ceketli reaktöre konulmuştur. Ultrases cihazının probu su içerisine 3 cm daldırılmıştır. Etkinliği araştırılacak katalizör veya katalizörler ilave edilerek cihaz çalıştırılmıştır. Belirlenen deney süresi sırasında belli aralıklarla numune alınarak renk, KOİ ve TOK analizleri yapılmıştır. Deney sırasında sıcaklığın sabit tutulması sağlanmıştır. Ayrıca sistem, gürültüyü kısmi olarak önleyici kabin içinde kurulmuştur.

3.2.1.c. UV (Fotokatalitik) oksidasyon

DB71 boyar maddesinin UV ile arıtımı için yapılan oksidasyon çalışmalarındaki deney düzeneği Şekil 3.6’da verilmiştir.

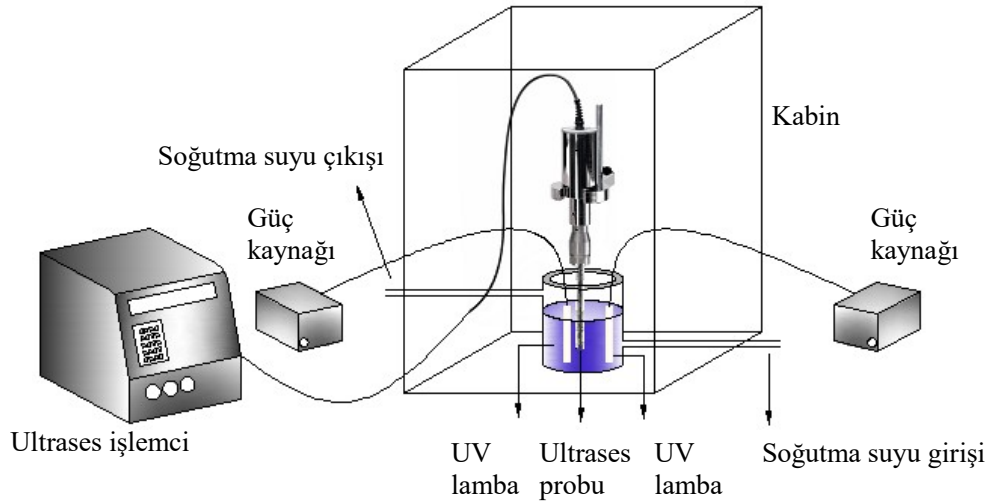


Şekil 3.6. UV oksidasyonu deney düzeneği

İstenilen konsantrasyonda hazırlanan boyar madde çözeltisi pH'sı ayarlandıktan sonra soğuk su ceketli reaktöre konulmuştur. Reaktör, manyetik çalkalayıcıya konulduktan sonra UV lamba reaktörün içine daldırılmıştır. Etkinliği araştırılan katalizör ilavesinden sonra uygun çalkalama hızı ve süresi boyunca belli aralıklarla numuneler alınarak renk, KOİ ve TOK analizleri yapılmıştır.

3.2.1.d. US/UV (Sonofotokatalitik) oksidasyon

DB71 boyar maddesinin US/UV ile arıtımı için yapılan oksidasyon çalışmalarındaki deney düzeneği Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.7. US/UV oksidasyonu deney düzeneği

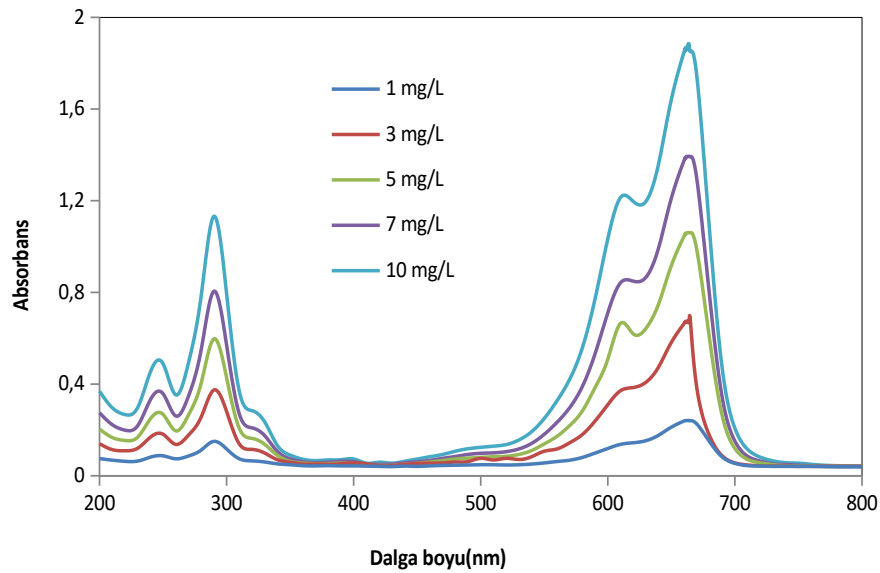
Arzu edilen konsantrasyonda hazırlanan boyar madde pH'sı ayarlandıktan sonra soğuk su ceketli reaktöre konulmuştur. Reaktör, manyetik çalkalayıcıya konulduktan sonra ultrases cihazının probu ve UV lamba reaktörün içine daldırılmıştır. Etkinliği araştırılan katalizör ilavesinden sonra ultrases cihazı ve UV lamba çalıştırılmıştır. Uygun çalkalama hızı ve süresi boyunca belli aralıklarla numuneler alınarak renk, KOİ ve TOK analizleri yapılmıştır. Deney esnasında sıcaklık, cam ceketli reaktör vasıtasıyla oda sıcaklığında sabit tutulmuştur.

3.2.2. Analizler

3.2.2.a. Aromatiklik ve renk analizi

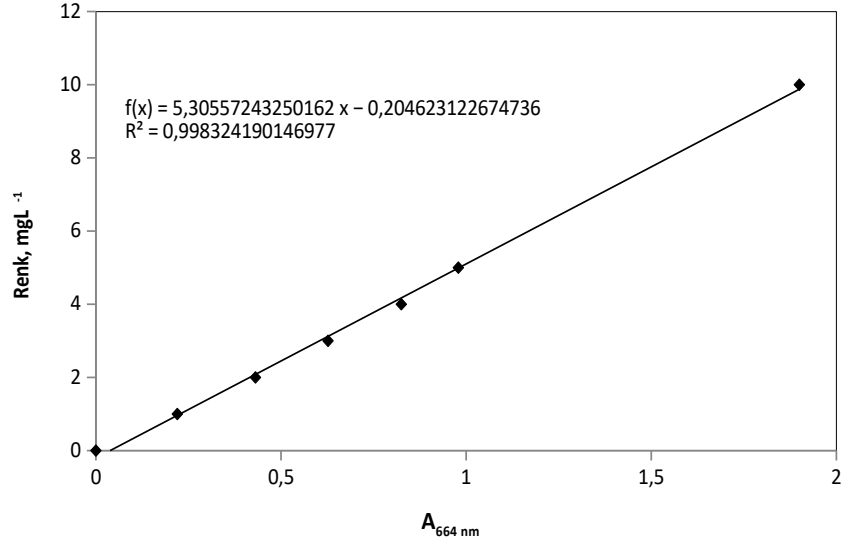
BB9 ve DB71 azo boyar maddelerinin 200-800 nm dalga boylarında absorbands taramaları yapılarak maksimum absorbands değerleri tespit edilmiştir. $\lambda=200-400$ nm arasındaki absorbands ölçümleri ile belirlenen maksimum dalga boyu aromatikliği, $\lambda=400-800$ nm arasındaki absorbands ölçümlerinde belirlenen maksimum dalga boyu ise görünür bölgeyi temsil etmektedir. Renk ölçümlerinin yapıldığı dalga boyu ise görünür bölgede belirlenen maksimum pik kullanılarak belirlenmiştir.

BB9 boyar maddesi için farklı konsantrasyonlarda yapılan spektrum analizi Şekil 3.8’de verilmiştir. Görünür bölgede maksimum absorbands değeri 664 nm iken UV bölgesinde maksimum absorbands değerleri 250 ve 290 nm olarak okunmuştur. Analiz sonucu tespit edilen dalga boyu literatürlerle de benzerlik göstermektedir (Dutta *et al.* 2001; Garza-Tovar *et al.* 2006).



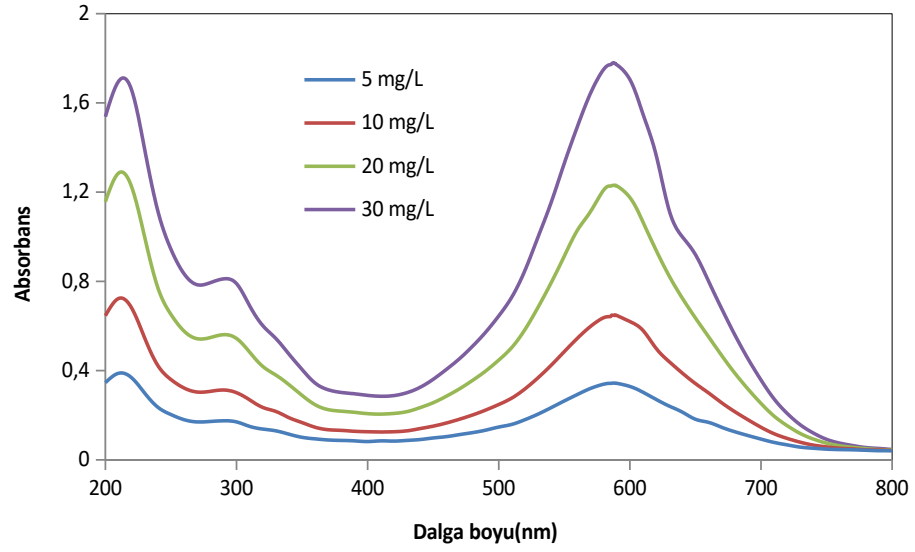
Şekil 3.8. BB9 boyar maddesi için spektrum analizi

BB9 boyar maddesi için 664 nm olarak belirlenen dalga boyunda hazırlanan Şekil 3.9'da verilen standart eğri ile boyar maddenin renk ölçümleri okunmuştur.



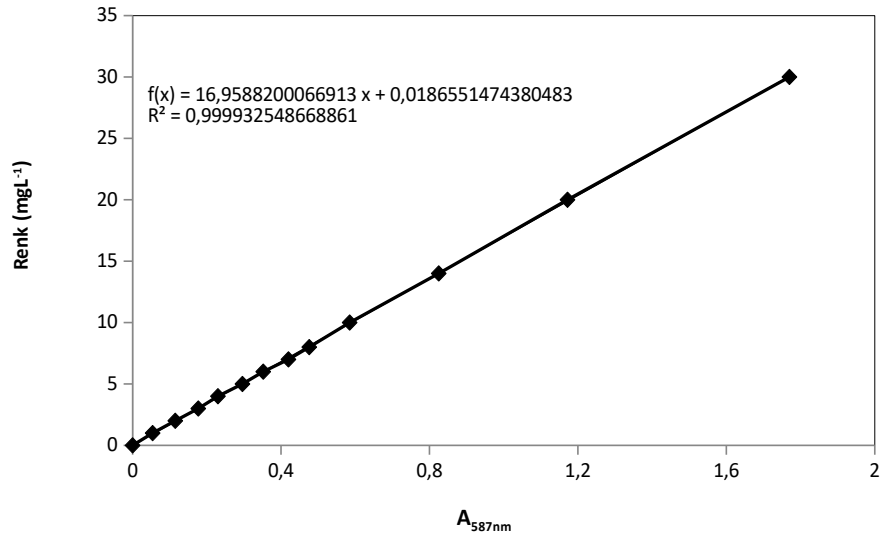
Şekil 3.9. BB9 boyar maddesi için kalibrasyon eğrisi.

DB71 boyar maddesi için yapılan spektrum analizi sonucunda ise maksimum absorbans değerleri 587 nm'de okunmuştur. Renk ölçümleri, yapılan spektrum analizi sonucunda belirlenen 587 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda yapılan spektrum analizi grafiği Şekil 3.10'da verilmiştir. Analiz sonucu tespit edilen dalga boyu literatürlerle de benzerlik göstermektedir (Saien and Soleymani 2007). Bu boyar madde için UV bölgesinde belirlenen maksimum pikler 210 ve 290 nm değerlerindedir.



Şekil 3.10. DB71 boyar maddesi için spektrum analizi

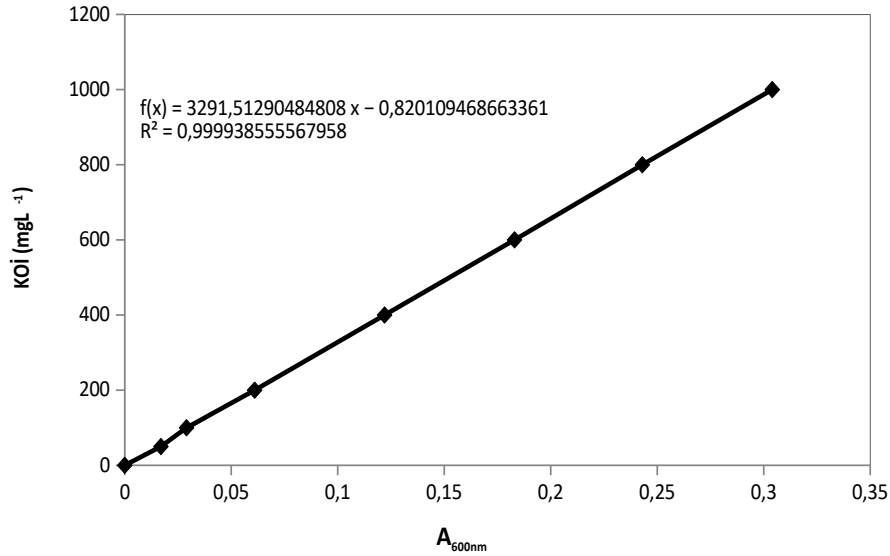
DB71 boyar maddesi için 587 nm olarak belirlenen maksimum dalga boyunda hazırlanan standart eğri Şekil 3.11’de verilmiştir. DB71 boyar maddesinin renk ölçümleri hazırlanan bu eğriye göre okunmuştur.



Şekil 3.11. DB71 boyar maddesi için kalibrasyon eğrisi.

3.2.2.b. KOİ analizi

KOİ (mgL^{-1}) ölçümleri Standart Metotlarda verilen prosedüre göre parçalama ve asit çözeltisi hazırlanarak yapılmıştır (APHA, AWWA, WPCF 1985). Ölçüm yapılacak numuneden 1,5 mL alınarak, üzerine 1mL parçalama ($10,216 \text{ gr K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 167 mL H_2SO_4 , 33,3 gr HgSO_4 1L'ye tamamlanır), 2 mL asit ($10,12 \text{ gr Ag}_2\text{SO}_4$, 1L derişik H_2SO_4 içinde çözülür) çözeltisi ilave edilmiştir. Aynı işlem kör numune için de yapılmıştır. Hazırlanan numuneler termoreaktörde 148°C 'de 2 saat bekletilmiştir. Belirli bir sıcaklığa gelen numuneler Şekil 3.12'de 600 nm 'de hazırlanan kalibrasyon eğrisine göre spektrofotometrede okunmuştur.

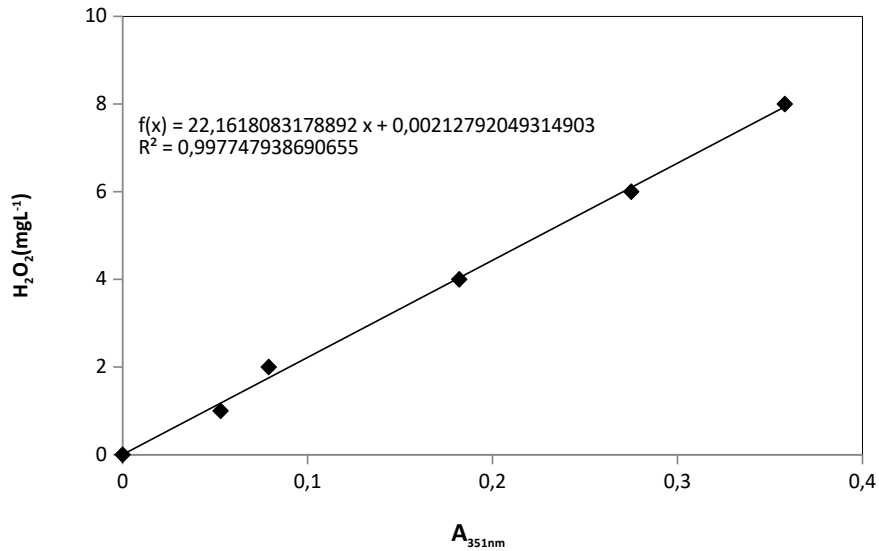


Şekil 3.12. KOİ kalibrasyon eğrisi.

3.2.2.c. H_2O_2 analizi

H_2O_2 analizi I_3^- metodu ile yapılmıştır. KOİ'ye girişim yapan H_2O_2 miktarı belirlenerek, bulunan KOİ değerinden çıkarılmıştır. H_2O_2 analizi 351 nm 'de absorbans değerine sahip

I_3^- iyonunu oluşturmak üzere H_2O_2 'nin ve I^- iyonunun reaksiyonuna dayanır. A ve B çözeltileri verilen prosedüre göre hazırlanır. A çözeltisi 250 mL'de 16,5 g KI, 0,5 g NaOH ve 0,1 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (katalizör) içermektedir. Çözelti, I^- 'ün oksidasyonunu engellemek için karanlıkta saklanır. B çözeltisi (tampon çözelti) ise 250 mL'de 5 g KHP (Potasyum hidrojen ftalat) içermektedir. Analizi yapılacak 1 mL çözelti üzerine 2,5 mL A ve 2,5 mL B çözeltisi eklenerek 10 mL'ye tamamlanmış ve 351 nm'de hazırlanan ve Şekil 3.13'de gösterilen kalibrasyon eğrisine göre absorbansları ölçülmüştür. Kör numune için de aynı işlemler uygulanmıştır (Eren 2009).



Şekil 3.13. H_2O_2 kalibrasyon eğrisi.

3.3.3. Hesaplamalar

3.3.3.a. Verim

BB9 ve DB71 boyar maddelerin renk giderme verimleri aşağıda verilen eşitlik ile (Eşitlik3.1) hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Verim}(\text{renk}) = \frac{C_o - C_s}{C_o} * 100 \quad (3.1)$$

C_o : Başlangıç boyar madde konsantrasyonu

C_s : Kalan boyar madde konsantrasyonu

KOİ ve TOK verimleri ise Eşitlik 3.2 ve 3.3'e göre hesap edilmiştir.

$$\%Verim(KOİ) = \frac{KOİ_o - KOİ_s}{KOİ_o} * 100 \quad (3.2)$$

$KOİ_o$ = Başlangıç KOİ değeri

$KOİ_s$ = Kalan KOİ değeri

$$\%Verim(TOK) = \frac{TOK_o - TOK_s}{TOK_o} * 100 \quad (3.3)$$

TOK_o = Başlangıç TOK değeri

TOK_s = Kalan TOK değeri

3.3.3.b. H_2O_2

H_2O_2 'nin KOİ deneyine olan girişimi aşağıda verilen deneysel korelasyon eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.

$$KOİ(mgL^{-1}) = KOİ_m - f[H_2O_2] \quad (3.4)$$

$$f = 0.4706 - 4.06 \times 10^{-5} [H_2O_2] \quad (3.5)$$

Burada f, hidrojen peroksit konsantrasyonunun KOİ değerini belirlerken kullanılacak doğrulama faktörü olup, KOİm ise mgL^{-1} olarak ölçülen kimyasal oksijen ihtiyacı değeridir (Kang *et al.* 1999).

Bu bilgiler ışığında I_3^- metodu ile yapılan H_2O_2 analizi ile KOİ testine girişim yapan miktar belirlenerek KOİ düzeltilmesi yapılmıştır.

3.3.3.c. Kinetik Hesaplamalar

BB9 ve DB71 boyar maddelerin oksidasyon çalışmalarına uygulanan birinci ve ikinci derece kinetik modellerine ait eşitlikler Eşitlik (3.6) ve (3.7)'de verilmiştir (Sun *et al.* 2009):

-Birinci derece reaksiyon kinetiği :

$$\frac{dC}{dt} = -k_1 C \quad (3.6)$$

-İkinci derece reaksiyon kinetiği

$$\frac{dC}{dt} = -k_2 C^2 \quad (3.7)$$

(3.6) ve (3.7) nolu eşitlikler integre edilerek (3.8) ve (3.9) nolu eşitlikler elde edilmiştir. Elde edilen bu eşitlikler ile kinetik hesaplamalar yapılmıştır.

$$C_t = C_o e^{-k_1 t} \quad (3.8)$$

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_o} + k_2 t \quad (3.9)$$

C_t : Herhangi bir zamandaki kirletici konsantrasyonu

C_o : Başlangıçtaki kirletici konsantrasyonu

k_o , k_1 ve k_2 : Sıfırıncı, birinci ve ikinci derece hız sabitleri

t: Zaman

-Behnajady–Modirshahla–Ghanbery (BMG) Kinetik Modeli

Bu kinetik model Behnajady–Modirshahla–Ghanbery (BMG) tarafından geliştirilmiştir. Son yıllarda Fenton ve Fenton-benzeri oksidasyon proseslerine ait kinetik değerlerin tespit edilmesinde başarıyla uygulanmış bir matematik modeldir. Bu modele ait eşitlik aşağıdaki gibidir (Behnajady *et al.* 2007).

$$\frac{C_t}{C_o} = 1 - \frac{t}{m+b} \quad (3.10)$$

C_t : t zamandaki çözeltideki boyar madde konsantrasyonu.

C_o : Başlangıçtaki boyar madde konsantrasyonu.

m ve b : Oksidasyon kapasitesi ve reaksiyon kinetiği ile ilgili boyutsuz sabitler.

t: Zaman

3.10 nolu eşitliğin lineerize edilmiş hali aşağıda verilmiştir.

$$\frac{t}{1 - (C_t/C_o)} = m + bt \quad (3.11)$$

Bu eşitlik ile kinetik sabitler belirlenir. t değerine karşı $t/1-(C/C_0)$ değerlerine göre çizilen doğrunun eğimi ve kesim noktası b ve m sabitlerini verir.

b ve m katsayılarının tespiti için (3.11) nolu eşitlik düzenlendiğinde (3.12) nolu eşitlik elde edilir.

$$\frac{dC_t/C_0}{dt} = \frac{-m}{(m+b)^2} \quad (3.12)$$

Eğer t değeri çok küçük veya sıfıra yaklaşırsa eşitlik aşağıdaki gibi elde edilir.

$$\frac{dC_t/C_0}{dt} = \frac{-1}{m} \quad (3.13)$$

Bu proste 3.13 nolu eşitlik başlangıç boyar madde giderim hızı ile ilintilidir. Yüksek $1/m$ değeri boyar maddenin hızla giderildiğinin bir göstergesidir. t değeri büyüdükçe ve sonsuza yaklaştığında $1/b$ değeri teorik maksimum boyar madde giderim kesrini verir ki bu da reaksiyon sonunda maksimum oksidasyon kapasitesi olarak ifade edilir (Özdemir *et al.* 2011; Wang *et al.* 2012; Tunç *et al.* 2012).

$$\frac{1}{b} = 1 - \frac{C_t \rightarrow \infty}{C_0} \quad (3.14)$$

-Langmuir-Hinshelwood Kinetik Model

Heterojen katalitik ileri oksidasyon çalışmaları için uygulanan bir modeldir. Fotokatalitik ve sonofotokatalitik oksidasyon prosesleri ile renk giderim kinetiklerinin incelenmesinde uygulanmıştır (Silva and Faria 2003; Pang and Abdullah 2012).

Katalizlerin varlığında organik maddenin bozunması için önerilen hipoteze göre oksidasyon, ilk olarak organik maddenin katalizör yüzeyine adsorbe olması ve daha sonra yüzeyde oluşan $\cdot\text{OH}$ radikalleri ile reaksiyona girmesi şeklindedir. Fotokatalitik parametrelerde $\cdot\text{OH}$ radikallerinin oluşumu, ortamda bulunan oksijen moleküllerinin yüzeye adsorplanması sonucunda ultraviyole fotonları ile etkilenme sonucunda fotokatalizör yüzeyinin iletken banda uyarılmış elektronlarını kopararak yüzeyde bir elektron boşluğu oluşturması esasına dayanmaktadır.

Elektron boşlukları yüksek oksidatif bir özelliğe sahiptir ($h^+=2,7$ V) ancak $\cdot\text{OH}$ radikalleri kadar değildir. Bu elektron boşlukları yüzeye adsorbe olan su moleküllerini yükseltgeyerek $\cdot\text{OH}$ radikallerini oluştururlar. Adsorpsiyon mekanizması üzerinden yürüyen reaksiyonlar için her bir bileşenin yüzeyi adsorpladığı oranların matematiksel çarpımı hız ile doğru orantılıdır. Bu hipoteze göre yüzeyde gerçekleşen bozunma reaksiyonu ikinci dereceden bir reaksiyondur ve organik maddenin bozunmasını Langmuir-Hinshelwood modeli ile açıklanabilir.

$$r = k''_{OH} \phi_{\text{boyar madde}} \quad (3.15)$$

Burada r = reaksiyon hızı, k'' = ikinci derece hız sabiti, ϕ_{OH} = yüzeyin $\cdot\text{OH}$ radikalleri tarafından kaplanan kesri ve $\phi_{\text{boyar madde}}$ = boyar madde tarafından kaplanan yüzey kesrini vermektedir.

$$\phi_{OH} = \frac{K_{O_2} \cdot P_{O_2}}{1 + K_{O_2} \cdot P_{O_2}} \quad (3.16)$$

$$\phi_{BM} = \frac{K_e [C]}{1 + K_c [C] + \sum_i K_i [I_i]} \quad (3.17)$$

K_{O_2} = oksijenin adsorpsiyon sabiti, K_e = boyar madde moleküllerinin katalizöre adsorpsiyon sabiti, K_i = ara ürünlerin adsorpsiyon sabitleri, I_i = oluşan ara ürünlerin denge konsantrasyonlarını ifade etmektedir.

(3.17) numaralı eşitlikte birkaç bilinmeyen faktör aşağıdaki kabullere göre yeniden düzenlenebilir.

$$K_e[C] + \sum_i K_i[I_i] = K_e[C]_o \quad (3.18)$$

$[C]_o$ = Boyar maddenin başlangıç konsantrasyonu

(3.18) nolu eşitlikte (3.17) nolu ifade yerine yazıldığında aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$r = k_c'' \frac{K_{O_2} \cdot P_{O_2} K_e [C]}{1 + K_{O_2} \cdot P_{O_2} + K_e [C]_o} \quad (3.19)$$

Fotokatalitik mekanizmada O_2 'nin kısmi basıncı sabit olduğu için $\cdot OH$ radikalleri tarafından katalizör yüzeyinde kapladığı kesir sabit olacaktır. Buna göre,

$$r = \frac{K_{O_2} \cdot P_{O_2}}{1 + K_{O_2} \cdot P_{O_2}} = k_c = \text{sabit} \quad (3.20)$$

şeklinde ifade edilebilir. 3.19 nolu eşitlik yeniden yazılırsa,

$$r = k_c'' \frac{K_e [C]}{1 + K_e [C]_o} = k_{gözlener} [C] = k [C] \quad (3.21)$$

elde edilir. Burada k = birinci derece hız sabitini ifade etmektedir. (3.21) nolu eşitlik boyar madde konsantrasyonuna bağlı birinci dereceden kinetik denklemdir. K ve boyar madde arasındaki ilişkiye göre yeniden düzenlendiğinde,

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_c K_e} + \frac{[C]_o}{k_c} \quad (3.22)$$

Boyar madde başlangıç konsantrasyon değerlerine karşı $1/k$ grafiğe geçirildiğinde eğimden k_c ikinci derece hız sabiti bulunmaktadır (Silva and Faria 2003).

Benzer şekilde bu model sonokatalitik prosesler için de geçerlidir. Sonokatalitik proseslerde, Okitsu ve arkadaşları (2009) tarafından verilen reaksiyon kinetik modeli, organik boyalar kavitasyon baloncukları içerisinde piroliz olmadıkları için kavitasyon baloncukları gaz/sıvı ara yüzeyinde meydana geldiğini göstermişlerdir. Yaptıkları çalışmada, gerçekte organik bileşiklerin adsorpsiyon ve desorpsiyon proseslerinin $\cdot\text{OH}$ radikallerinin yüksek konsantrasyonları bu bölgede mevcut olduğu için kavitasyon baloncuklarının gaz/sıvı ara yüzeyi bölgesinde oluştuğunu öne sürmüşlerdir. Organik kirletici moleküller kavitasyon baloncuklarının ara yüzeyinde parçalandıkları için parçalanma hızı r aşağıdaki denklemle ifade edilir (Diler 2010; Pang and Abdullah 2012).

$$r = k \cdot = \frac{kKC}{1 + KC_o} \quad (3.23)$$

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{kK} \frac{1}{C_o} + \frac{1}{k} \quad (3.24)$$

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

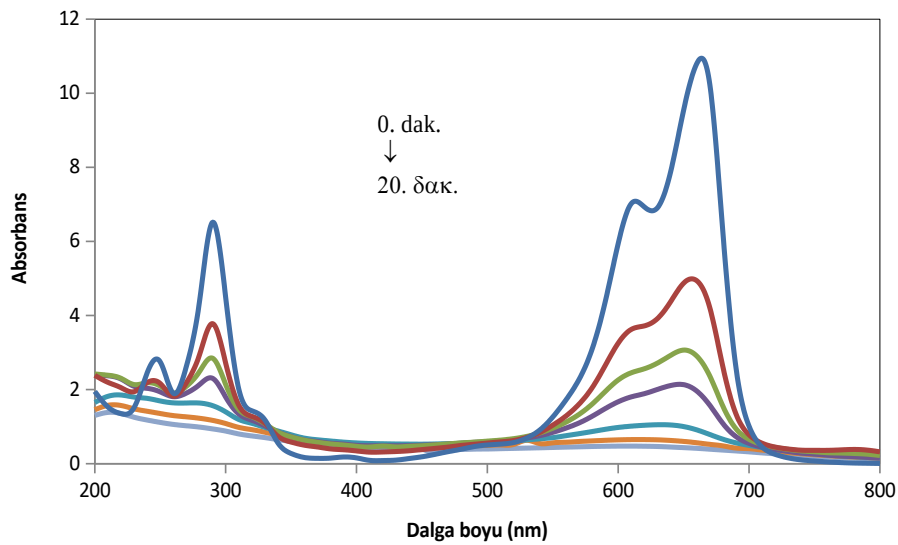
4.1. Fenton Oksidasyon alıŐmaları

4.1.1. BB9'un Fenton Oksidasyonu ile giderilmesinde optimum Şartların belirlenmesi

BB9 boyar maddesinin Fenton oksidasyonu ile renk ve KOİ gideriminde optimum Şartlarının belirlenmesi Fe^{2+} , H_2O_2 , başlangıç boyar madde konsantrasyonu, pH ve sıcaklık parametreleri üzerinden incelenerek değerlendirilmiştir. Fenton reaksiyonu optimum olarak pH=3.0'de gerçekleşmektedir (Costa *et al.* 2008). Bunun için ilk önce pH değeri 3.0'e ayarlanmış, ardından sırasıyla Fe^{2+} ve H_2O_2 ilave edilerek Fenton reaksiyonu başlatılmıştır.

Çalışmanın esas amacı renk giderimi üzerinde optimum şartların belirlenmesi olmasına rağmen çalışmada, zamanla diğer ara ürünlerin de değişimlerini gözlemleyebilmek için 60 mgL^{-1} boyar madde konsantrasyonunda, $1,5 \text{ mgL}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$, $50 \text{ mgL}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, $\text{pH}=3.0$, değerinde, $T=20^\circ\text{C}$ ve $t=20$ dakika reaksiyon süresinde 200-800 nm dalga boyları arasında spektrum taraması yapılmıştır. Şekil 4.1'den görüldüğü üzere 250 ve 290 nm'lerde UV bölgesinde görülen piklerin zamanla kaybolduğu kaydedilmiştir. Ancak bu bölgede görülen azalma görünür bölgede yani 664 nm'de gerçekleşen azalmaya göre daha yavaştır. Bu durum, Fenton proseslerinde $\cdot\text{OH}$ radikallerinin oluşması, $-\text{N}=\text{N}-$ bağlarının açılması ile açıklanabilir (Saien and Soleymani 2007; Tunc vd 2012)

Ultraviyole bölgedeki absorpsiyon pikleri BB9'un naftalin ve benzen halkalarından kaynaklanmaktadır. 250 ve 290 nm'deki pikler BB9 molekülündeki naftalin ve benzen halkalarının $\pi-\pi^*$ değişimlerine katkıda bulunur. Görünür bölgedeki pik ise azo boyalarında bulunan azo bağlantılarını içeren kromofordan kaynaklanmaktadır. Görünür bölgede elde edilen 664 nm'deki pik BB9 molekülü için $-\text{N}=\text{N}-$ grubu ile ilişkili olan $n-\pi^*$ bağının absorpsiyonuna bağlıdır. Fenton oksidasyonu ile optimum olmayan şartlarda bile hem UV hem de görünür bölgede BB9 boyar maddesinin başarıyla giderildiği görülmüştür.



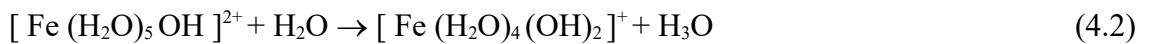
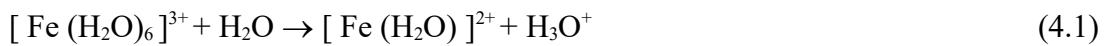
Şekil 4.1. BB9'un Fenton oksidasyonunda renk gideriminin absorpsiyon azalması

*(C_o=60 mgL⁻¹, Fe²⁺=1,5 mgL⁻¹, H₂O₂=50 mgL⁻¹, pH=3.0, T=20°C, t=20 dak.).

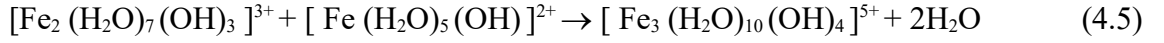
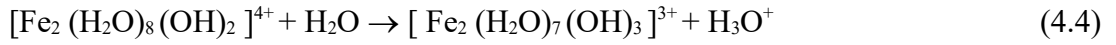
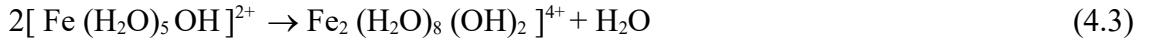
BB9 boyar maddenin oksidasyonu 2 parametre ile izlenmiştir. Birincisi; renksiz ara ürünlerin üretildiği ilk oksidasyon basamakları ile ilgili olan renk değişimidir. İkincisi ise, oksidasyonun tamamlanması sonucu organik maddenin parçalanarak CO₂ ve H₂O dönüşmesidir.

Demir, 'OH radikalleri üretmek için H₂O₂'yi bileşenlerine katalitik olarak ayıran Fenton reaksiyonundaki esas parametredir (Sun *et al.* 2009). Optimum Fe⁺² konsantrasyon değerini belirlemek için sabit H₂O₂ miktarı ile 1, 2, 3, 4 ve 5 mgL⁻¹ gibi farklı Fe⁺² konsantrasyonları 250 mL'lik numunelere eklenmiştir. Reaksiyon ortamı önce 3 dakika 150 rpm'de hızlı, ardından 17 dakika 30 rpm'de yavaş karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda örnekler 2 saatlik bir süre ile çökelmeye bırakılmıştır. Daha sonra beherin üst kısmından alınan arıtılmış atıksu numunesi 0.45 µm membran filtreden süzülerek renk ve KOİ ölçümleri yapılmıştır. BB9'un Fenton ve Fenton-benzeri oksidasyon deneylerinde yumak oluşumu gözlenmiştir.

Fenton reaksiyonları redoks ve koagülasyon reaksiyonlarından oluşmaktadır. Redoks reaksiyonlarından oluşan 'OH radikalleri RH gibi organik maddeler, bu çalışmada organik madde doymamış boya molekülü ile tepkimeye girip boya molekülünün kromofor ve kromojenlerini tahrip ederler ve renk giderilir. Ancak redoks reaksiyonlarında oluşan Fe⁺³ iyonları aşağıdaki denklemlerdeki gibi hidroksit iyonları ile denk hidrokso kompleksleri halinde bulunabilirler.



Bu komplekslerin aşağıdaki denklemlerde ifade edildiği gibi pH=3.0-7.0 aralığında polimerizasyona eğimli oldukları literatürde belirtilmektedir. Bu şartlarda koagülasyon gerçekleşebilir ve sulu ortamdan renk gideriminde kalan boya molekülleri koagüle edilip çöktürme yapılabilir (Gönder 2004; Gürtekin ve Şekerdağ 2008).



BB9 azo boyar maddesinin Fenton oksidasyonu çalışmalarının tamamında yoğun flok oluşumunun gözlenmesi yukarıda ifade edilen koagülasyon ve polimerizasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesi ile açıklanabilir.

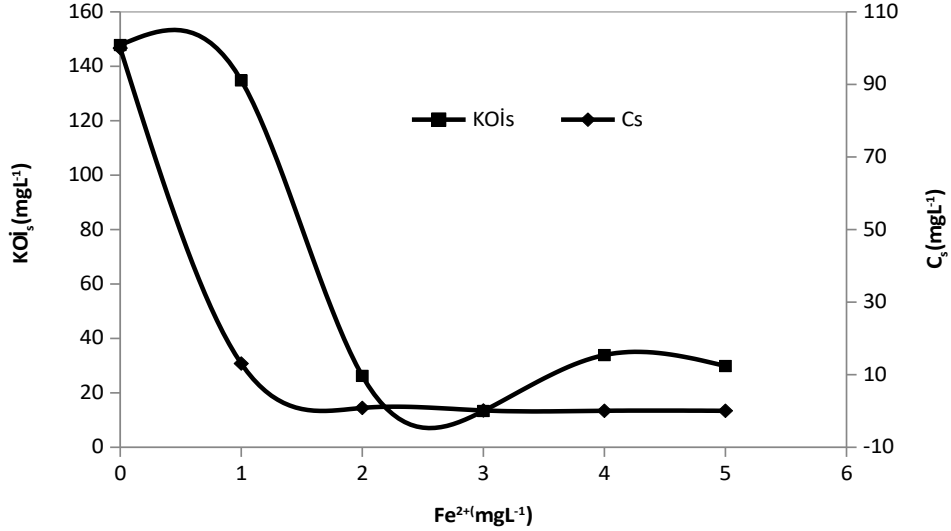
BB9 boyar maddesinin Fenton oksidasyonunda Fe^{2+} konsantrasyonunun renk ve KOİ giderimine etkisi Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, 1 mgL^{-1} lik Fe^{2+} seviyesinde renk giderimi %86,9 ile iyi bir verim elde edilirken KOİ giderimi %8,7 olarak çok düşük seviyededir. 3 mgL^{-1} Fe^{2+} konsantrasyonunda ise %99,8 renk , %90,9 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. 3 mgL^{-1} ‘nin üzerindeki Fe^{2+} konsantrasyonlarında

KOİ giderim oranı azaldığı için 3 mgL^{-1} Fe^{2+} miktarı optimum değer olarak alınmıştır. BB9 için absorbans ölçümlerinin konsantrasyona dönüştürülmesinde kullanılan kalibrasyon eğrisi ise Şekil 3.9’da verilmiştir.

Yüksek demir dozajlarında ulaşılan yüksek renk giderme etkinliği esas olarak Fenton reaksiyonundaki fazla demirle daha yüksek $\cdot\text{OH}$ radikalleri üretildiği düşünülmektedir. Ancak aşırı katalizör dozajları, aşırı demir iyonlarının reaksiyona girmesi ile organik maddeyi okside etmek için gerekli radikal miktarlarının azalmasına ve arzu edilmeyen reaksiyonların oluşmasına sebep olur. Demir iyonları için bu reaksiyonlar şu şekildedir (Rodrigues *et al.* 2009):



Bu nedenle 4 ve 5 mgL⁻¹ Fe²⁺ konsantrasyonları ile yürütülen çalışmalar sonucunda KOİ giderim veriminde düşüş gözlenmiştir.

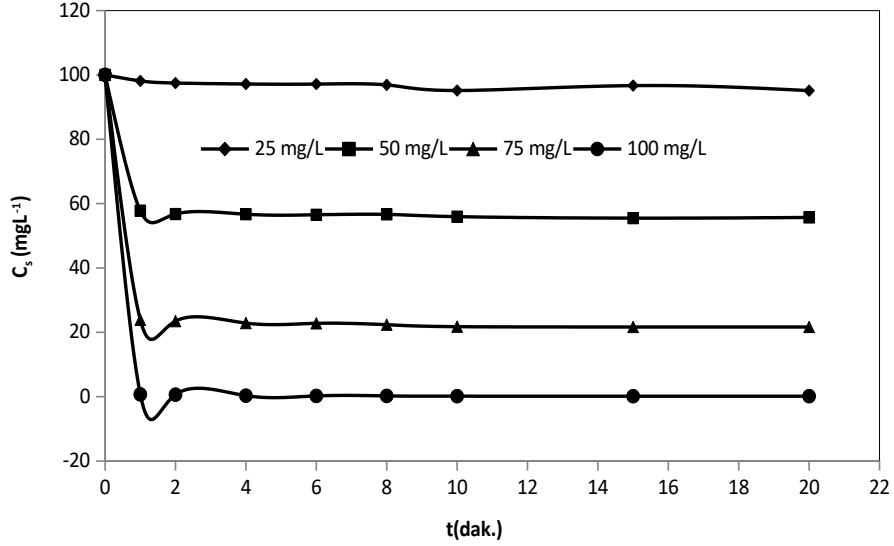


Şekil 4.2. BB9'un Fenton oksidasyonunda Fe²⁺ miktarının renk ve KOİ giderimine etkisi

*(C_o=100 mgL⁻¹, KOİ_o=147,8 mgL⁻¹, H₂O₂=100 mgL⁻¹, pH=3.0, T=20°C, t=20 dak.).

Fenton oksidasyonunda diğer önemli bir parametre H₂O₂ konsantrasyonudur. H₂O₂ Fenton reaksiyonunda [•]OH radikal üretim kaynağı olarak çok önemli bir rol oynamaktadır (Sun *et al.* 2009). Optimum 3 mgL⁻¹ Fe²⁺ dozunda 25, 50, 75, 100 ve 150 mgL⁻¹ H₂O₂ konsantrasyonlarında BB9'un renk ve KOİ giderme verimi üzerindeki etkisi zamana göre araştırılmıştır. Şekil 4.3'de artan H₂O₂ miktarı ile renk konsantrasyonu arasındaki ilişki incelenmiş, H₂O₂ miktarı arttıkça Fenton oksidasyonunda renk giderme verimi dikkate değer bir şekilde artmış ve bu değer 100 mgL⁻¹ H₂O₂ ile %99,8'e ulaşmıştır. Bu, aktif [•]OH radikalinin miktarındaki artışa yol açan başlangıç H₂O₂ konsantrasyonunun artışından kaynaklanmaktadır. 150 mgL⁻¹ H₂O₂ miktarı için renk giderme verimi %100 olmakla birlikte aradaki farkın çok düşük olması sebebi ile 100 mgL⁻¹ dozunun düşük maliyette olması ve oksidasyonla yeterli renk ve KOİ giderimi gözlenebilmesi nedeni ile uygun doz olarak seçilmiştir.

Yapılan bütün analizlerde KOİ'ye girişim yapan H_2O_2 miktarı hesaplanarak KOİ değerinden çıkarılmıştır.

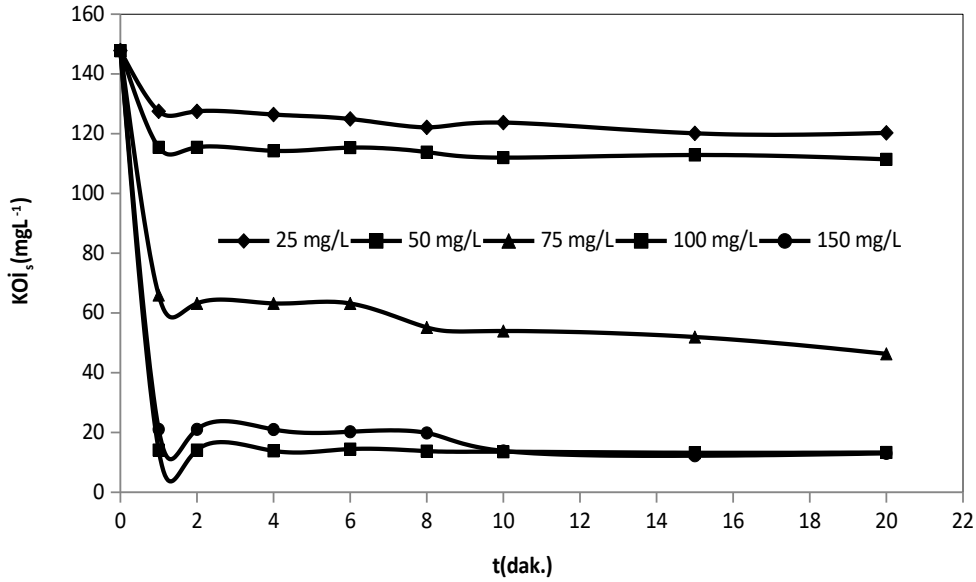


Şekil 4.3. BB9'un Fenton oksidasyonunda H_2O_2 miktarının renk giderimine etkisi -*($C_0=100 \text{ mgL}^{-1}$, $Fe^{2+}=3 \text{ mgL}^{-1}$, $pH=3.0$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=20 \text{ dak.}$).

Teorik olarak H_2O_2 aktif $\cdot\text{OH}$ radikalinin üretim kaynağıdır ve yüksek H_2O_2 konsantrasyonlarında daha fazla $\cdot\text{OH}$ radikalleri oluşmaktadır. Ancak, Fenton oksidasyon prosesinde H_2O_2 in kritik bir konsantrasyonu vardır. H_2O_2 / Fe^{2+} optimum molar oranını belirlemek önemlidir. Çünkü bu oran Fenton reaksiyonunda $\cdot\text{OH}$ radikali üretimini doğrudan etkilemektedir. Literatüre göre, Fenton oksidasyon prosesiyle çeşitli atık suların muamele edilmesinde H_2O_2 / Fe^{2+} optimum molar oranı ile ilgili olarak herhangi bir görüş birliği yoktur. Farklı optimum H_2O_2 / Fe^{2+} molar oranı 1:1'den 400:1 aralığını kapsayan sulu çözeltilerde farklı kirliliklerin giderilmesi için önerilmektedir (Sun *et al.* 2009). Bu çalışmada, BB9'un renginin giderilmesi için uygun H_2O_2 / Fe^{2+} molar oranı 33:1 olarak belirlenmiştir.

Fenton oksidasyon ile boyar maddenin tam olarak giderildiğini belirlemede KOİ ölçümü çok önemli bir parametre olduğu için reaksiyondan önce ve sonra belirlenen konsantrasyonlardaki KOİ ölçümleri yapılarak giderilen miktar hesaplanmıştır.

Şekil 4.4’de H_2O_2 ’nin kalan $KOİ$ miktarı üzerindeki etkisi incelenmiştir. 25 mgL^{-1} ve 50 mgL^{-1} H_2O_2 konsantrasyonlarında etkin bir $KOİ$ giderimi gözlenmemiştir. 75 mgL^{-1} H_2O_2 konsantrasyonuna yükseldiğinde 20 dakikalık çalışma süresi sonunda %68 civarında $KOİ$ giderim verimi elde edilmesi H_2O_2 dozajındaki artışın verim üzerinde pozitif etkisinin olduğunu ortaya koymaktadır. Benzer şekilde 100 mgL^{-1} H_2O_2 dozajında $KOİ$ giderme verimi oranı %90,9 değerine yükselmiştir. 100 mgL^{-1} H_2O_2 miktarından sonra kalan $KOİ$ miktarı artmaya başlamıştır. Bunun nedeni aşırı H_2O_2 ’nin $KOİ$ testine yaptığı girişimden kaynaklanmaktadır.



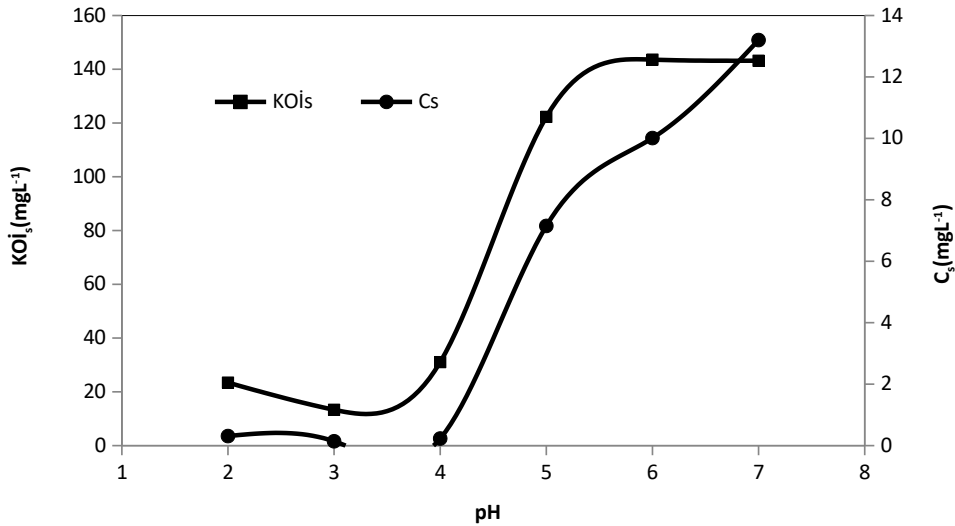
Şekil 4.4. BB9’un Fenton oksidasyonunda H_2O_2 miktarının $KOİ$ giderimine etkisi *($C_0=100\text{ mgL}^{-1}$, $KOİ_0=147,8\text{ mgL}^{-1}$, $Fe^{2+}=3\text{ mgL}^{-1}$, $pH=3.0$, $T=20^\circ C$, $t=20\text{ dak.}$).

Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’de görüldüğü gibi Fenton oksidasyon hızı oldukça yüksek olup daha ilk dakikada neredeyse reaksiyon sona ermiştir. İlk ve son dakika arasındaki kalan renk ve $KOİ$ arasındaki giderimde fazla değişiklik olmadığı için reaksiyon süresi kısa tutulmuştur.

Fenton prosesinde Fe^{2+} ve H_2O_2 , asidik ortamda reaksiyona girerek hidroksil radikallerini ($\cdot OH$) oluşturur. Bu nedenle atıksuyun pH değeri, prosesin arıtım verimini

etkileyen parametrelerden birisidir (Gönder ve Barlas, 2005). pH'nın Fenton oksidasyonuna etkisini incelemek amacıyla pH=2.0-7.0 arasında farklı değerlerde deneyler yapılmış, Şekil 4.5' de pH'nın renk ve KOİ giderimine etkisi verilmiştir. Renk giderimi üzerine optimum pH değerinin 3.0 olduğu bulunmuş ve bu değer artan veya azalan değerlerinde renk giderimi üzerine ters etkileri olduğu belirlenmiştir. pH'nın 3.0'den büyük olduğu durumlarda renk gideriminde fazla bir değişiklik olmamakla birlikte KOİ gideriminde dikkate değer bir azalma gözlenmiştir. pH=3.0'te renk ve KOİ giderim verimi sırasıyla %99,8 ve %90,9 iken pH=2'de %99,6 ve %84,1 pH=7.0'de ise %86,8 ve %2,7'ye düşmüştür. pH=5.0'ten daha yüksek pH'larda H₂O₂ 'nin bozunması ve demir hidroksit kompleksleri ile Fe²⁺'nin katalizör etkisinin azalması sebebi ile oksidasyonla KOİ gideriminde hızlı bir düşüş yaşanmaktadır (Aydın ve Sarıkaya 2002).

Şekil 4.5'den görüldüğü üzere Fenton oksidasyonu ile renk ve KOİ giderimi üzerine başlangıç pH'sının etkisi doğrudan gözlenmiş ve en iyi renk giderimi etkinliği pH 3.0'de elde edilmiştir. Bu durum literatür verilerine de uygunluk göstermektedir (Kavitha and Palanivelu 2005; Chang *et al.* 2009).

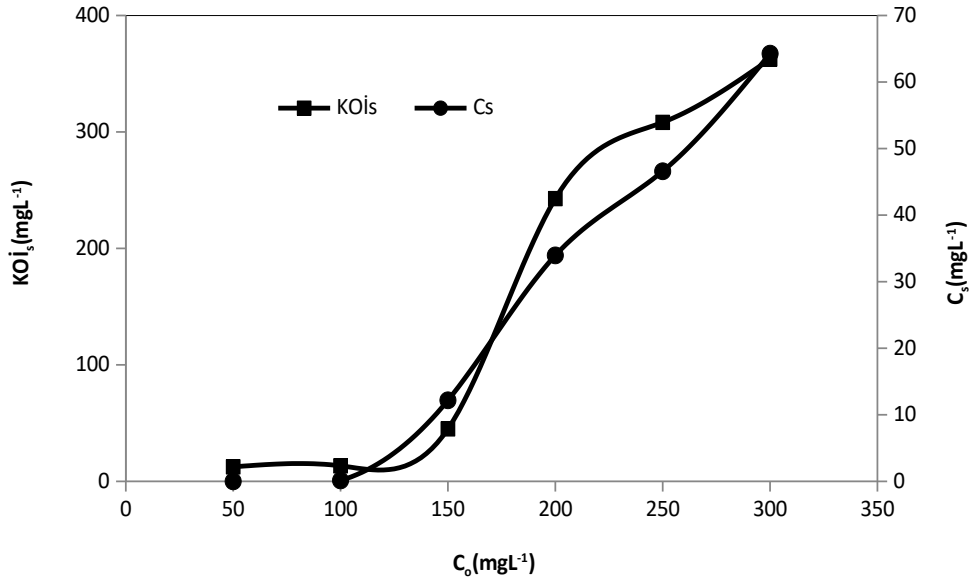


Şekil 4.5. BB9'un Fenton oksidasyonunda pH'nın renk ve KOİ giderimine etkisi

*(C_o=100 mgL⁻¹, KOİ_o=147,8 mgL⁻¹, Fe²⁺=3 mgL⁻¹, H₂O₂=100 mgL⁻¹, T=20°C, t=20 dak.).

pH=3.0'ten büyük ve küçük değerlerde renk ve KOİ gideriminin düşmesi çözelti pH sı tarafından Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonlarının etkilenmesidir ki bu durum aktif $\cdot OH$ radikalinin verimini etkiler. Renk giderimi pH=3.0'den 7.0'ye artarken boya gideriminin azalması demir veya demirli oksihidroksitlerin oluşmasından kaynaklanmaktadır Ayrıca, bu gibi şartlarda H_2O_2 daha az stabil hale gelmekte, su ve hidrojene ayrışmaktadır. Bundan dolayı daha az $\cdot OH$ radikalleri oluşmakta ve proses etkinliği azalmaktadır. pH 3.0'den düşük değerlerde renk ve KOİ giderimindeki azalma, oksonyum iyonu ($H_3O_2^+$) oluşturmak için aşırı H^+ ile H_2O_2 nin reaksiyona girmesidir. Böylece $\cdot OH$ radikali oluşturmak için Fe^{2+} ile reaksiyona giremez yani Fe^{2+} 'nin yeniden oluşumu kısmi olarak engellendiği için renk giderimi azalmaktadır (Sun *et al.* 2009; Hui Sun *et al.* 2009).

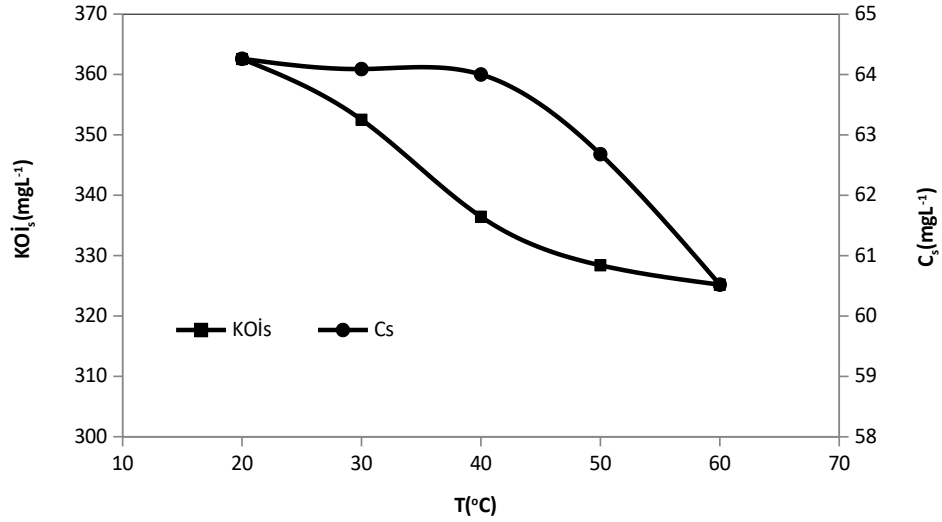
Farklı konsantrasyonlardaki BB9'un Fenton oksidasyonu ile renk ve KOİ giderim çalışması Şekil 4.6'da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi artan BB9 konsantrasyonu ile renk ve KOİ giderimi azalmıştır. Konsantrasyonun 50 mgL^{-1} 'den 300 mgL^{-1} 'ye çıkması ile 20 dakikalık reaksiyon süresi sonunda renk ve KOİ giderme verimi sırasıyla %100 ve %87,9'dan %35,7 ve %16,3'e düşmüştür. Bunun sebebi, Fe^{2+} ve H_2O_2 dozajlarının aynı miktarda kalmasıyla nispeten düşük miktardaki $\cdot OH$ radikali oluşması sonucu olarak artan BB9 konsantrasyonu ile oksidasyon verimliliği düşmektedir.



Şekil 4.6. BB9'un Fenton oksidasyonunda başlangıç konsantrasyonunun renk ve KOİ giderimine etkisi

*(Fe²⁺=3 mgL⁻¹, H₂O₂=100 mgL⁻¹, pH=3.0, T=20°C, t=20 dak.).

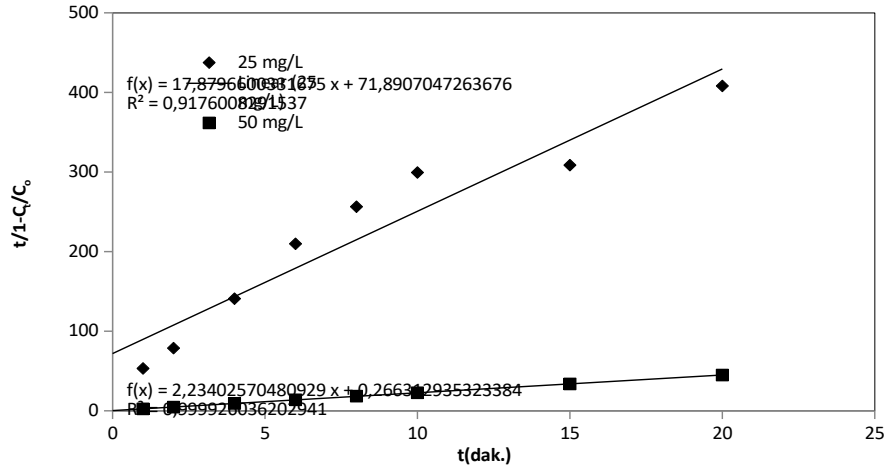
Fenton reaksiyonu, sıcaklığın artmasıyla daha fazla [•]OH radikali üretildiğinden hızlanabilir bu da oksidasyon verimliliğini artırır (Hui Sun *et al.* 2009; Sun *et al.* 2009). BB9'un Fenton oksidasyon çalışmasında sıcaklığın etkisini belirlemek için ise 20-60°C arasında çalışılmış ve Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla renk ve KOİ gideriminde fazla bir artış gözlenmemiştir. 20°C'de renk giderme verimi %78,5 iken 60°C'de %79,8 yine 20°C'de KOİ giderme verimi %16,3 iken 60°C'de %24,9 olarak bulunmuştur. Sıcaklık artışı hem renk hem de KOİ giderim verimini fazla artırmadığı için optimum sıcaklık 20°C olarak seçilmiştir (Rodrigues *et al.* 2009).



Şekil 4.7. BB9'un Fenton oksidasyonunda sıcaklığın renk ve KOİ giderimine etkisi

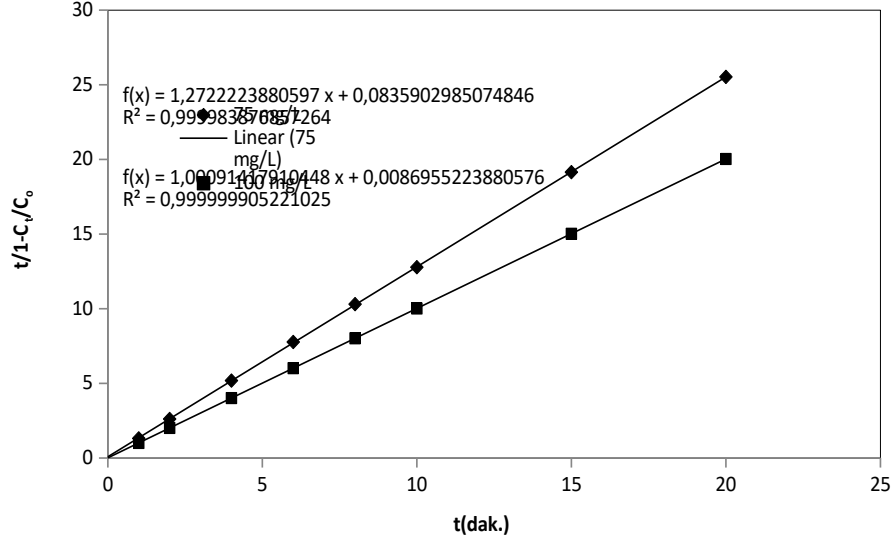
*($C_0=300 \text{ mgL}^{-1}$, $KOİ_0=433,28 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH}=3.0$, $\text{Fe}^{2+}=3 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=100 \text{ mgL}^{-1}$, $t=20 \text{ dak.}$).

H_2O_2 konsantrasyonu Fenton oksidasyon prosesinde önemli bir parametre olduğu için BB9 boyar maddesinin Fenton oksidasyonu ile giderilmesi çalışmasında farklı H_2O_2 konsantrasyonlarındaki renk gideriminde kinetik sabitlerinin belirlenmesi için birinci ve ikinci derece kinetik modelleri ile Behnajady–Modirshahla–Ghanbery (BMG) Kinetik Modeli uygulanmıştır ve sonuçlar Şekil 4.8, 4.9 ve Çizelge 4.1’de verilmiştir. Birinci derece kinetik modelde t (zaman)’ye karşı $(\ln C_0/C_t)$ grafiğe geçirilerek eğimden birinci derece k hız sabiti hesap edilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi H_2O_2 konsantrasyonu 25 mgL^{-1} ’den 100 mgL^{-1} ’ye arttığında birinci derece kinetik model hız sabiti k_1 $0,002$ ’den $0,1916 \text{ dak}^{-1}$ ’e yükselmiştir. İkinci derece kinetik modelde ise t (zaman)’ye karşı $(1/C_t)$ grafiğe geçirilerek eğimden ikinci derece k_1 hız sabiti hesap edilmiştir. İkinci derece kinetik model hız sabiti k_1 , ise $0,00002$ ’den $0,8667 \text{ dak}^{-1}$ değerine yükselmiştir. Bununla birlikte her iki kinetik modelinde de R^2 değerleri çok düşük olduğundan BB9 boyar maddesinin Fenton oksidasyonu ile gideriminde birinci ve ikinci derece kinetik modeline uymadığı görülmüştür.



Şekil 4.8. Farklı H₂O₂ konsantrasyonları ile BB9'un Fenton oksidasyonu ile renk giderimindeki BMG kinetik modeli.

*(C₀=100 mgL⁻¹, Fe²⁺=3 mgL⁻¹, pH=3.0, T=20°C).



Şekil 4.9. Farklı H₂O₂ konsantrasyonları ile BB9'un Fenton oksidasyonu ile renk giderimindeki BMG kinetik modeli

*(C₀=100 mgL⁻¹, Fe²⁺=3 mgL⁻¹, pH=3.0, T=20°C).

BMG modelinde ise t (zaman)'ye karşı $t/(1-C_t/C_0)$ grafiği çizilerek eğimden b değeri kesim noktasından ise m değeri hesap edilmiştir. BMG modeline göre yüksek $1/m$ değeri boyar maddenin hızla giderildiğinin bir göstergesidir. Aynı şekilde $1/b$ değeri teorik maksimum boyar madde giderim kesrini verir ki bu da reaksiyon sonunda maksimum oksidasyon kapasitesi olarak ifade edilir (Behnajady *et al.* 2007). Çizelge 4.1'den görüldüğü gibi artan H_2O_2 konsantrasyonları ile renk giderimindeki artışla birlikte $1/m$ ve $1/b$ değerlerinde de artış gözlenmiştir. Aynı zamanda BMG modelinde R^2 değerlerinin büyüklüğü çalışmanın bu kinetiğe uyduğunu da göstermektedir.

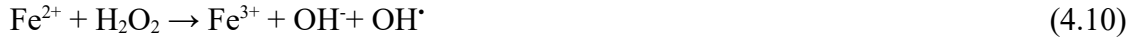
Çizelge 4.1. BB9 boyar maddesi için farklı H_2O_2 konsantrasyonları ile elde edilen kinetik sonuçları.

H_2O_2 (mgL^{-1})	Birinci Derece Kinetik Model		İkinci Derece Kinetik Model		BMG Kinetik Model		
	$k(dak^{-1})$	R^2	$k_1(Lmg^{-1}dak^{-1})$	R^2	$1/m(dak^{-1})$	$1/b$	R^2
25	0,0020	0,8074	0,00002	0,8134	0,0139	0,0559	0,9176
50	0,0132	0,2147	0,00020	0,2305	3,7551	0,4476	0,9999
75	0,0345	0,2171	0,00090	0,2663	8,0645	0,7878	1
100	0,1916	0,3989	0,36950	0,8667	114,94	0,9991	1

4.1.2. BB9'un Fe^0 (ZVI) varlığında Fenton-benzeri oksidasyonu ile giderilmesinde optimum şartların belirlenmesi

Metalik demir olan Fe^0 (ZVI) düşük maliyetli olarak çalışılmaktadır. Sulu çözeltilerdeki bazı zararlı maddelerin uzaklaştırılmasında, boyalar, pestisitler, $Cr(VI)$ ve As gibi farklı çevresel iyileştirme proseslerinde zararsız indirgeyicidir. Fenton-benzeri sistemlerde ZVI'nın rolü büyüktür. Demir metalinin potansiyel olarak 3 elektronla reaksiyona katılmasından dolayı Fenton prosesinde Fe^{2+} yerine Fe^0 in kullanıldığı araştırmalar da vardır (Costa *et al.* 2008).





Son zamanlarda, sıfır değerlikli demir (ZVI) ile azo boyalarının parçalanması üzerine olan ilgi gittikçe artmaktadır. Boya giderimi için Fe^0 'ın faydaları: düşük toksisite, düşük maliyet, işlem kolaylığı ve atık suda düşük demir konsantrasyonudur. Asidik şartlarda, Fe^0 'ın yüzeyi aşınır ve Fe^{2+} iyonları üretir (Eşitlik 4.9) ki bu da H_2O_2 varlığında Fenton reaksiyonlarına yol açabilmektedir. Fe^0 yüzeyi daha sonra Fe^{3+} iyonlarını Fe^{2+} iyonlarına indirgeyebilir.

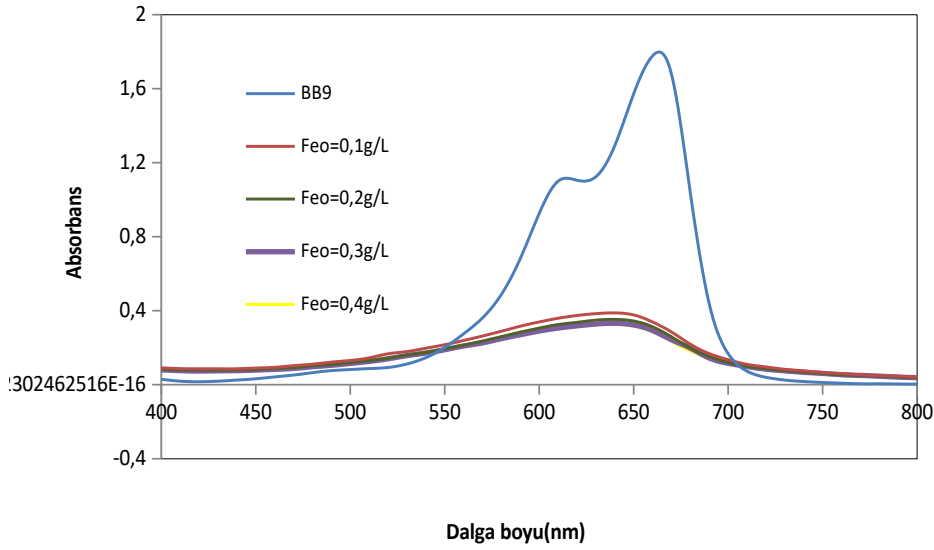
$\cdot\text{OH}$ radikali üretmek için Fe^{2+} ile H_2O_2 reaksiyona girer. Bu işlem ileri Fenton prosesi (AFP) olarak tanımlanır. AFP, geleneksel Fenton işlemine göre birkaç avantaja sahiptir. Birincisi, demir tuzlarının yerine Fe^0 'ın uygulanması zıt anyonlu sulu sistemlerin gereksiz yüklenmesini önlemektedir. İkincisi, AFP ile muamele edilmiş atık sulardaki iki değerlikli (Fe^{+2}) ve üç değerlikli (Fe^{+3}) iyonlarının konsantrasyonu, demir tuzlarından yararlanan klasik Fenton işlemiyle karşılaştırıldığında önemli derecede düşüktür. Üçüncüsü, (4.10) nolu eşitlik sayesinde demir yüzeyindeki Fe^{+3} 'ün daha hızlı olarak geri dönüşümü söz konusudur (Fu *et al.* 2010). Bundan başka, Fe^0 aynı zamanda asidik şartlarda oda sıcaklığında ve basıncında hemen hemen tam olarak amonyağa dönüşen nitrat gibi organik maddeleri indirgeyebilmektedir (Shu *et al.* 2009).

Bu bilgiler ışığında Fe^0 ile BB9'un oksidasyonu çalışmalarında optimum şartları belirlemek için Fe^0 , H_2O_2 konsantrasyonları ve pH değeri renk giderim açısından 664 nm'de absorbans ölçümleri yapılarak gösterilmiştir. Başlangıç boyar madde konsantrasyonları renk ve KOİ giderimi açısından, zamana karşı KOİ azalması ise tek konsantrasyonda çalışılmıştır.

Çizelge 4.2. BB9'un farklı şartlardaki renk giderim verimleri ($C_0=100 \text{ mgL}^{-1}$)

No	$\text{Fe}^0 \text{ (gL}^{-1}\text{)}$	$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ (mgL}^{-1}\text{)}$	pH	%Verim
1	0,1	50	3	85,0
2	0,2	50	3	86,2
3	0,3	50	3	87,3
4	0,4	50	3	87,3
5	0,1	25	3	70,2
6	0,1	75	3	99,0
7	0,1	100	3	100
8	0,1	75	2	99,3
9	0,1	75	4	36,4
10	0,1	75	5	25,2
11	0,1	75	6	15,2

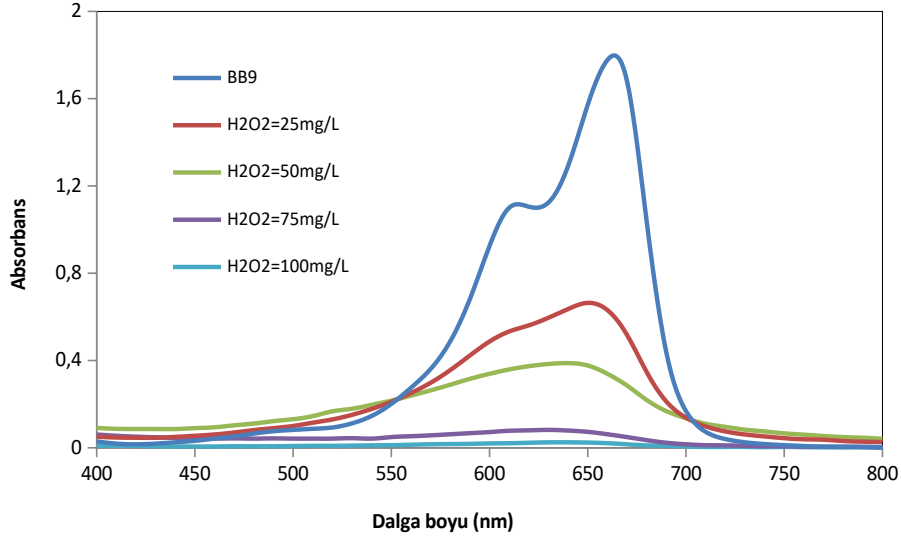
Demir, $\cdot\text{OH}$ radikali üretmek için H_2O_2 'yi katalitik olarak parçalayan Fenton benzeri reaksiyonlardaki ana parametrelerden biridir. Optimum Fe^0 konsantrasyon değerini belirlemek için sabit H_2O_2 miktarı ile 0,1, 0,2, 0,3 ve 0,4 gL^{-1} gibi farklı Fe^0 dozları eklenmiştir. Şekil 4.10'daki absorbans azalmasından da görüldüğü gibi, 0,1 mgL^{-1} 'lik demir seviyesinde dikkate değer bir renk giderimi elde edilmiştir. Bu değer üstündeki dozlarda ise fazla bir artış gözlenmediği için optimum demir dozu 0,1 gL^{-1} seçilmiştir. Bunun sebebi, belli miktarlardaki Fe^0 , $\cdot\text{OH}$ radikali üretimini artırmasına rağmen fazlası H_2O_2 'nin ayrışmasını ve Fenton benzeri reaksiyonlardan üretilen oksidantların tüketilmesini hızlandırmaktadır (Zhou *et al.* 2009).



Şekil 4.10. BB9'un Fenton-benzeri oksidasyonunda Fe⁰ konsantrasyonunun absorbands azalmasına etkisi

*(C₀=100 mgL⁻¹, H₂O₂=50 mgL⁻¹, pH=3.0, T=20°C, t=20 dak.).

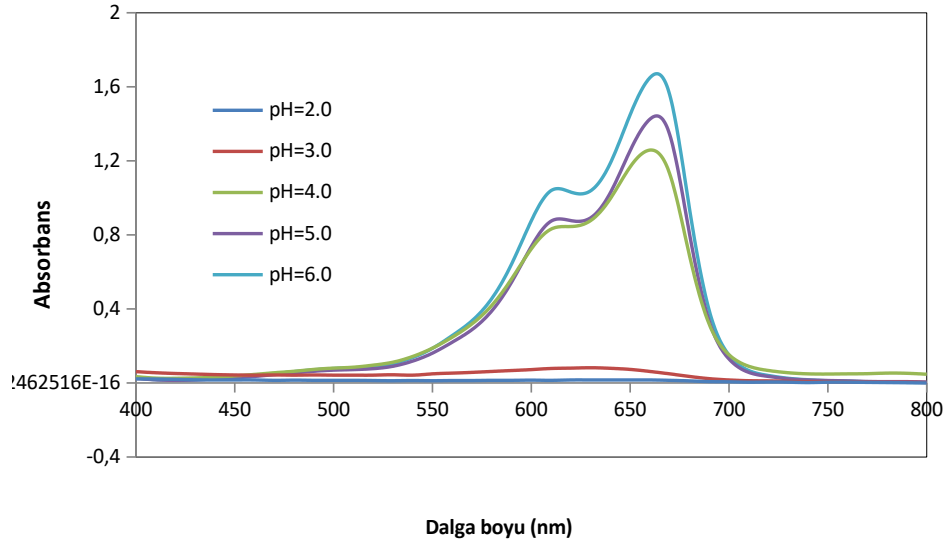
Fenton benzeri reaksiyonlardaki bir diğer önemli parametre ise $\cdot\text{OH}$ radikal kaynağı olarak kullanılan H₂O₂'dir. H₂O₂'nin renk giderimi üzerindeki etkisi incelenmiş ve 25, 50, 75 ve 100 mgL⁻¹ arasında değişen miktarlarda H₂O₂ dozları kullanılmıştır. H₂O₂ miktarı arttıkça Şekil 4.11'den de görüldüğü gibi dikkate değer bir absorbands azalması gözlenmiştir. Çizelge 4.2'deki verilerde de görüldüğü gibi H₂O₂ miktarı arttıkça renk giderim verimi artmıştır. 75 mgL⁻¹ H₂O₂ miktarında %99 gibi yeterli bir verim elde edildiğinden dolayı optimum H₂O₂ değeri 75 mgL⁻¹ olarak seçilmiştir. Fe⁰ asidik şartlarda kolay bir şekilde çözünmez ve bu yüzden Fe²⁺ iyonları üretir ve üretilen Fe²⁺ iyonları $\cdot\text{OH}$ radikalleri oluşturmak üzere H₂O₂ ile reaksiyona girer ve üretilen $\cdot\text{OH}$ radikalleri H₂O₂ konsantrasyonuna bağlıdır. Sonuç olarak absorbands değerleri H₂O₂ konsantrasyonunun artmasıyla azalmıştır.



Şekil 4.11. BB9'nun Fenton-benzeri oksidasyonunda H₂O₂ konsantrasyonunun absorbans azalmasına etkisi

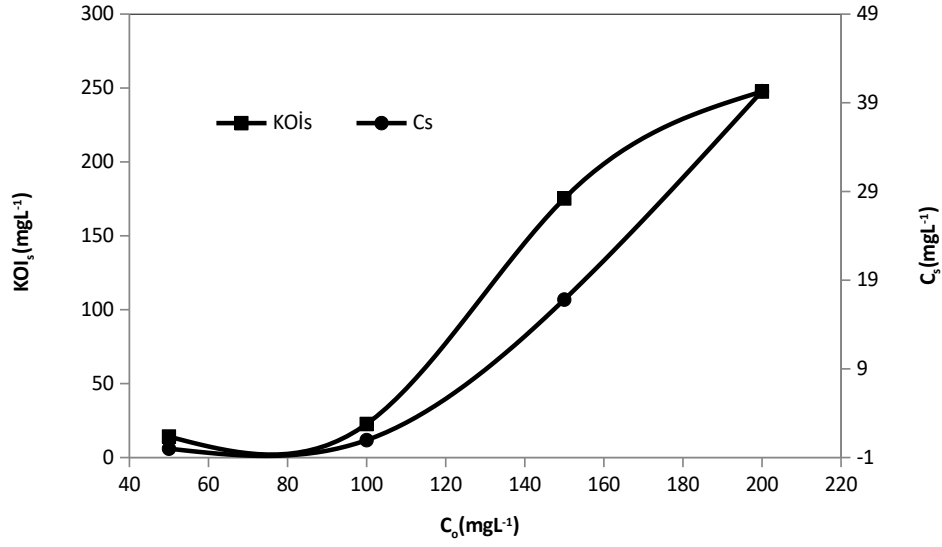
*(C₀=100 mgL⁻¹, Fe⁰=0,1 gL⁻¹, pH=3.0, T=20°C, t=20 dak.).

pH, AFP' de renk giderimini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. BB9'un renk giderimi üzerine pH değerinin etkisini araştırmak için pH 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 ve 6.0 olmak üzere beş farklı başlangıç pH değeri seçilmiştir. Şekil 4.12'den de görüldüğü gibi renk giderimi pH değişimi ile dikkate değer bir şekilde etkilenmiştir. Düşük pH'larda daha fazla absorbans azalması gözlenmiş, pH>3.0 değerlerinde absorbans değerleri artmıştır. Çizelge 4.2'den bakıldığında ise pH 2.0 ve 3.0 pH 4.0, 5.0 ve 6.0 ile karşılaştırıldığında renk giderim verimi çok yüksektir. pH 3.0'de bu verim %99 pH 2.0'de ise %99,3 pH 6.0'da %15,2'dir. Bunun sebebi Fe⁰ asidik şartlarda kolay bir şekilde çözünmez ve bu yüzden Fe²⁺ iyonları üretir ve üretilen Fe²⁺ iyonları [•]OH radikali oluşturmak üzere H₂O₂ ile reaksiyona girer. pH değerinin artması ile ise OH iyonlarının varlığında Fe⁰'dan kaynaklanan Fe²⁺ iyonları Fe⁰'nın yüzeyinde FeOH çökeltileri oluşturabilir. Böylece reaktif bölgeler işgal edilmekte ve bu yüzden reaksiyon engellenmektedir (Fu *et al.* 2010). pH 2.0 daha asidik olduğundan ayrıca pH=3.0 ile yeterli giderim elde edildiğinden dolayı optimum pH değeri pH=3.0 olarak seçilmiştir. Fe⁰ ile yapılan oksidasyon çalışmalarında genellikle asidik pH'larda yüksek verim elde edilmiştir (Chakinala *et al.* 2009).



Şekil 4.12. BB9'un Fenton-benzeri oksidasyonunda pH'nın absorbans azalmasına etkisi *($C_0=100 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{Fe}^\circ=0,1 \text{ gL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=75 \text{ mgL}^{-1}$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=20 \text{ dak.}$).

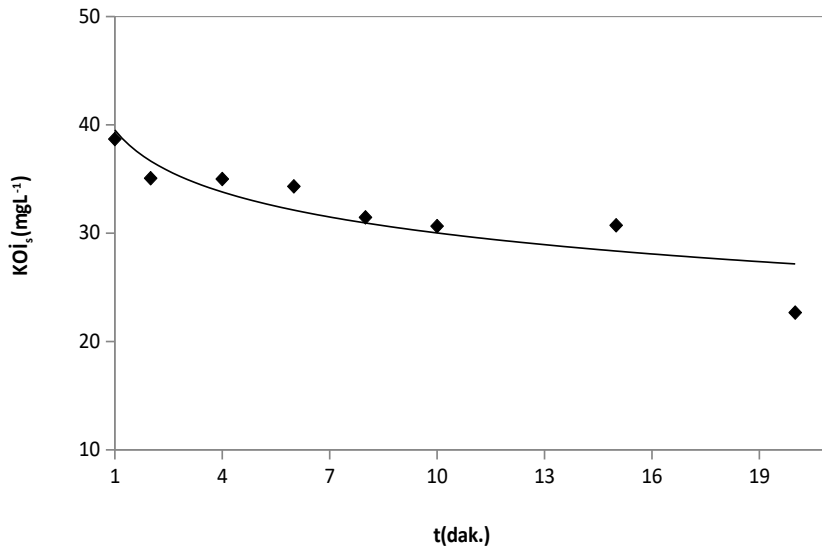
Boyaların başlangıç konsantrasyonları pratik uygulamalarda önemli bir parametredir. BB9'un başlangıç konsantrasyonunun AFP ile renk ve KOİ giderimine etkisi Şekil 4.13'de verilmiştir. Başlangıç konsantrasyonları 50, 100, 150 ve 200 mgL^{-1} olarak alınmıştır. Konsantrasyon arttıkça hem renk hem de KOİ giderim yüzdesi azalmıştır. Renk giderimi ne kadar çoksa KOİ giderimi de ona paralel olarak artmıştır. 100 mgL^{-1} BB9 için %99 renk, %84,6 KOİ ve 200 mgL^{-1} BB9 ile de %79,8 renk, %16,2 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Bunun sebebi yeterli sayıda $\cdot\text{OH}$ radikalinin olmayışındandır yani BB9'nun başlangıç konsantrasyonu arttığı zaman buna paralel olarak $\cdot\text{OH}$ radikal konsantrasyonu artmaz. 200 mgL^{-1} 'de üretilen $\cdot\text{OH}$ radikalleri tükenmiş, 100 mgL^{-1} 'de üretilen $\cdot\text{OH}$ radikalleri ise tükenmemiştir. Bununla birlikte konsantrasyon ne kadar yüksekse o kadar çok renk giderimi elde edilmiştir. 100 mgL^{-1} 'de giderilen boya miktarı 99 mgL^{-1} iken 200 mgL^{-1} 'de 159,6 mgL^{-1} 'dir. Bu $\cdot\text{OH}$ radikali ve boya arasındaki etkileşimin artmasından kaynaklanmaktadır (Fu *et al.* 2010).



Şekil 4.13. BB9'un Fenton-benzeri oksidasyonunda boya konsantrasyonunun renk ve KOİ giderimine etkisi

($Fe^o = 0,1 \text{ gL}^{-1}$, $H_2O_2 = 75 \text{ mgL}^{-1}$, $pH = 3,0$, $T = 20^\circ C$, $t = 20 \text{ dak.}$).

BB9'un AFP ile zamana bağlı olarak optimum şartlarda KOİ giderim etkisi Şekil 4.14'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi ilk dakikada giderimin büyük bir kısmı tamamlanmış ve zamana bağlı olarak KOİ değeri azalmıştır. İlk dakikada %73,8 KOİ giderim verimi elde edilirken 20. dakikanın sonunda bu değer %84,6 olmuştur.

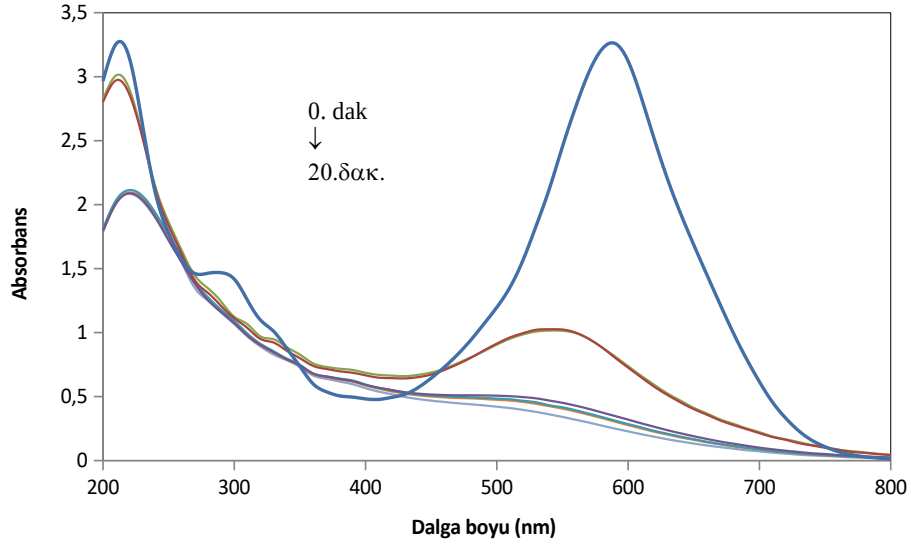


Şekil 4.14. BB9'un Fenton-benzeri oksidasyonunda farklı zamanlarda KOİ giderimi ($C_0=100 \text{ mgL}^{-1}$,

$KOİ_0=147,8 \text{ mgL}^{-1}$, $Fe^0=0,1 \text{ gL}^{-1}$, $H_2O_2=75 \text{ mgL}^{-1}$, $pH=3.0$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=20 \text{ dak.}$).

4.1.3. DB71'in Fenton oksidasyonu ile giderilmesinde optimum şartların belirlenmesi

Optimum şartların tespit edilmesinden önce Fenton Oksidasyon prosesi ile 60 mgL^{-1} boyar madde konsantrasyonunda, $1,5 \text{ mgL}^{-1} Fe^{2+}$, $50 \text{ mgL}^{-1} H_2O_2$, $pH=3.0$, değerinde, $T=20^\circ\text{C}$ ve $t=20$ dakika reaksiyon süresinde 200-800 nm dalga boyları arasında spektrum taraması yapılmıştır. Prosesin optimum olmayan şartlarda renk giderimi üzerinde etkin olduğu Şekil 4.15'de ifade edilmektedir. UV bölgesinde 210 ve 290 nm dalga boylarında da absorbans azalması kaydedilmekle birlikte özellikle 210 nm'deki pikin kaybolmadığı, 290 nm'deki pikin ise kaybolduğu görülmüştür. Ultraviyole bölgedeki DB71'in molekülünün pikleri görünür bölgeye göre 20 dakikada daha yavaş bir azalma seyri göstermiştir. Bu durum $n-\pi^*$ değişimlerinin absorpsiyon enerji değerlerinin $\pi-\pi^*$ değişimlerinin absorpsiyon enerjilerinden daha az olduğu için boya moleküllerindeki azo gruplarının ilk olarak $\cdot OH$ radikalleri ile etkileşime girdiğini ve $-N=N-$ bağlarının açıldığını gösterir. Bu durum DB71 molekülündeki azo bağlantılarının naftalin ve benzen halkalarından daha fazla bozunduğu anlamına gelir. Fenton oksidasyonunun DB71 boyar maddesi için renk gideriminde aromatiklik giderimine göre daha etkin olduğu görülmektedir.



Şekil 4.15. DB71'in Fenton oksidasyonu ile renk gideriminin absorbans azalması

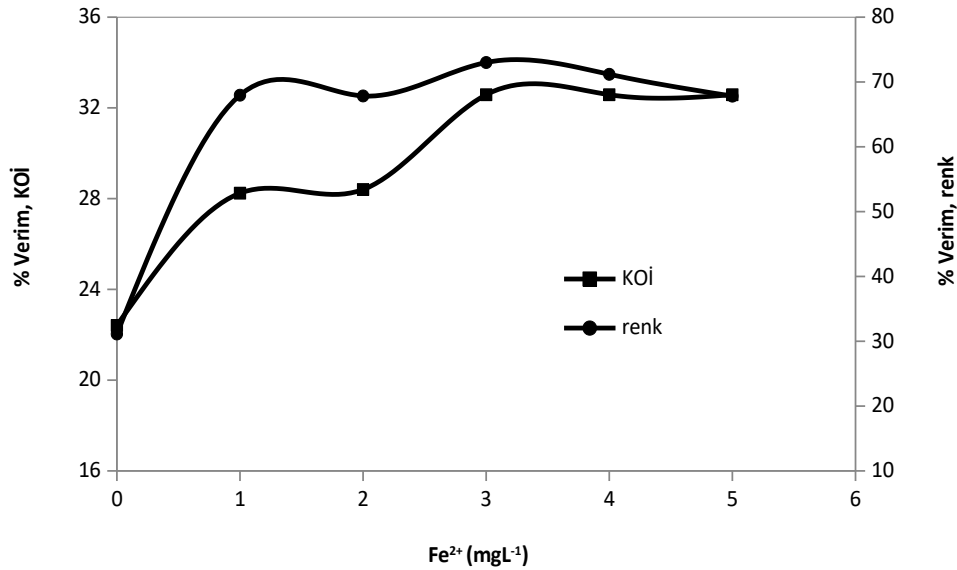
*($C_0=60 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=50 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{Fe}^{2+}=1,5 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH}=3,0$, $t=20 \text{ dak.}$).

DB71 boyar maddesinin Fenton oksidasyonu ile renk ve KOİ gideriminde optimum şartlarının belirlenmesi Fe^{2+} , H_2O_2 , başlangıç boyar madde konsantrasyonu, pH ve sıcaklık parametreleri üzerinden incelenerek değerlendirilmiştir. Diğer boyada olduğu gibi 250 mL'lik numunelerin önce pH değeri 3.0'e ayarlanmış, ardından sırasıyla Fe^{2+} ve H_2O_2 ilave edilerek Fenton reaksiyonu başlatılmıştır. Reaksiyon ortamı önce 3 dakika 150 rpm'de hızlı, ardından 17 dakika 30 rpm'de yavaş karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda örnekler 2 saatlik bir süre ile çökelmeye bırakılmıştır. Daha sonra beherin üst kısmından alınan arıtılmış atıksu numunesi 0,45 μm membran filtreden süzülerek renk ve KOİ ölçümleri yapılmıştır.

Bu çalışmada flok oluşumu net bir şekilde gözlenmemiştir. Bu durum DB71 boyar maddesinin Fenton oksidasyonunda redoks reaksiyonlarının demirizasyon ve redüksiyon reaksiyonlarına göre baskın bir şekilde gerçekleşmesi ile açıklanabilir. Bu denemelerde redoks aşamasında DB71 molekülünün kromofor ve kromojenlerinin ciddi bir şekilde zarar görmesi renk giderimini hızlı bir şekilde gerçekleştirmiş ve flok

oluşumunu azaltmış olabilir. Bu durum boyar maddenin yapısal özellikleri ve ortam şartları ile de ilgili olabilir.

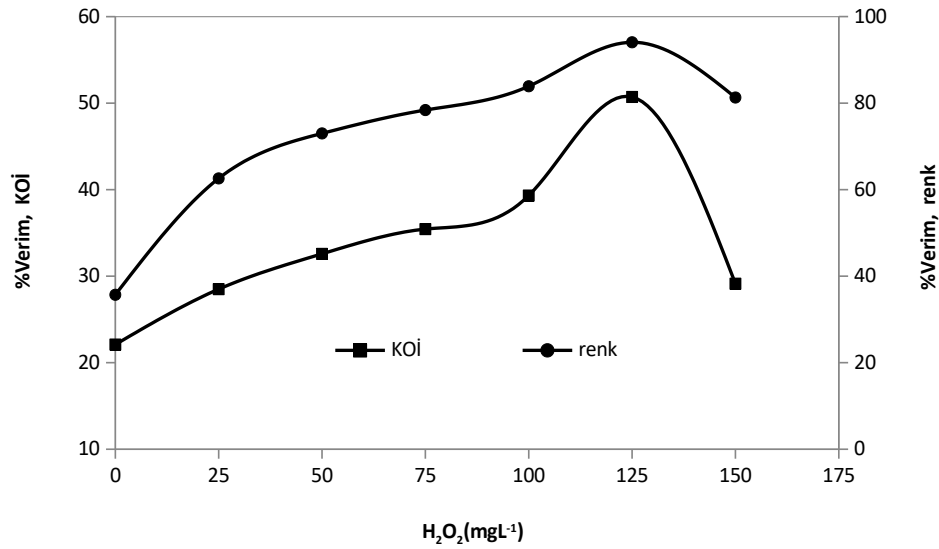
DB71'in Fenton oksidasyonu ile renk ve KOİ giderimi ilk önce optimum Fe^{2+} değerinin belirlenmesi ile başlatılmıştır. Bunun için sabit $50 \text{ mgL}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ varlığında 0, 1, 2, 3, 4, 5 $\text{mgL}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$, 100 mgL^{-1} boya konsantrasyonunda deneme yapılmış. Yapılan çalışmada Şekil 4.16'dan da görüldüğü gibi en yüksek verim $3 \text{ mgL}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ 'de görülmüştür. Fe^{2+} konsantrasyonu 1 mgL^{-1} 'den 3 mgL^{-1} 'ye çıktığında renk giderim verimi %67,9'dan %73'e, KOİ giderim verimi ise %28,2'den %32,5'e yükselmiştir. Bu durum, Fe^{2+} miktarı arttıkça Fenton reaksiyonu sonucu oluşan $\cdot\text{OH}$ radikali miktarının da arttığı bir göstergesidir. Daha yüksek değerlerde renk giderim verimi düşmüş, KOİ giderim veriminde değişiklik olmamıştır. Oksidasyon ile DB71 boyar madde giderimi $3 \text{ mgL}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ konsantrasyonu ile sınırlanmıştır. Bunun nedeni ise artan Fe^{2+} miktarı ile tepkimeye girecek yeterli miktarda H_2O_2 ' in ortamda bulunmamasıdır.



Şekil 4.16. DB71'in Fenton oksidasyonunda Fe^{2+} miktarının renk ve KOİ giderme verimine etkisi

*($C_0=100 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{KOİ}_0=139,9 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=50 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH}=3,0$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=20 \text{ dak.}$).

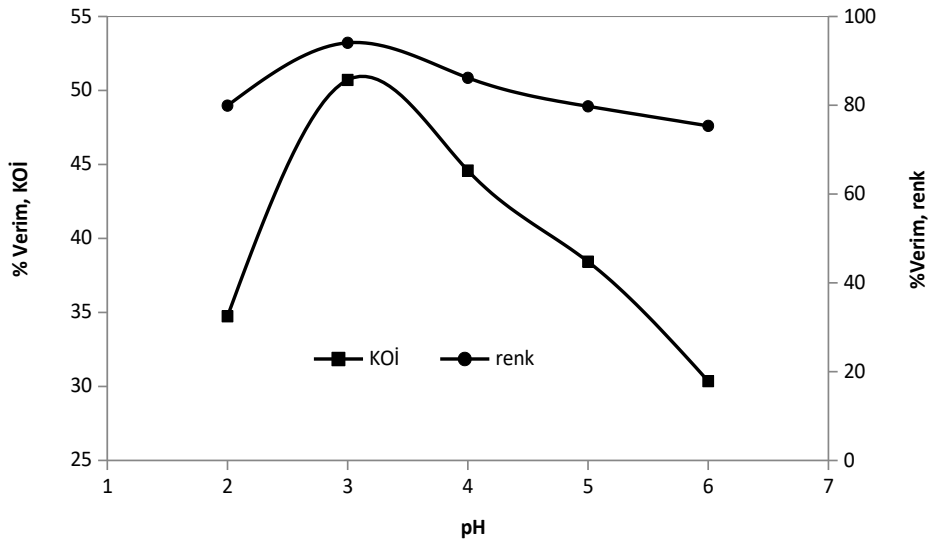
Fenton prosesinin bileşenlerinden ikincisi olan H_2O_2 konsantrasyonunun optimum değerinin belirlenmesi için Fe^{+2} miktarı 3 mgL^{-1} değerinde sabit tutularak, 0, 25, 50, 75, 100, 125 ve 150 mgL^{-1} arasında farklı dozda H_2O_2 eklenmiştir. H_2O_2 miktarı 125 mgL^{-1} 'ye kadar arttıkça oluşan $\cdot OH$ radikali miktarının artması sonucu renk ve KOİ giderimininde Şekil 4.17'den görüldüğü gibi artış gözlenmiştir. 25 ve 125 mgL^{-1} 'de renk giderme verimi sırasıyla %62,6'dan %90,7'ye KOİ giderme verimi ise %28,5'den %50,7'ye çıkmıştır. 150 mgL^{-1} dozunda ise renk verimi %81,3, KOİ giderme verimi ise %29,1'e düşmüştür. Aslında, yüksek H_2O_2 dozajında DB71'in renk ve KOİ giderimi etkinliğinin azalması esas olarak aşırı H_2O_2 dozu $\cdot OH$ radikalleri arasındaki paralel ve istenmeyen reaksiyonların oluşmasına (Eşitlik 2.6) buna ilaveten, $\cdot OH$ radikallerinin birleşmesi de (Eşitlik 2.7) renk giderim etkinliğinin azalmasına neden olmaktadır (Sun *et al.* 2009). Bu yüzden İOP'de H_2O_2 dozunun optimum miktarını belirlemek çok önemlidir. Deneysel sonuçlardan, uygun H_2O_2 dozajı 125 mgL^{-1} olarak seçilmiştir.



Şekil 4.17. DB71'in Fenton oksidasyonunda H_2O_2 miktarının renk ve KOİ giderme verimine etkisi

*($C_0=100 \text{ mgL}^{-1}$, $KOİ_0=139,9 \text{ mgL}^{-1}$, $Fe^{2+}=3 \text{ mgL}^{-1}$, $pH=3,0$, $T=20^\circ C$, $t=20 \text{ dak.}$).

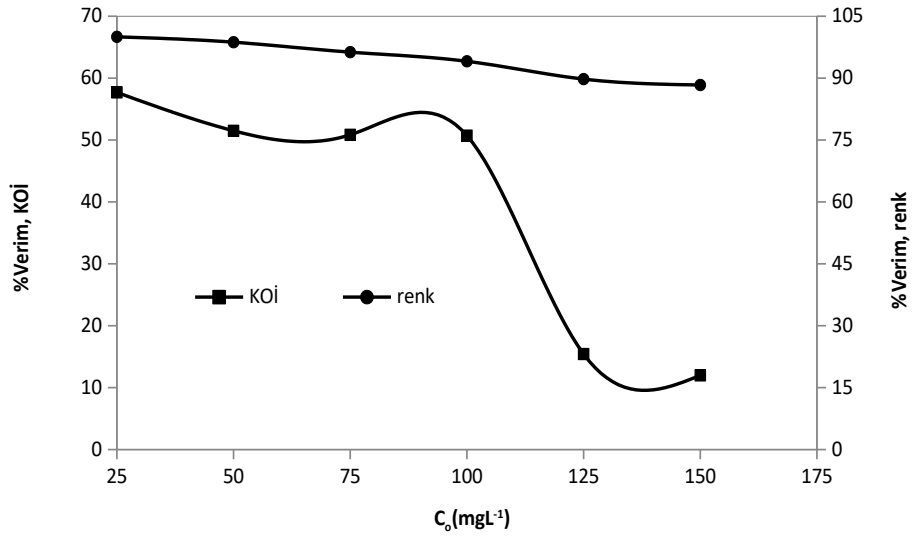
Fenton prosesinde Fe^{+2} ve H_2O_2 asidik ortamda reaksiyona girerek $\cdot OH$ radikalleri oluşturur. Bu nedenle atıksuyun pH değeri prosesin arıtım verimini etkileyen parametrelerden birisidir. Optimum pH değerini belirlemek amacı ile 2.0-6.0 arasında farklı pH'larda denemeler yapılmıştır. Şekil 4.18'den renk giderimi üzerine optimum pH değerinin 3.0 olduğu bulunmuş ve bu değer üstünde ve altında kalan pH değerlerinin renk ve KOİ giderimi üzerine ters etkileri olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeni çözelti pH'sı tarafından Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonlarının etkilenmesidir. Renk ve KOİ giderimi pH 3.0'den 6.0'ya artarken azalmıştır. Bu esas olarak pH 3.0'den büyük olduğu zaman demir veya demirli oksihidroksitlerin oluşmasından kaynaklanmaktadır ki bu da Fe^{+2} ve H_2O_2 arasındaki reaksiyonu engellemektedir. Yani H_2O_2 daha az stabil hale gelerek su ve hidrojene ayrılır böylece daha az miktarlarda $\cdot OH$ radikali oluşur ve proses etkinliği azalır. pH 3.0'den düşük iken de renk ve KOİ giderimi azalmaktadır. Bunun nedeni oksonyum iyonu ($H_3O_2^+$) oluşturmak için aşırı H^+ ile H_2O_2 nin reaksiyona girmesidir ki $\cdot OH$ radikali oluşturmak için Fe^{2+} ile reaksiyona giremez yani Fe^{2+} nin oluşumu engellenmiş olur (Hui Sun *et al.* 2009).



Şekil 4.18. DB71'in Fenton oksidasyonunda pH değerinin renk ve KOİ giderme verimine etkisi

*($C_o=100 \text{ mgL}^{-1}$, $KOİ_o=139,9 \text{ mgL}^{-1}$, $H_2O_2=125 \text{ mgL}^{-1}$, $Fe^{2+}=3 \text{ mgL}^{-1}$ pH=3.0, T=20°C, t=20 dak.).

Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisini belirlemek için altı farklı konsantrasyonda (25, 50, 75, 100, 125, 150 mgL⁻¹) çalışılmıştır. Şekil 4.19'dan da görüldüğü gibi artan boya konsantrasyonu ile renk ve KOİ giderimi azalmıştır. Konsantrasyonun 25 mgL⁻¹'den 150 mgL⁻¹'ye çıkması ile 20 dakikalık reaksiyon süresi sonunda renk ve KOİ verimi sırasıyla %99,7'den ve %82,5'e ve %57,6'dan %11,9'a düşmüştür. Bunun sebebi, Fe²⁺ ve H₂O₂ dozajlarının aynı miktarda kalmasıyla nispeten düşük miktardaki [•]OH radikalleri oluşması sonucu olarak, artan DB71 konsantrasyonu ile oksidasyon verimliliği düşmektedir. Ayrıca boya konsantrasyonundaki artış, boya moleküllerinin sayısını ve [•]OH radikalleri ile rekabetini artırdığı için de giderme oranı azalır.

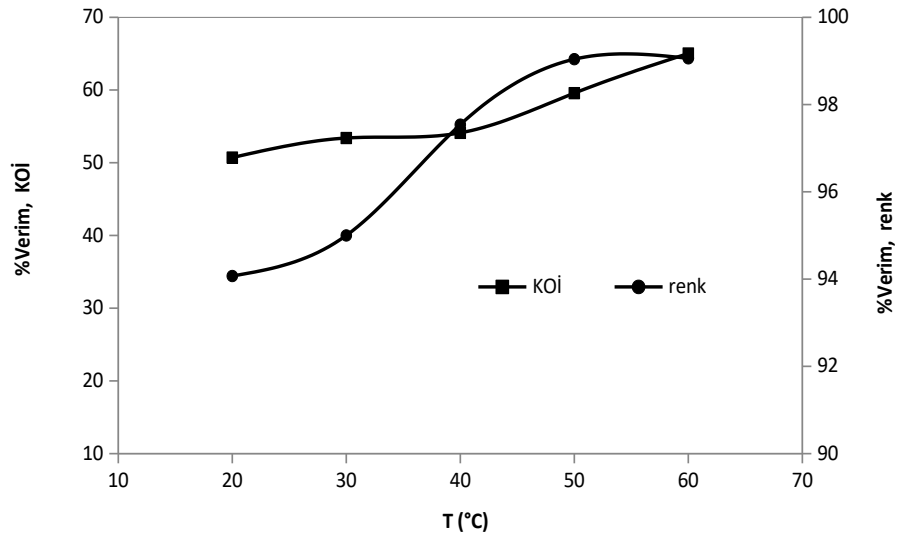


Şekil 4.19. DB71'in Fenton oksidasyonunda başlangıç boya konsantrasyonunun renk ve KOİ giderme verimine etkisi

*(H₂O₂=125 mgL⁻¹, Fe²⁺=3 mgL⁻¹, pH=3.0, T=20°C, t=20 dak.).

DB71'in Fenton oksidasyonunun renk ve KOİ giderimi çalışmalarında sıcaklığın etkisini araştırmak için 20, 30, 40, 50 ve 60°C'de denemeler yapılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda Şekil 4.20'den görüldüğü üzere sıcaklığın artmasıyla hem renk hem de KOİ giderim verimi artmıştır. 20°C'de renk giderim verimi %90,7 iken 60°C'de %

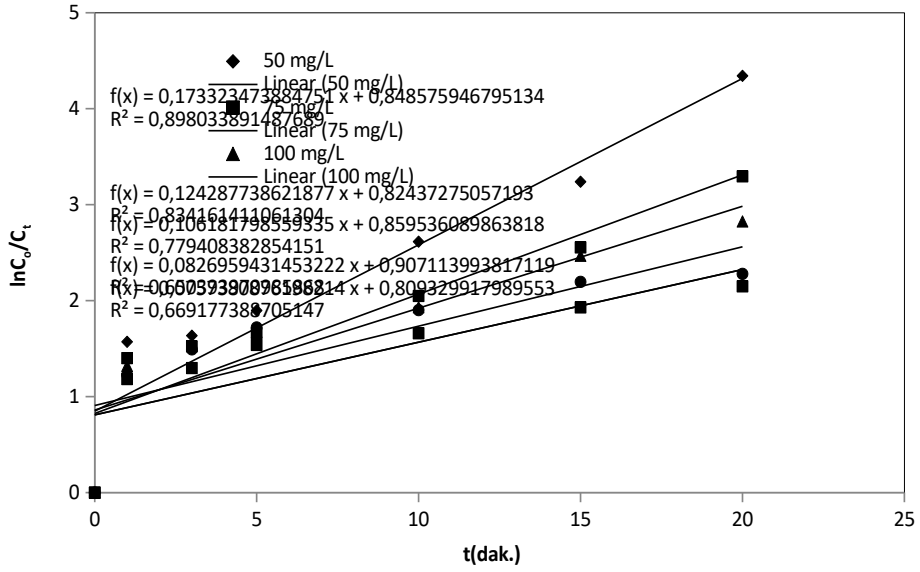
99'a, KOİ giderim verimi ise %50,7'den %65'e yükselmiştir. Bunun sebebi, yüksek sıcaklıklarda H_2O_2 ve demir arasındaki reaksiyonların artışı ile birlikte $\cdot OH$ radikal üretimi artmaktadır. $\cdot OH$ radikallerinin artması daha çok boyar madde gideriminin artmasına yol açmıştır (Hameed and Lee 2009). Sun ve arkadaşlarının (2009) Orange G azo boyasının Fenton oksidasyonu ile giderimi çalışmasında sıcaklığın $20^\circ C$ 'den $50^\circ C$ 'ye yükselmesi ile renk gideriminin %80,2'den %95,1'e yükseldiği gözlenmiştir.



Şekil 4.20. DB71'in Fenton oksidasyonunda sıcaklığın renk ve KOİ giderme verimine etkisi

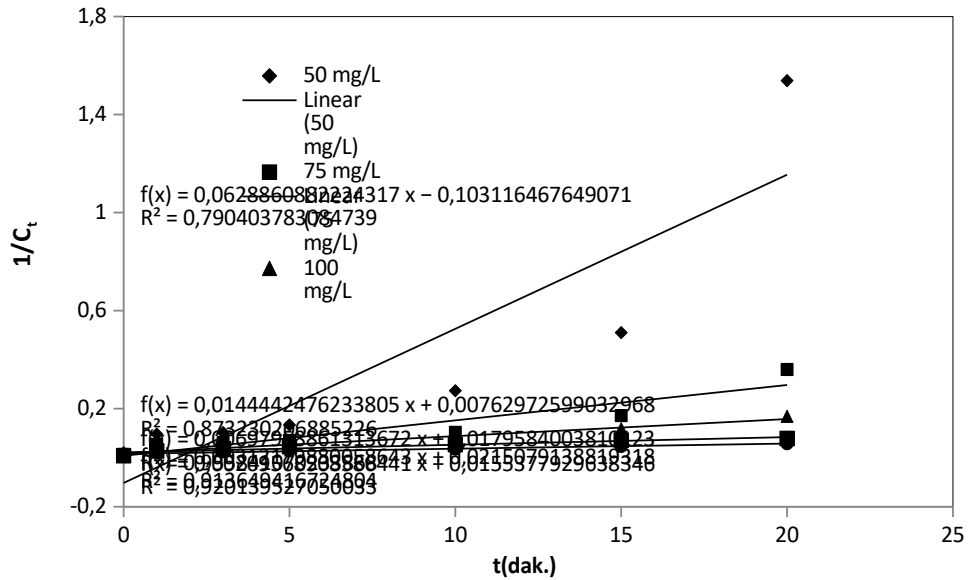
*($C_0=100 \text{ mgL}^{-1}$, $KOİ_0=139,9 \text{ mgL}^{-1}$, $H_2O_2=125 \text{ mgL}^{-1}$, $Fe^{2+}=3 \text{ mgL}^{-1}$, $pH=3.0$, $t=20 \text{ dak.}$).

DB71'in farklı konsantrasyonlarına uygulanan Fenton oksidasyon prosesinin renk giderim çalışmasına birinci ve ikinci derece reaksiyon kinetikleri ve Behnajady Kinetik Modeli (BMG) uygulanmış ve sonuçlar Şekil 4.21, 4.22 ve Çizelge 4.3'de verilmiştir. Birinci derece kinetik modelde t (zaman)'ye karşı $(\ln C_0/C_t)$ grafiğe geçirilerek eğimden birinci derece k hız sabiti hesap edilmiştir. Boyar madde konsantrasyonu 50 mgL^{-1} 'den 150 mgL^{-1} 'ye çıktığında birinci derece k hız sabiti $0,1733$ 'den $0,0757 \text{ dak}^{-1}$ 'e azalmıştır. İkinci derece kinetik hız sabiti k_1 ise sırasıyla $0,0629$ 'dan $0,021 \text{ Lmg}^{-1}\text{dak}^{-1}$ 'e azalmıştır.



Şekil 4.21. Farklı DB71 konsantrasyonlarının Fenton oksidasyonu ile renk giderimindeki birinci derece kinetik modeli.

*($\text{Fe}^{2+}=3.0 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=125 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH}=3.0$, $T=20^\circ\text{C}$).



Şekil 4.22. Farklı DB71 konsantrasyonlarının Fenton oksidasyonu ile renk giderimindeki ikinci derece kinetik modeli

*($\text{Fe}^{2+}=3.0 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=125 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH}=3.0$, $T=20^\circ\text{C}$).

BMG modelinde ise t (zaman)'ye karşı $t/(1-C_t/C_0)$ grafiği çizilerek eğimden b değeri kesim noktasından ise m değeri hesap edilmiştir. BMG modeline göre yüksek $1/m$ değeri boyar maddenin hızla giderildiğinin bir göstergesidir. Aynı şekilde $1/b$ değeri teorik maksimum boyar madde giderim kesrini verir ki bu da reaksiyon sonunda maksimum oksidasyon kapasitesi olarak ifade edilir (Behnajady *et al.* 2007). Çizelge 4.3'den görüldüğü gibi artan boyar madde konsantrasyonu ile renk giderimindeki azalmanın sonucu olarak $1/b$ değerinde azalma gözlenmiştir. Sonuç olarak BMG modelinde R^2 değerlerinin birinci ve ikinci derece kinetik modelindeki R^2 değerlerine göre daha yüksek olması bu çalışmanın BMG modeline daha iyi uyduğunu göstermektedir.

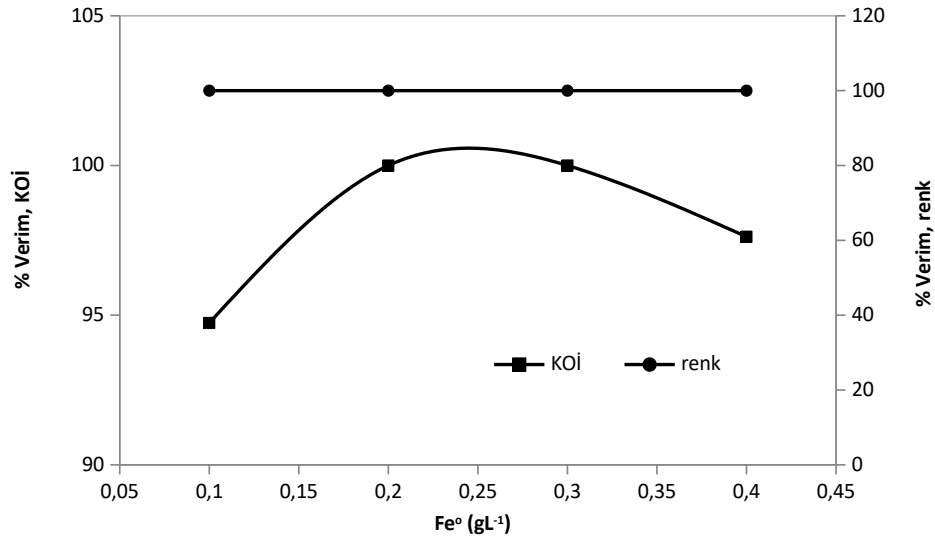
Çizelge 4.3. DB71 boyar maddesi için farklı boyar madde konsantrasyonları ile elde edilen kinetik sonuçlar.

DB71 (mgL ⁻¹)	Birinci Derece Kinetik Model		İkinci Derece Kinetik Model		BMG Kinetik Model		
	k(dak ⁻¹)	R ²	k ₁ (Lmg ⁻¹ dak ⁻¹)	R ²	1/m	1/b	R ²
50	0,1733	0,898	0,0629	0,7904	1,4782	1,0096	0,9988
75	0,1243	0,8342	0,0144	0,8732	1,2435	0,9813	0,9973
100	0,1062	0,7794	0,007	0,9558	1,3566	1,0419	0,9979
125	0,0827	0,6504	0,0031	0,9136	1,8063	0,9597	0,9995
150	0,0757	0,6692	0,0021	0,9201	1,3691	0,8985	0,9984

4.1.4. DB71'in Fe⁰ (ZVI) varlığında Fenton-benzeri oksidasyonu ile gideriminde optimum şartların belirlenmesi

Fenton-benzeri oksidasyon denemelerinde sıfır değerlikli demir kullanılmıştır (Fe⁰). Fenton-benzeri oksidasyonda optimum Fe⁰ miktarını belirlemek için sabit 50 mgL⁻¹ H₂O₂ varlığında 0,1-0,4 gL⁻¹ arasındaki değerler denenmiştir. Fe⁰ dozajı artınca giderim

verimi artmıştır. Çalışmanın sonucunda 0,2 ve 0,3 gL^{-1} 'de hem renk hem de KOİ giderim verimi %100 olarak bulunmuştur. 0,4 gL^{-1} 'de KOİ giderim veriminde Şekil 4.23'de de görüldüğü gibi düşüş gözlemlendiği için optimum Fe^0 değeri 0,2 gL^{-1} olarak seçilmiştir.

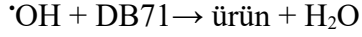


Şekil 4.23. DB71'in Fenton-benzeri oksidasyonunda Fe^0 miktarının renk ve KOİ giderme verimine etkisi

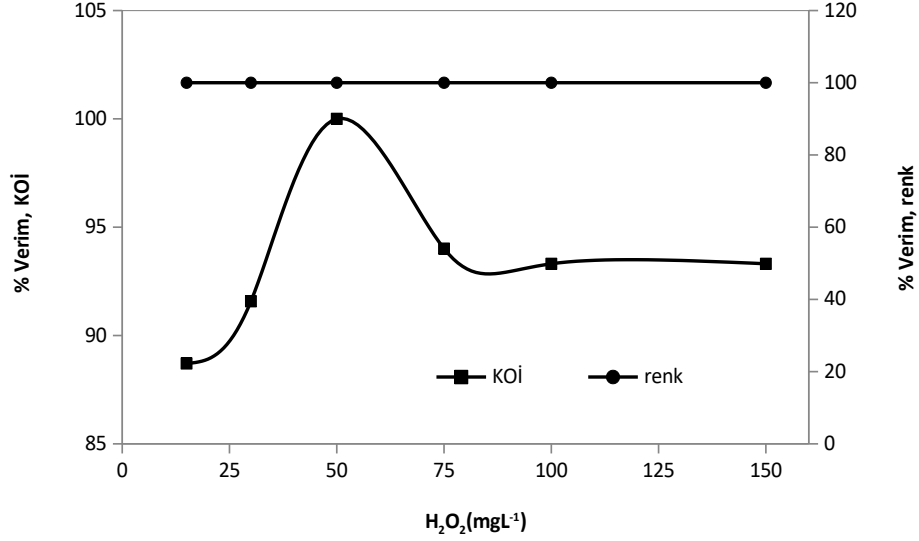
*($C_0=100 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{KOİ}_0=139,9 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=50 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH}=2,5$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=20 \text{ dak.}$).

DB71'in Fenton-benzeri oksidasyon çalışmalarından bir diğer önemli parametre olan H_2O_2 dozajını belirlemek için 15-150 mgL^{-1} aralığında değerler seçilmiştir. Seçilen değerlerin hepsinde renk giderim verimi %100 olarak bulunmuştur. KOİ gideriminde ise Şekil 4.24'den görüldüğü gibi 50 mgL^{-1} 'ye kadar olan H_2O_2 konsantrasyonlarında artış gözlenmiş ve bu değerde KOİ giderim verimi %100 olarak bulunmuştur. 50 mgL^{-1} 'nin üzerindeki H_2O_2 konsantrasyonları ile KOİ giderim verimleri azalsa bile bu değerler %90 değerinin üzerinde olduğu görülmüştür. Bu durum $\cdot\text{OH}$ radikali için DB71 boyar maddesi ile H_2O_2 'nin rekabetinden kaynaklanmaktadır (Fu *et al.* 2010).





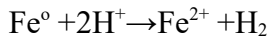
(4.13)



Şekil 4.24. DB71'in Fenton-benzeri oksidasyonunda H₂O₂ miktarının renk ve KOİ giderme verimine etkisi

*(C₀=100 mgL⁻¹, KOİ₀=139,9 mgL⁻¹, Fe⁰=0,2gL⁻¹, pH=2.5, T=20°C, t=20 dak.).

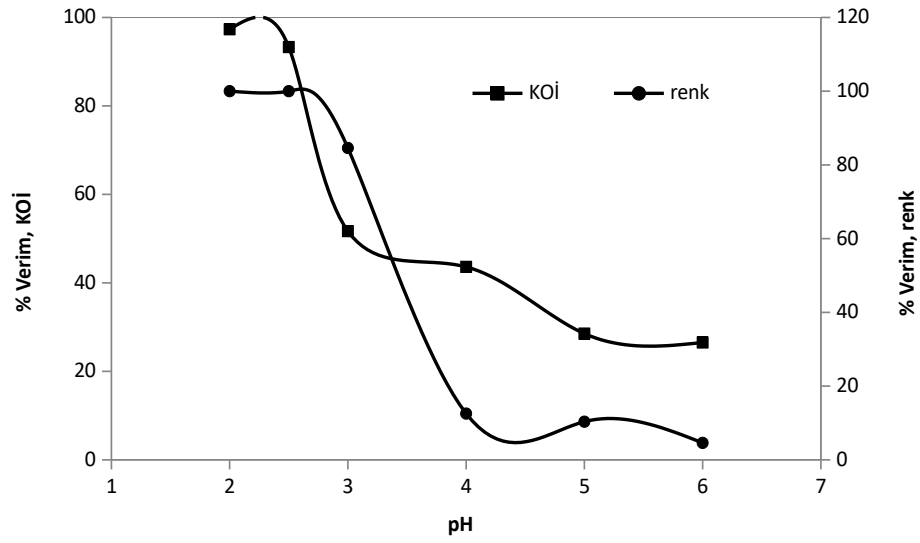
Fenton-benzeri oksidasyonda pH değeri boyar maddenin giderimini etkileyen önemli parametrelerdendir. Asidik şartlarda Fe⁰'ın yüzeyi Fe²⁺ üretir (Eşitlik 4.14). H⁺ konsantrasyonunun artması ile Fe²⁺/Fe⁰ azalır. Bu yüzden çözeltinin başlangıç pH değeri giderim verimini etkiler.



(4.14)

Başlangıç pH değeri DB71'in Fenton-benzeri oksidasyonunda başlangıç pH değerleri 2.0-6.0 arasında seçilmiştir. pH değeri arttıkça özellikle pH=2,5'ten sonra hem renk hemde KOİ giderim verimi dikkate değer bir şekilde azalmıştır (Şekil 4.25). pH 2.0 ve 2,5 'ta renk giderimi %100, KOİ ise sırasıyla %97,3 ve %93,3 olarak, pH=3.0'de ise bu verim renk için %84,5 ve KOİ için %51,6 olarak bulunmuştur. Bu azalma pH=4.0'te

daha da fazla görülmektedir. pH=2.0 çok fazla asidik olduğu ve pH=2,5 ile fazla bir giderim farkı olmadığı için optimum pH değeri 2,5 olarak seçilmiştir. Hsueh ve arkadaşlarının (2005) hem Fenton hem de Fenton-benzeri oksidasyonu çalışması ile üç farklı azo boyar maddenin renk giderimi çalışmalarında en yüksek verim pH=2.5-3.0 arasında elde etmişlerdir.

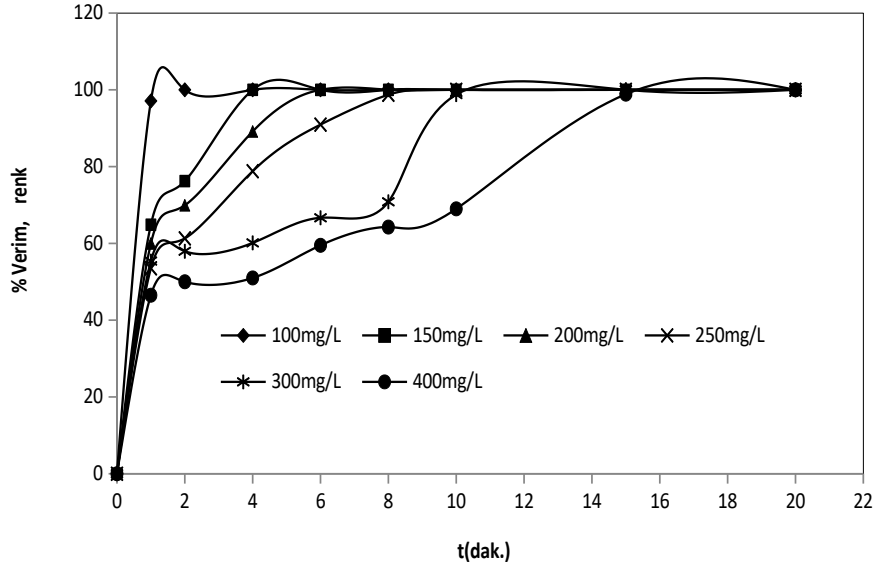


Şekil 4.25. DB71'in Fenton-benzeri oksidasyonunda pH'nın renk ve KOİ giderme verimine etkisi

*($C_0=100 \text{ mgL}^{-1}$, $KOİ_0=139,9 \text{ mgL}^{-1}$, $Fe^0=0,2 \text{ gL}^{-1}$, $H_2O_2=100 \text{ mgL}^{-1}$ $T=20^\circ\text{C}$, $t=20 \text{ dak.}$).

Pratik uygulamalarda boyar maddenin başlangıç konsantrasyonunun önceki ifadelerden de belirtildiği gibi önemli bir parametredir. Bu çalışmada da zamana karşı farklı başlangıç DB71 konsantrasyonlarının renk giderim verimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Optimum olarak kabul edilen $Fe^0=0,2 \text{ gL}^{-1}$ ve pH=2.5 değerlerinde 20°C 'de yürütülen çalışmalar sonucunda konsantrasyonunun artması ile oksidasyon süresinin arttığı görülmüştür. Renk giderim verimi 100 mgL^{-1} boyar madde konsantrasyonu için ikinci, 200 mgL^{-1} için altıncı, 400 mgL^{-1} için ise yirminci dakikada %100 olmuştur. Boyar madde konsantrasyonunun artması ile oksidasyon süresinin uzaması boya moleküllerinin artmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.26'dan DB71

boyar maddesinin yüksek konsantrasyonlarında bile çok iyi renk giderimi elde edildiği görülmektedir.

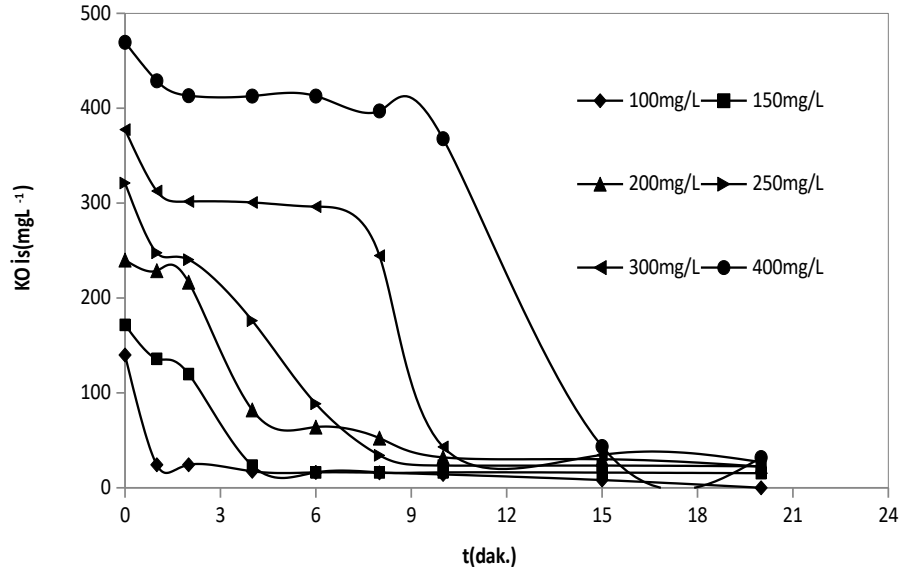


Şekil 4.26. DB71'in Fenton-benzeri oksidasyonunda başlangıç konsantrasyonunun renk giderim verimine etkisi

*($Fe^0=0,2 \text{ gL}^{-1}$, $H_2O_2=50 \text{ mgL}^{-1}$, $pH=2.5$, $T=20^\circ C$, $t=20 \text{ dak.}$).

Fakat rengin tamamen giderilmesi boyanın tamamen giderildiği anlamına gelmez. Bu nedenle KOİ giderimine de bakmak gerekir. Aynı şartlarda bakılan KOİ değerlerinde ise konsantrasyon arttıkça ortamda kalan KOİ miktarı artmıştır (Şekil 4.27). KOİ miktarı artmış olmasına rağmen 100 mgL^{-1} boyar madde için yirminci dakikada %100 diğer konsantrasyonlarda ise en düşük KOİ giderim verimi %90 olarak bulunmuştur. Sonuç olarak DB71 boyar maddesinin Fenton-benzeri oksidasyon yöntemi ile arıtılmasında çok iyi renk ve KOİ giderimi elde edilmiştir. Bu durum DB71 boyar maddesinin sulu ortamdan gideriminde Fenton-benzeri (Fe^0 ile) oksidasyonun etkin bir metod olduğunu göstermektedir.

DB71'in artırılması için yapılan Fenton ve Fenton-benzeri oksidasyon çalışmalarında sadece oksidasyon gözlenmiştir. Bu şekilde hiç çökelek oluşmadan %100 verim elde edilmiştir.



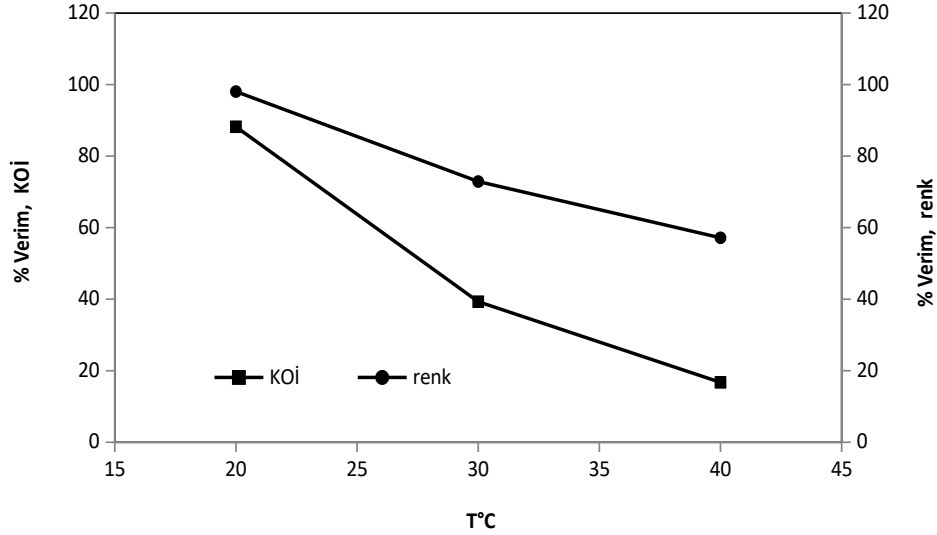
Şekil 4.27. DB71'in Fenton-benzeri oksidasyonunda başlangıç konsantrasyonunun KOİ giderim verimine etkisi

*($Fe^0=0,2 \text{ gL}^{-1}$, $H_2O_2=50 \text{ mgL}^{-1}$, $pH=2,5$, $T=20^\circ C$, $t=20 \text{ dak.}$).

($KOI_{100}=139,9$; $KOI_{150}=175,6$; $KOI_{200}=240,0$; $KOI_{250}=321,1$; $KOI_{300}=377,4 \text{ mgL}^{-1}$; $KOI_{400}=469,4 \text{ mgL}^{-1}$)

DB71'in Fenton-benzeri oksidasyonunda sıcaklığın renk ve KOİ giderimine olan etkisini araştırmak için 500 mgL^{-1} boya konsantrasyonunda üç farklı sıcaklık (20 , 30 ve $40^\circ C$) denemesi yapılmıştır. Şekil 4.28'den de görüldüğü gibi en iyi renk ve KOİ giderimi sırasıyla %98 ve %88 olarak $20^\circ C$ 'de sağlanmıştır. Sıcaklık arttıkça hem renk hem de KOİ giderim verimi düşmüştür. Bunun sebebi, daha yüksek sıcaklıklarda ara reaksiyonların mevcudiyetinden dolayı Fenton reaksiyonlarının oluşmamasından kaynaklanabilir. Bu da boya molekülleri ve $\cdot OH$ radikalleri arası etkileşimin

yavaşlamasına sebep olur. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda H_2O_2 bozunmasından dolayı da giderim verimi düşmektedir (Kavitha and Palanivelu 2005; Wang 2008).



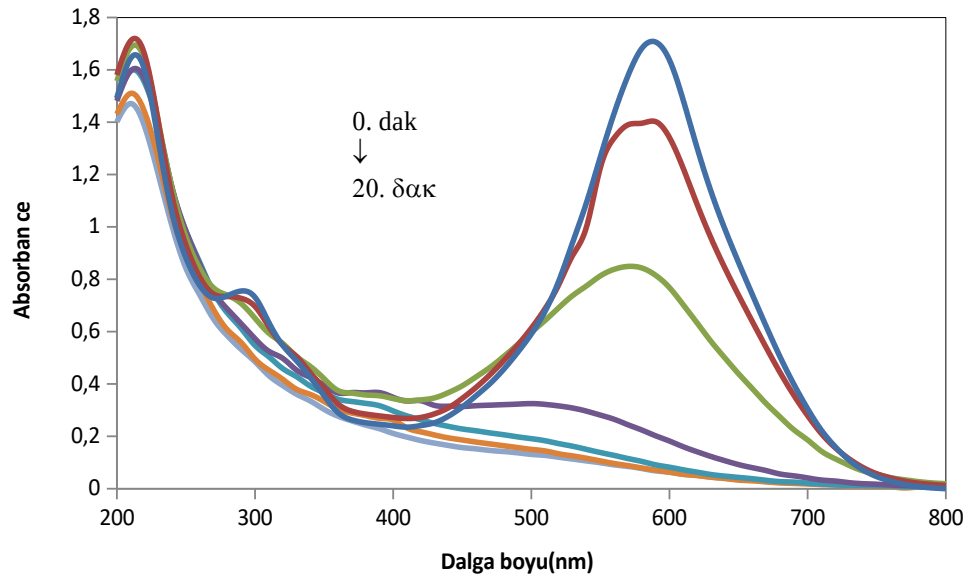
Şekil 4.28. DB71'in Fenton-benzeri oksidasyonunda sıcaklığın renk ve KOİ giderim verimine etkisi

($C_0=500 \text{ mgL}^{-1}$, $KOİ_0= 593,2 \text{ mgL}^{-1}$, $Fe^0=0,2 \text{ gL}^{-1}$, $H_2O_2=50 \text{ mgL}^{-1}$, $pH=2.5$, $t=20 \text{ dak.}$).

DB71'in Fenton-benzeri oksidasyonunda elde edilen absorbans değerleri 200-800 nm arasında değerlendirilmiştir. $pH=3.5$ ve 20°C 'de Fe^0 varlığında Fenton-benzeri oksidasyon prosesi ile farklı zamanlar için renk giderimi ile elde edilen absorbans azalmaları Şekil 4.29'da verilmiştir. Bu çalışma sonucunda ultraviyole bölgede 210 nm ve 290 nm olmak üzere iki ayrı pik ve görünür bölgede bulunan ve DB71'in renk analizlerinin yapıldığı maksimum pik 587 nm olarak bulunmuştur. Ultraviyole bölgedeki absorbans pikleri DB71'in naftalin ve benzen halkalarından kaynaklanmaktadır. 210 ve 290 nm'deki pikler DB71 molekülündeki naftalin ve benzen halkalarının $\pi-\pi^*$ değişimlerine katkıda bulunur. Görülür bölgedeki pik, azo boyalarında bulunan azo bağlantılarını içeren kromofordan kaynaklanmaktadır. Görülür bölgede elde edilen 587 nm'deki pik DB71 molekülü için $-N=N-$ grubu ile ilişkili olan $n-\pi^*$ bağının absorpsiyonuna bağlıdır (Saien and Soleymani 2007; Tunc vd 2012). Görülür

bölgedeki 587 nm'deki absorbansın Fenton-benzeri prosesle hızlı şekilde azaldığı ve 20 dakikadan sonra görülmediği Şekil 4.29'dan görülmektedir. Bu durum, Fe° varlığında heterojen Fenton proseslerinde $\cdot OH$ radikallerinin oluşması, $-N=N-$ bağlarının açılması ile açıklanabilir.

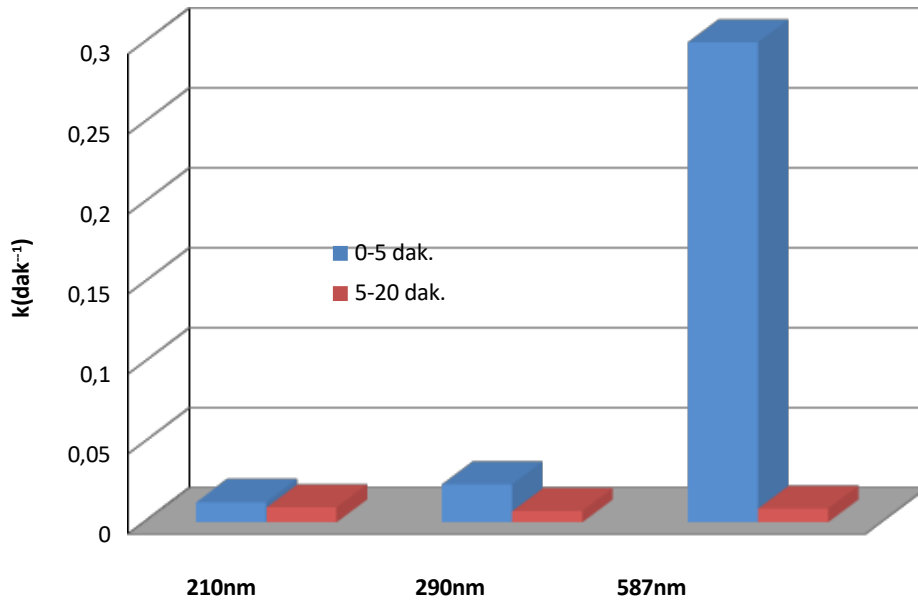
200-400 nm arasındaki absorbans değerleri heterojen Fenton prosesi ile DB71'in parçalanmasından sonra bazı etkileşimlerin var olduğu anlamına gelir. Ultraviyole bölgedeki DB71'in molekülünün pikleri 20 dakikada daha yavaş bir azalma seyri göstermiştir. Bu durum $n-\pi^*$ değişimlerinin absorpsiyon enerji değerlerinin $\pi-\pi^*$ değişimlerinin absorpsiyon enerjilerinden daha az olduğu için boya moleküllerindeki azo gruplarının ilk olarak $\cdot OH$ radikalleri ile etkileşime girdiğini ve $-N=N-$ bağlarının açıldığını gösterir. Bu durum DB71 molekülündeki azo bağlantılarının naftalin ve benzen halkalarından daha fazla bozunduğu anlamına gelir. Benzer sonuçlar Fenton (Tunc vd 2012) ve UV/TiO₂ (Saien and Soleymani 2007) ileri oksidasyon prosesleri ile DB71'in oksidasyonunda, ve nano boyuttaki Fe° kullanılarak Fenton oksidasyonu ile azo boya olan Orange 2'nin (Moon *et al.* 2011) ultraviyole ve görünür bölgedeki absorbans azalması için elde edilmiştir.



Şekil 4.29. DB71 boyar maddesinin Fenton-benzeri oksidasyonunda zamana bağlı absorbans azalması

*($C_0=30 \text{ mgL}^{-1}$, $Fe^0=0,1 \text{ gL}^{-1}$, $H_2O_2=50 \text{ mgL}^{-1}$, $pH=3.5$, $T=20^\circ C$, $t=20 \text{ dak.}$).

Ayrıca ultraviyole ve görünür bölge için 0-5 dakika ve 5-20 dakika arasındaki k hız sabitleri hesaplandı. Şekil 4.30'dan görüldüğü gibi ilk 5 dakika içerisindeki görünür bölgedeki renk giderim hızı ultraviyole bölgedeki aromatiklerin gideriminden daha yüksektir. 210 ve 290 nm'de elde edilen hız sabitleri sırası ile $0,0125 \text{ dak}^{-1}$ ve $0,0234 \text{ dak}^{-1}$ 'dir. Görünür bölgedeki 587 nm'deki hız sabiti değeri $0,2999 \text{ dak}^{-1}$ 'dir. Bu sonuçlar renk gideriminin ilk dakikalarda çok hızlı olduğunu göstermektedir. 5-20 dakika arasında hem ultraviyole hem de görünür bölgedeki hız sabitleri her bir periyot için ilk 5 dakikadan daha azdır.

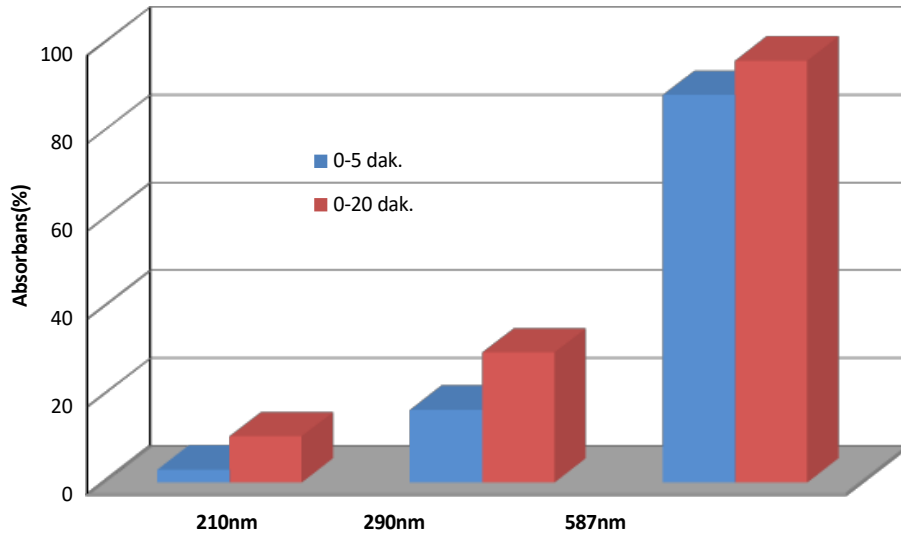


Şekil 4.30. DB71 boyar maddesinin Fenton-benzeri oksidasyonunda farklı pik ve zamanlarda elde edilen hız sabiti değerleri

*($C_0=30 \text{ mgL}^{-1}$, $Fe^0=0,1 \text{ gL}^{-1}$, $H_2O_2=50 \text{ mgL}^{-1}$, $pH=3.5$, $T=20^\circ C$, $t=20 \text{ dak.}$).

Şekil 4.31'de 0-5 dakika ve 0-20 dakika için absorban azalma verimleri verilmiştir. İlk 5 dakika için 210 nm, 290 nm ve 587 nm'deki absorban azalma verimleri sırası ile %2,9, %16,6 ve %88,2 olarak bulunmuştur. 20 dakika sonunda hem ultraviyole hem de

görünür bölgede absorban azalma verimi daha yavaş şekilde artmıştır. Ultraviyole bölgedek 210 ve 290 nm'deki absorban azalma verimi sırası ile %10,5 ve %29,5 olarak bulunurken görünür bölgede 587 nm'de %96 olarak bulunmuştur. Bu çalışmaya göre, Fe^o-Fenton-benzeri prosesinin deneysel şartlarda DB71 azo boyasının renk giderimi için çok etkili olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.31. DB71 boyar maddesinin Fenton-benzeri oksidasyonunda farklı pik ve zamanlarda elde edilen absorban verimleri

($C_o=30 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{Fe}^o=0,1 \text{ gL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=50 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH}=3.5$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=20 \text{ dak.}$).

BMG kinetik modeli, renk giderim prosesinden elde edilen deneysel sonuçlara uygulanmıştır. DB71 boyar maddesi için elde edilen parametreler Çizelge 4.5'de verilmiştir. DB71 boyar maddesinin Fenton-benzeri oksidasyon ile renk giderim sonuçlarına uygulanan Eşitlik (3.11) ile elde edilen korelasyon katsayıları (R^2) oldukça yüksek bulunmuştur. Bu sonuçlar 0,9164-1,00 arasında değişmektedir. Eşitlik (3.11)'e göre t 'ye karşı $t/(1-C/C_o)$ grafiği çizilerek grafiğin eğiminden b değeri kesim noktasından ise m değeri hesap edilerek sonuçlar Çizelge 4.4'de verilmiştir. $1/m$ değeri ne kadar yüksek olursa DB71 boyasının parçalanma oranı o kadar yüksek olmaktadır. t uzun ve sonsuza yaklaştığı zaman (Eşitlik 3.14) $1/b$ değeri, reaksiyonun sonunda

Fenton-benzeri oksidasyon prosesinin maksimum oksidasyon kapasitesine eşit olan DB71 giderimi maksimumdur. BMG kinetik model, DB71 azo boyasının renk giderimi kinetiğini tanımlamak için başarıyla uygulanmıştır.

Çizelge 4.4. Farklı başlangıç DB71 konsantrasyonlarında Fenton-benzeri oksidasyon çalışmalarında BMG kinetik model parametreleri ve korelasyon katsayıları (R^2) ($Fe^0=0.2 \text{ gL}^{-1}$, $H_2O_2=50 \text{ mgL}^{-1}$, $pH=2.5$, $T=20^\circ\text{C}$).

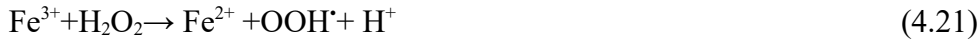
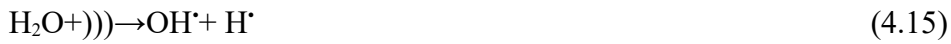
$C_0(\text{mg/L})$	$m \text{ (dak)}$	$1/m \text{ (dak}^{-1}\text{)}$	$1/b$	R^2
100	0.0096	104.1666	1,0070	1
150	0.3599	2.7785	1,0266	0,9989
200	0.5880	1.7007	1,0456	0,9985
250	1.0396	0.9619	1,0715	0,9976
300	2.4997	0.4000	1,1336	0,9477
400	3.5764	0.2796	1,1462	0,9164

4.2. Ultrases Çalışmaları

Çalışmanın bu kısmında DB71 boyar maddesinin ultrasonik oksidasyonla arıtılabilirliği araştırılmıştır. Bunun için ortama Fe^0 , ZnO , Cu^0 , TiO_2 , Aktif karbon ve Tersiyer butil alkol (t-butanol) gibi katalizörler ilave edilerek ultrasesin etkinliği artırılmıştır.

4.2.1. DB71'in farklı dalga genliğinde (amplitude) ultrasonik parçalanmasına Fe⁰ (ZVI)'in etkisi

Ultrasonla, sudaki organik bileşiklerin mineralizasyonu tek başına yeterli olmadığı için parçalanma hızını artırabilecek madde ilavesi, mineralizasyon reaksiyonları için giderek yaygınlaşmaktadır. Böyle ilaveler $\cdot\text{OH}$ radikal oluşumunu artırır. Bu çalışmada da ultrasonun etkisini artırmak amacıyla 20 kHz'lik ultrason cihazı kullanılarak Fe⁰ ilavesi ile DB71 boya maddesinin renk giderimi sağlanmış aynı zamanda farklı ultrasonik dalga genliklerinin etkisi araştırılmıştır. Bu bağlamda Fe⁰'in ultrasonik ayrışması sonucu aşağıdaki reaksiyonların meydana geldiği bilinmektedir (Güyer and Ince 2011).

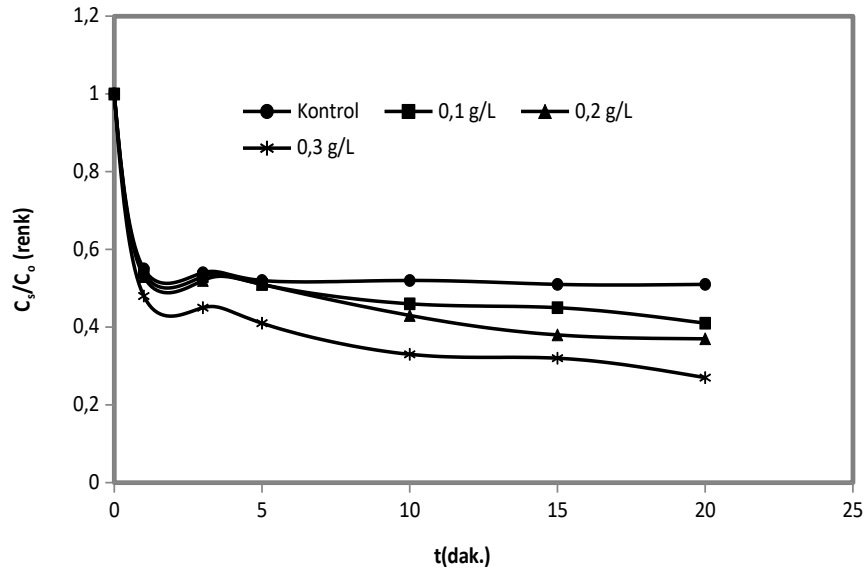


Ultrasonik prosesinde optimum düzeyde H₂O₂ üretimi (Eşitlik 4.17) avantaj olarak kabul edilir ve ayrıca H₂O₂ ilavesine gerek kalmaz. Bu şekilde kombine bir sono-Fenton veya sono-Fenton benzeri prosesi gerçekleştirilmiş olur (Madhavan *et al.* 2010).

DB71'in ultrasonik parçalanması üzerine Fe⁰'in etkisini incelemek için Fe⁰'in varlığında ve yokluğunda önceden havalandırılmış 50 mgL⁻¹ DB71 çözeltisi pH=2.5 değerinde 20°C'de 20 dakika 20 kHz ultrasonik ile ışınlanmaya tabi tutulmuştur. Şekil 4.32'de DB71'in %30 dalga genliğindeki (amplitude) ultrasonik parçalanması, Şekil 4.33'de DB71'in %60 dalga genliğindeki ultrasonik parçalanması ve Şekil 4.34'de de DB71'in %90 dalga genliğindeki ultrasonik parçalanması üzerine Fe⁰'in etkisi incelenmiştir.

Şekil 4.32-34'den görüldüğü gibi boyanın sadece %30, 60 ve 90 dalga genliğinde ultrasonik parçalanması oldukça yavaştır ancak ortama ilave edilen Fe^0 ile giderim verimleri yükselmiştir. Şekil 4.32'deki %30'luk dalga genliğinde 0,1, 0,2 ve 0,3 gL^{-1} Fe^0 dozlarında 20 dakikanın sonundaki DB71'in giderme verimleri sırasıyla %58,5, 62,9 ve 72 olarak bulunmuştur. Bunun sebebi, yüksek dozda Fe^0 daha fazla Fe^{2+} üretilmesine sebep olmuştur. Bu durum daha fazla OH^{\cdot} üretilerek daha fazla boyanın giderilmesi anlamına gelmektedir. Bu nedenle sonokimyasal prosesler çeşitli oksidantlar tarafından desteklenmektedir (Zhang *et al.* 2009).

Zhou ve arkadaşlarının (2009) yayınladıkları bir çalışmada US/Fenton-benzeri sistemle RB5 boyar maddesinin ilk 5 dakika içerisinde hızlı bir şekilde renk gideriminin sağlandığını ve 2,5 dakika içerisinde %86,6 giderim elde ettiklerini belirtmişlerdir.

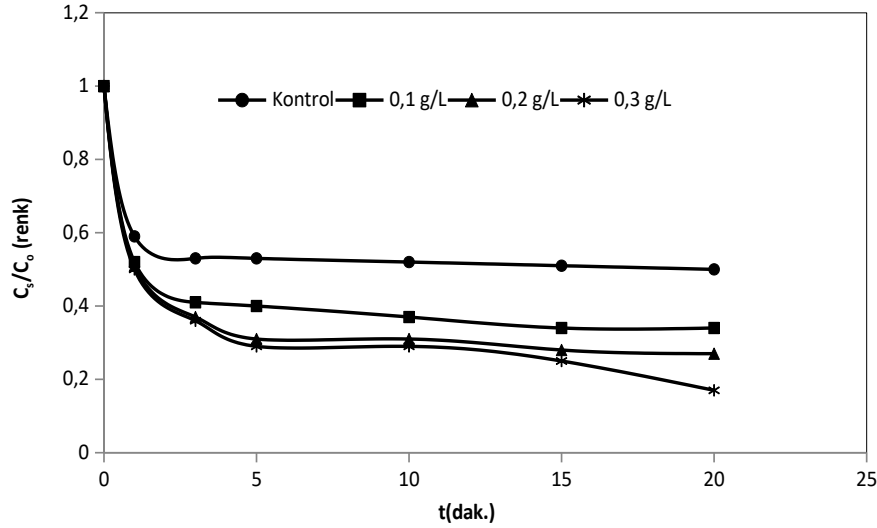


Şekil 4.32. DB71'in ultrasonik parçalanmasına Fe^0 'ın etkisi

*($C_0=50 mgL^{-1}$, pH=2,5, amplitude=%30, T=20°C, t=20dak.).

DB71'in %60 dalga genliğindeki renk giderimi Şekil 4.33'den görüldüğü gibi %30'a göre daha yüksektir. Aynı zamanda bu giderim yine Fe^0 dozajı arttıkça artmıştır.

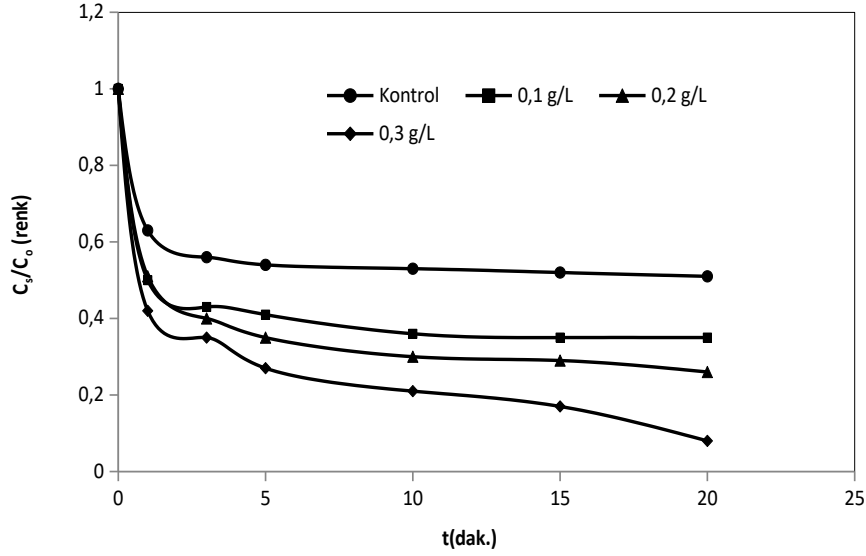
Reaksiyon süresi sonunda 0,1, 0,2 ve 0,3 gL⁻¹ Fe^o dozlarındaki renk giderim verimleri ise sırasıyla %65,7, 72,2 ve 82,9 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.33. DB71'in ultrasonik parçalanmasına Fe^o'ın etkisi

*(C₀=50 mgL⁻¹, pH=2,5, amplitude=%60, T=20°C, t=20dak.).

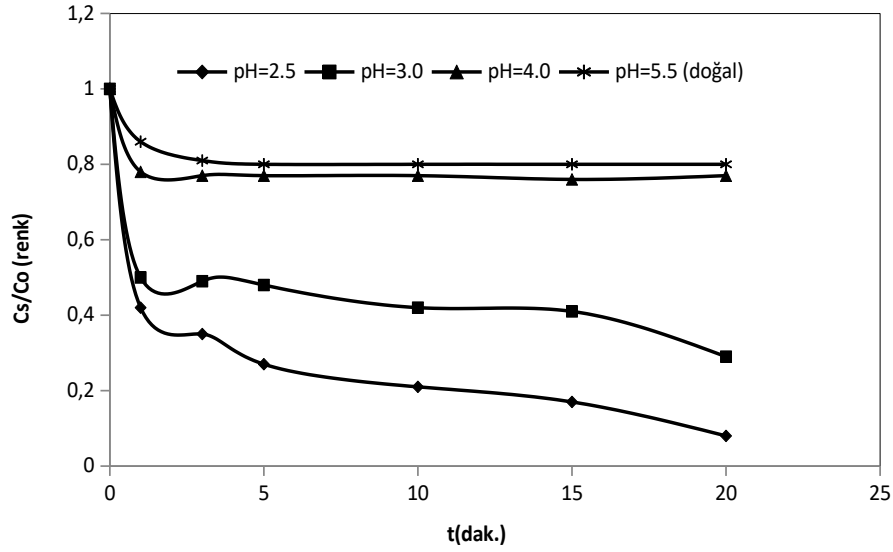
DB71'in en yüksek renk giderim verimi %90 dalga genliğinde elde edilmiştir. Sadece US ile %48,7 olan verim 0,1, 0,2 ve 0,3 gL⁻¹ Fe^o ilavesi ile sırasıyla %64,7, 73 ve 91,2'ye yükselmiştir. Bu sonuçlardan görüldüğü üzere ortama ilave edilen Fe^o ve yüksek dalga genliği, ultrasonik reaksiyonların etkisini hızlandırarak boyanın parçalanabilirliğini artırmaktadır. En iyi renk ve TOK giderimi 20 kHz ultrasonik frekans, 0,3 gL⁻¹ Fe^o ve %90 dalga genliğindeki ultrasonik ışına ile elde edilmiştir. Daha yüksek frekanslarda kavitasyon oluşumu zayıflamakla birlikte ultrasonik güçteki artış (%90) ile kavitasyon oluşumu arttığı için hem homojen hem de heterojen reaksiyonların etkisi artmaktadır. Sonuç olarak boyalı atıksuların US/Fenton-benzeri sistemle arıtılması oldukça gelişmiş ve etkin bir yöntem olduğu ispat edilmiştir.



Şekil 4.34. DB71'in ultrasonik parçalanmasına Fe⁰'ın etkisi

*(C₀=50 mgL⁻¹, pH=2.5, amplitude=%90, T=20°C, t=20 dak.).

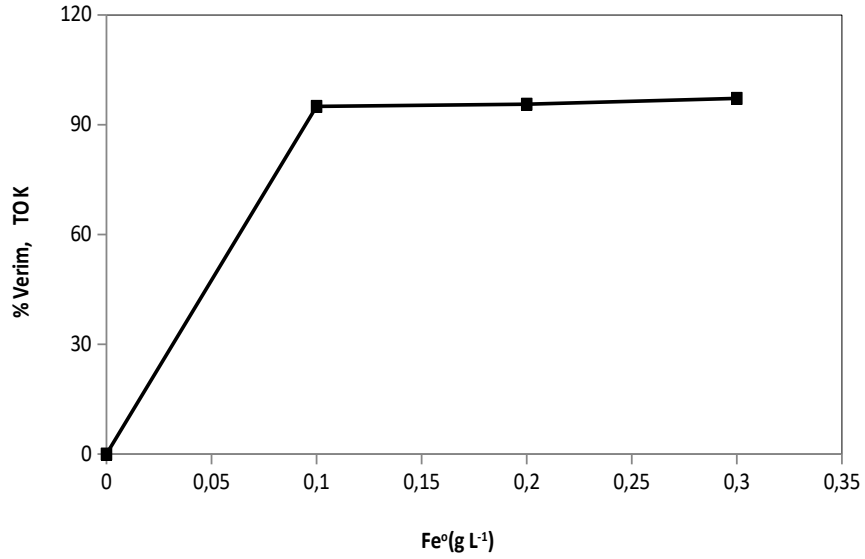
Ultras ses ile DB71 boya maddesinin renk giderimi çalışmasına pH'nın etkisi Şekil 4.35'de verilmiştir. Boyanın doğal pH'sında renk giderim verimi %19,5 iken pH=2.5'da bu verim %91,2 olarak bulunmuştur. Şekilden de görüldüğü üzere düşük pH'larda renk giderim verimi daha yüksektir. Bunun sebebi Fe⁰ iyonları asidik ortamlarda kolay bir şekilde çözünmez bu durum daha fazla Fe²⁺ iyonlarının oluşmasına neden olur. Bu şekilde oluşan Fe²⁺ iyonları, ultras ses sonucu oluşan H₂O₂ ile reaksiyona girerek daha fazla OH[•] oluşmasına yol açarlar. Oluşan OH[•] radikalleri de daha fazla boyanın parçalanmasına neden olur. Kombine edilmiş ultras ses ve Fenton prosesi ile yapılan bir çalışmada boyar madde giderimi için en yüksek verim pH 2.0'de elde edilmiştir (Zhang *et al.* 2009).



Şekil 4.35. DB71'in ultrasonik parçalanmasına pH'nın etkisi

*($C_0=50 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{Fe}^0=0,3 \text{ gL}^{-1}$, amplitude=%90, $T=20^\circ\text{C}$, $t=20 \text{ dak.}$).

Boyar madde giderimi, hem boyar madde hem de onun ara ürünlerinin mineralizasyonunu içeren parçalanma prosesinin bütünüdür. Tüm prosesin gerçekleştiğinin en belirgin göstergesi TOK'daki değişimdir (Vajnhandl and Le Marechall 2007). Bu nedenle, optimum şartların elde edildiği ultrases çalışmasında farklı Fe^0 dozlarının TOK'a olan etkisi Şekil 4.36'da verilmiştir. $0,1 \text{ gL}^{-1}$ ve $0,2 \text{ gL}^{-1}$ Fe^0 dozlarında TOK giderim verimi sırasıyla %91,2 ve %92,3 olurken en yüksek verim, yine renk gideriminin en yüksek olduğu $\text{Fe}^0=0,3 \text{ gL}^{-1}$ de %97,2 olarak gözlenmiştir

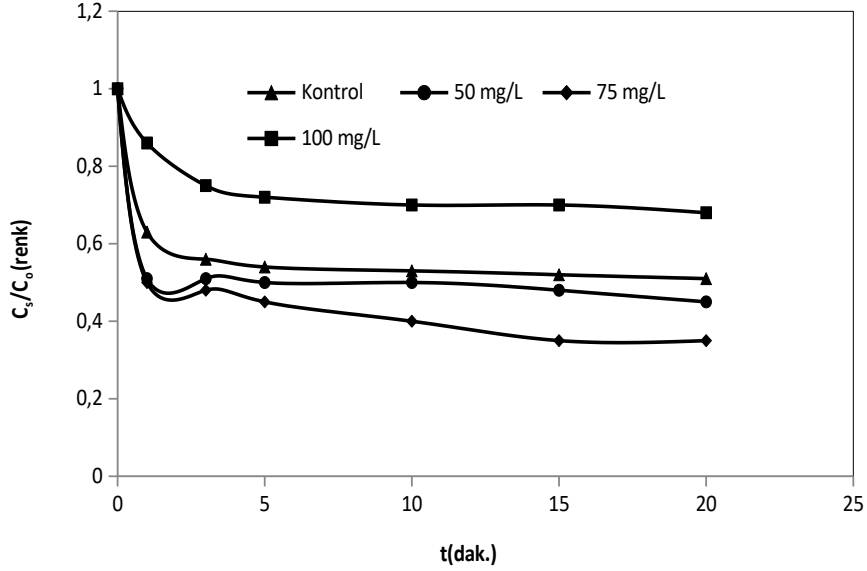


Şekil 4.36. DB71'in farklı Fe⁰ değerlerindeki ultrasonik parçalanmanın TOK'a olan etkisi

*(C₀=50 mgL⁻¹, pH=2.5, amplitude=%90, TOK₀=135,6 mgL⁻¹, T=20°C, t=20 dak.).

Oksidasyon çalışmalarında önemli parametrelerden biri olan H₂O₂'nin, ultrasesle oksidasyon çalışmasına olan etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucu artan H₂O₂ konsantrasyonu boyar maddenin renk giderimini artırmıştır. Çünkü yüksek H₂O₂ oranı, boyanın parçalanmasına sebep olan OH[•] oluşumunu sağlar. Ancak belli bir değerden sonra boyar maddenin giderim oranı düşer. Çünkü H₂O₂'nin fazlası OH[•] yakalayarak istenmeyen radikaller oluşturarak oksidasyon hızını düşürmektedir (Eşitlik 4.24, 4.25) (Muthukumari *et al.* 2009; Merouani *et al.* 2010). Şekil 4.37'den görüldüğü üzere 50, 75 ve 100 mgL⁻¹ H₂O₂ konsantrasyonlarında renk giderim verimleri sırasıyla %54, 64,1 ve 33,8 olarak bulunmuştur. 100 mgL⁻¹ H₂O₂ konsantrasyonunda reaksiyon süresi olan 20 dakika sonunda çözültide kalan DB71 miktarı sadece ultrases yani H₂O₂ yokluğunda yapılan kontrol çalışmasında çözültide kalan DB71 miktarından oldukça fazladır. Bu yüzden İOP uygulamalarında optimum H₂O₂ miktarını belirlemek çok önemlidir.





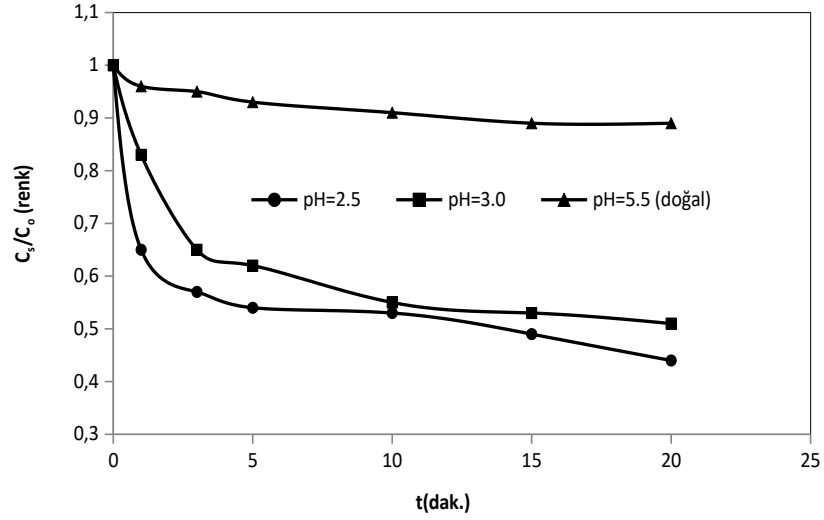
Şekil 4.37. DB71'in ultrasonik parçalanmasına H_2O_2 'nin etkisi

* ($C_0=50 \text{ mgL}^{-1}$, $pH=2.5$, $amplitude=\%90$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=20 \text{ dak.}$).

Sonuç olarak genellikle düşük ultrasonik frekanslarda yetersiz radikaller üretilir ve ultrasesin tek başına etkisi yetersiz kalmaktadır. Fakat artan ultrasonik güç ve ilave oksidantlar ile US prosesinin etkisi artmaktadır. Bu bölümde de artan ultrasonik güç ve ilave edilen oksidantlarla ultrasesin etkinliğinin arttığı gösterilmiştir.

4.2.2 DB71'in ultrasonik parçalanmasına Cu^0 (ZVC)'in etkisi

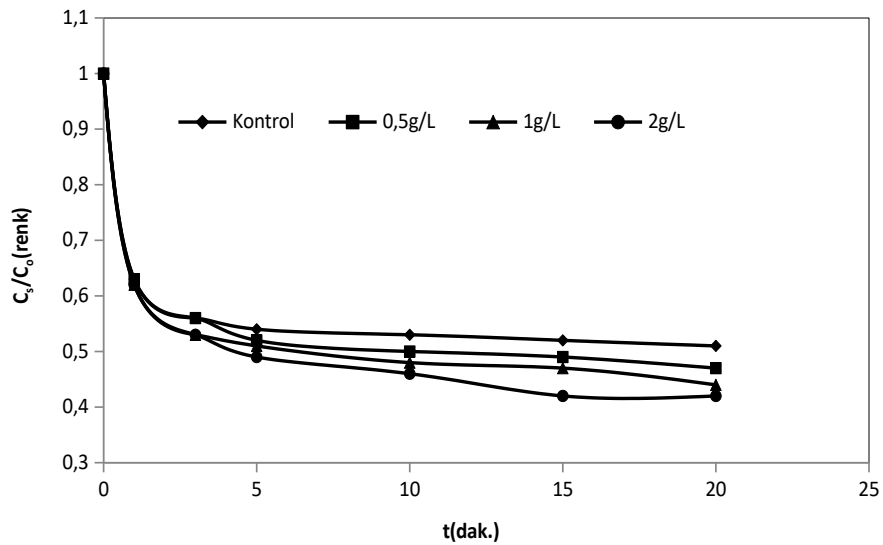
Boyar maddenin sonokimyasal olarak parçalanmalarında Cu^0 kullanımı Fe^{0} 'a göre çok daha yenidir. Ultrases ile DB71 boya maddesinin renk giderim çalışmasında çok etkili parametrelerden olan pH denemeleri yapılmıştır. Yapılan denemeler sonucunda Cu^0 'ın etkisi asidik pH'larda daha fazla gözlenmiş ve bu durum Şekil 4.38'de verilmiştir. Yapılan çalışmada pH 2.5'da verim %55,8 iken pH 3.0'de %48,5, doğal pH sı olan pH 5.5'da ise %10 gibi bir değerle neredeyse hiç giderim elde edilememiştir. Bu yüzden çalışmalar pH 2.5'da yapılmıştır.



Şekil 4.38. DB71'in ultrasonik parçalanmasına pH'nın etkisi

*($C_0=50 \text{ mgL}^{-1}$, $Cu^0=1 \text{ gL}^{-1}$, amplitude=%90, $T=20^\circ\text{C}$, $t=20 \text{ dak.}$).

Ultrases ile DB71 boyar maddesinin renk giderimi çalışmalarında Cu^0 'ın zamana karşı etkisi Şekil 4.39'da verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı gibi artan Cu^0 konsantrasyonu ile 20 dakikanın sonunda renk gideriminde artış gözlenmiştir. Bu giderimde $1 \text{ gL}^{-1} Cu^0$ ile giderim verimi %55,8 iken 2 gL^{-1} 'de sadece %58 olmuştur. Bu yüzden optimum Cu^0 değeri 1 gL^{-1} olarak alınmıştır.



Şekil 4.39. DB71'in ultrasonik parçalanmasına Cu⁰'ın etkisi

*(C₀=50 mgL⁻¹, pH=2.5, amplitude=%90, T=20°C, t=20 dak.).

Asidik pH'da ultrases sonucu Cu⁰ ile meydana gelen reaksiyonlar aşağıda ifade edilmiştir.

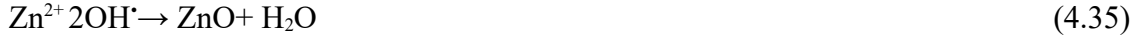


Yukarıdaki reaksiyonlara rağmen Cu⁰ ile yapılan ultrases çalışmasında giderimin yetersiz olmasının sebebi, asidik pH'larda boyaların protonlaşması ve katyonik bakır türleri aynı zamanda pozitif olan metal yüzeyini itmesi ve bakırın düşük indirgeme potansiyelinden kaynaklanmaktadır. Renk giderimine Cu⁰'ın katkısı sadece yüzey reaksiyonlarından kaynaklanmakta bununla birlikte metal yüzeyine boyaların göçünü engelleyen yük bariyerinden dolayı nispeten yetersiz olmaktadır (Eren and İnce 2010).

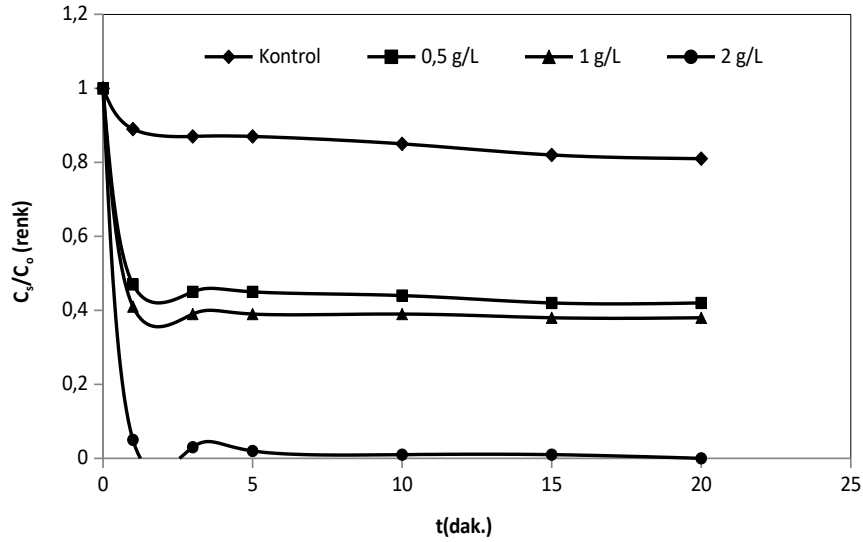
4.2.3. DB71'in ultrasonik parçalanmasına ZnO'nun etkisi

Ultrasesin etkisini artıran diğer bir madde ise ZnO'dur. Ultrasese olan etkisi oldukça yüksektir. Ultrases çalışmalarında en yüksek verim ZnO ile sağlanmıştır. ZnO'nun ultrases sonucu oluşturduğu reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (Gao *et al.* 2006; Barzegar *et al.* 2009; Jia *et al.* 2010).





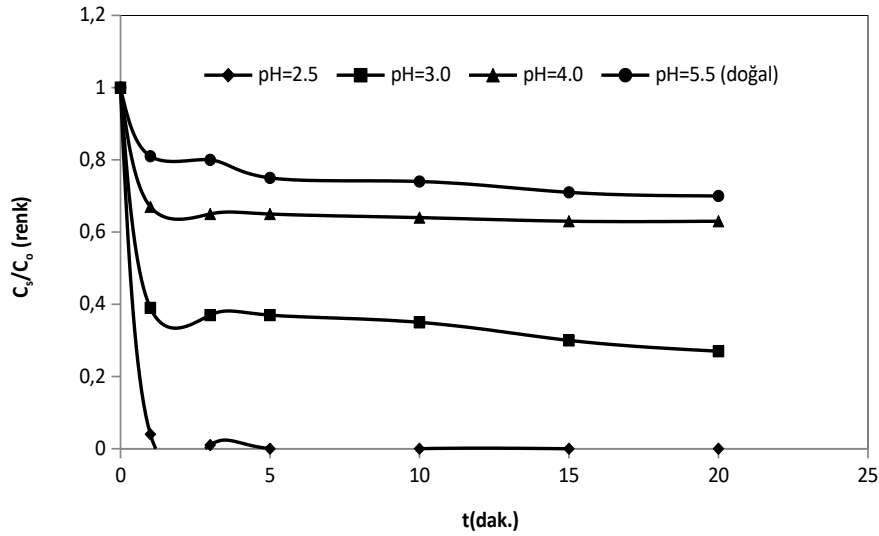
Ortama ilave edilen katalizörler birer çekirdek görevi görerek kavitasyonun oluşmasına yardımcı olurlar. Ancak sesin dağılmasında da bir bariyer gibi hareket ederek sisteme dağıtılan enerji etkinliğini azaltırlar. Bu nedenle optimum katalizör dozunu belirlemek önemlidir (Eren 2009). Ultrases üzerine ZnO'nun etkisi Şekil 4.40'da verilmiştir. DB71'in renk giderim oranı ZnO dozajının artmasıyla artmıştır. DB71'in 200 mgL⁻¹ konsantrasyonunda, 0,5, 1 ve 2 gL⁻¹lik ZnO miktarlarında renk giderim verimleri sırasıyla %57,9, 61 ve 99 olarak bulunmuştur. Bunun sebebi ise boyar madde ve reaksiyon etkileşimlerinden ortaya çıkan [•]OH radikallerinin oranının ZnO ilavesi ile artmasıdır. 200 mgL⁻¹ DB71 konsantrasyonunda giderim veriminin %99 olduğu 2 gL⁻¹ ZnO değeri optimum değer olarak seçilmiştir.



Şekil 4.40. DB71'in ultrasonik parçalanmasına ZnO'nun etkisi

*(C₀=200 mgL⁻¹, pH=2.5, amplitude=%90, T=20°C, t=20 dak.).

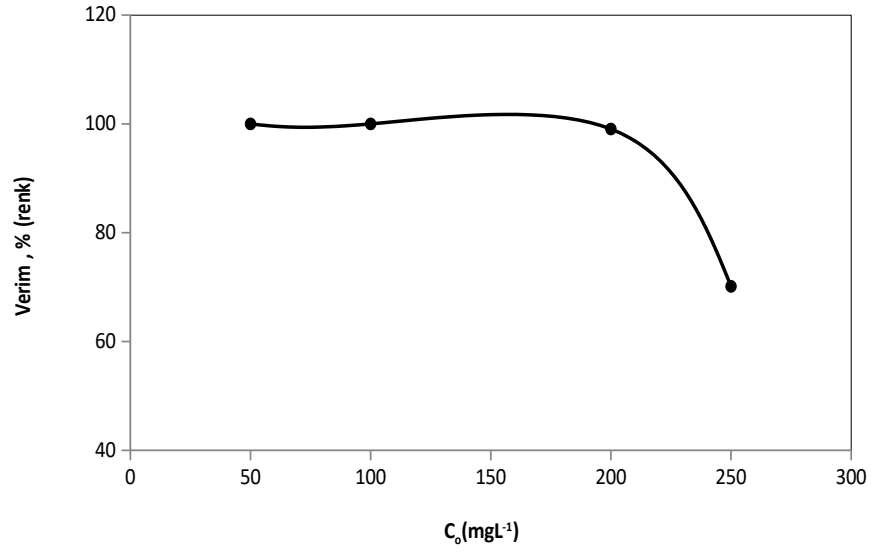
ZnO varlığındaki ultrases çalışmasında en önemli parametrelerden biri olan pH'nın etkisini belirlemek için yapılan çalışma Şekil 4.41'de verilmiştir. Yine en yüksek giderim şekilden de görüldüğü gibi düşük pH'da gerçekleşmiştir. 50 mgL⁻¹ boya konsantrasyonunda pH'nın 5.5, 4.0, 3.0 ve 2.5 olduğu şartlarda 20 dakikanın sonunda renk giderim verimleri sırasıyla %29, 36,7, 72,3 ve 100 olarak hesaplanmış ve optimum pH 2.5 olarak seçilmiştir.



Şekil 4.41. DB71'in ultrasonik parçalanmasına pH değerinin etkisi

*(C₀=50 mgL⁻¹, ZnO=2 gL⁻¹, amplitude=%90, T=20°C, t=20dak.).

ZnO'in ultrases üzerine etkisi çok iyi olduğu için yüksek konsantrasyonlarda bile çok iyi verim elde edilmiştir. Optimum pH ve ZnO değerlerinde 50, 100, 200 ve 250 mgL⁻¹ DB71 konsantrasyonlarında renk giderim verimleri sırasıyla %100, 100, 99 ve 70 olarak hesaplanmıştır ve Şekil 4.42'de gösterilmiştir.

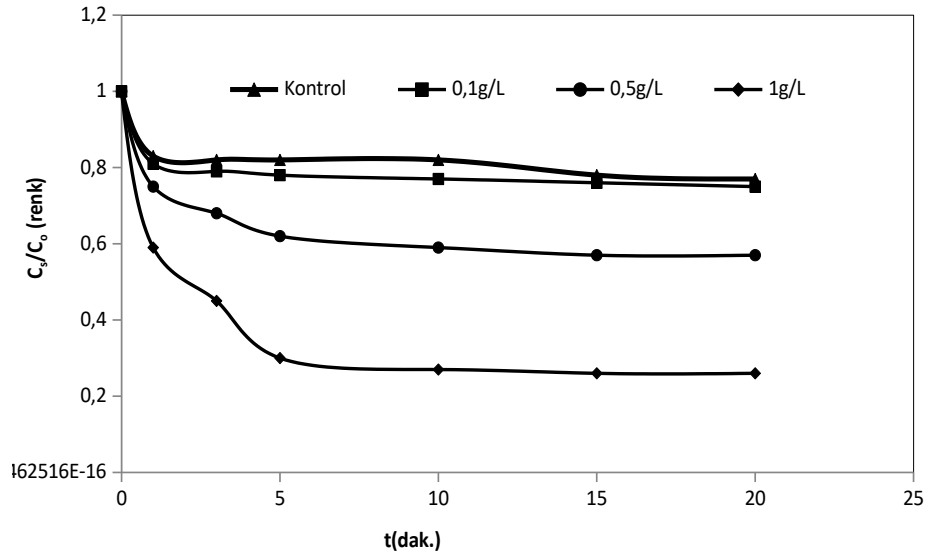


Şekil 4.42. DB71'in ultrasonik parçalanmasına başlangıç boyar madde konsantrasyonlarının etkisi

*(pH=2.5, ZnO=2 gL⁻¹, amplitude=%90, T=20°C, t=20 dak.).

4.2.4. DB71'in ultrasonik parçalanmasına TiO₂'nin etkisi

Ultrasesin etkisini artırmak amacıyla yarı iletken olan TiO₂ kullanımı oldukça yaygın ve etkisi fazladır. DB71'in ultrasonik parçalanması üzerine TiO₂'nin etkisini belirlemek için 0,1, 0,5 ve 1 gL⁻¹ dozlarında denemeler yapılmış ve Şekil 4.43'den görüldüğü gibi artan TiO₂ miktarıyla renk giderimi artmıştır. Tek başına DB71'in ultrasonik parçalanmasında %22,7'lik bir giderim verimi elde edilirken ortama 0,1, 0,5 ve 1 gL⁻¹ TiO₂ ilavesi ile verimler sırasıyla %24, 42,4 ve 73,8'e yükselmiştir. Bunu sonucunda optimum TiO₂ değeri 1 gL⁻¹ olarak seçilmiştir.

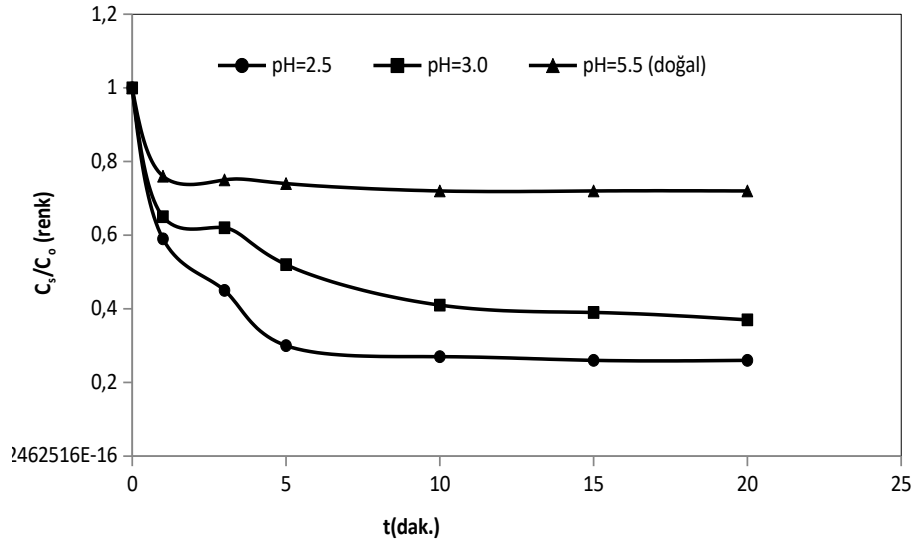


Şekil 4.43. DB71'in ultrasonik parçalanmasına TiO₂'nin etkisi

*(C₀=100 mgL⁻¹, pH=2.5, amplitude=%90, T=20°C, t=20 dak.).

Ultrases üzerine TiO₂'nin etkisi belirlemek için incelenen diğer bir parametre ortamın pH değeridir. pH kompleks bir parametredir çünkü Eşitlik 4.39 ve 4.40'da gösterildiği gibi yüzeyinin iyonlaşması ile ilgilidir. Genellikle boyaların oksidasyonu asidik şartlarda daha etkilidir (Kaur and Singh 2007). Çalışmamızda farklı pH denemeleri yapılmıştır. Buna göre, pH 2.5, 3.0 ve 5.5 değerleri sonucu, renk giderim verimleri sırasıyla %73,8, 62,1 ve 27,5'e düşmüştür. Optimum pH 2.5 olarak seçilmiştir (Şekil 4.44).

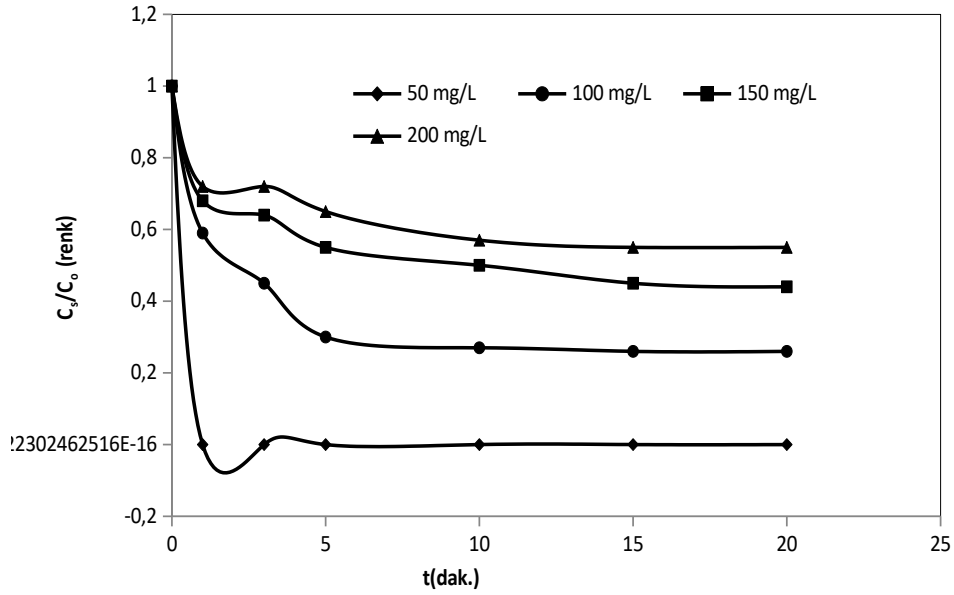




Şekil 4.44. DB71'in ultrasonik parçalanmasına pH değerinin etkisi

*(C₀=100 mgL⁻¹, TiO₂=1g⁻¹, amplitude=%90, T=20°C, t=20 dak.).

DB71 boyar maddesinin ultrases ile gideriminde TiO₂'nin etkisini incelemek üzere 50, 100, 150 ve 200 mgL⁻¹ olarak dört farklı konsantrasyon seçilmiştir. Seçilen bu konsantrasyonlardaki renk giderim verimleri sırasıyla %100, 73,8, 55,9 ve 44,2 olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.45). Konsantrasyon arttıkça renk giderim verimleri düşmesine rağmen giderilen boyar madde miktarı artmıştır. Bunun sebebi de daha önceden de belirttiğimiz gibi boyar madde ile katalizör etkileşiminin artmasından kaynaklanmaktadır.

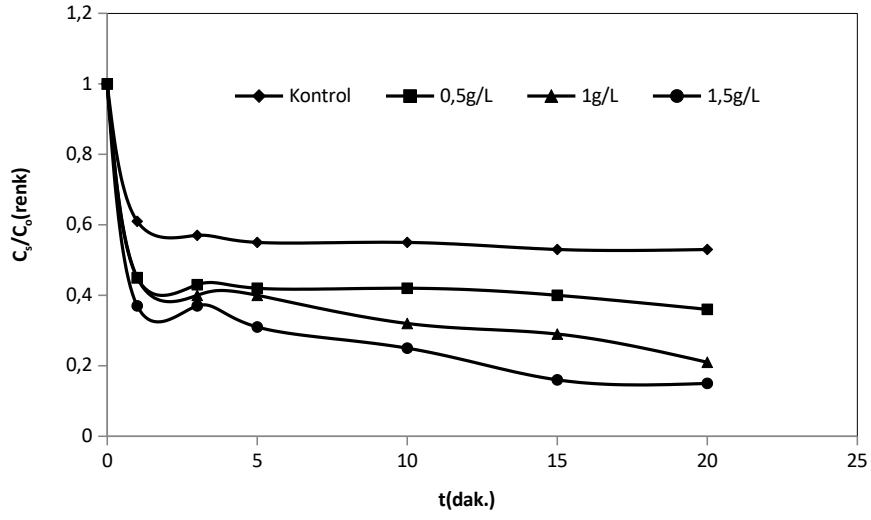


Şekil 4.45. DB71'in ultrasonik parçalanmasına boyar madde konsantrasyonunun etkisi

*(pH=2,5, $TiO_2=1gL^{-1}$, amplitude=%90, T=20°C, t=20 dak.).

4.2.5. DB71'in ultrasonik parçalanmasına aktif karbonun etkisi

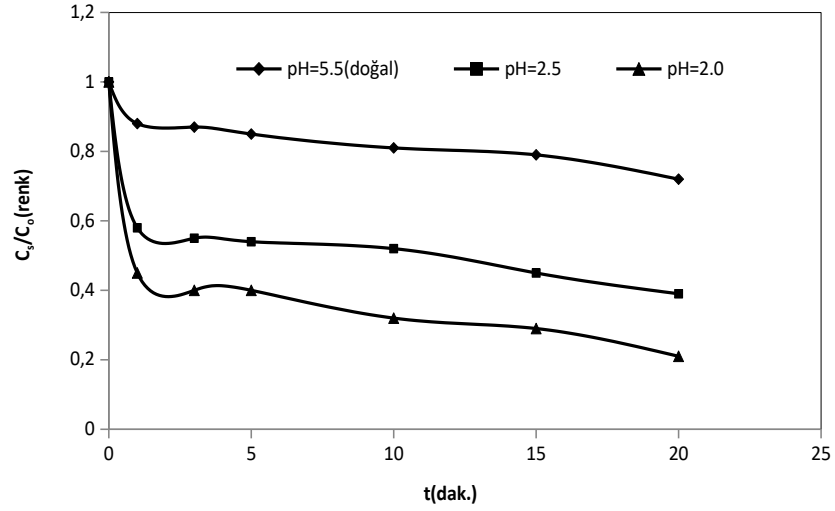
Ultrasesin etkisini artırmak için kullandığımız aktif karbonun optimum değerini belirlemek için 0,5, 1 ve 1,5 gL^{-1} dozajlarındaki denemelerin sonucu Şekil 4.46'da gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi artan aktif karbon miktarı ile giderim yükselmiştir. 0,5, 1 ve 1,5 gL^{-1} 'lik dozajlarındaki giderim verimleri sırasıyla %63,3, 78,1 ve 85 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.46. DB71 'in ultrasonik parçalanmasına Aktif karbonun etkisi

*($C_0=100 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH}=2.0$, $\text{amplitude}=\%90$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=20 \text{ dak.}$).

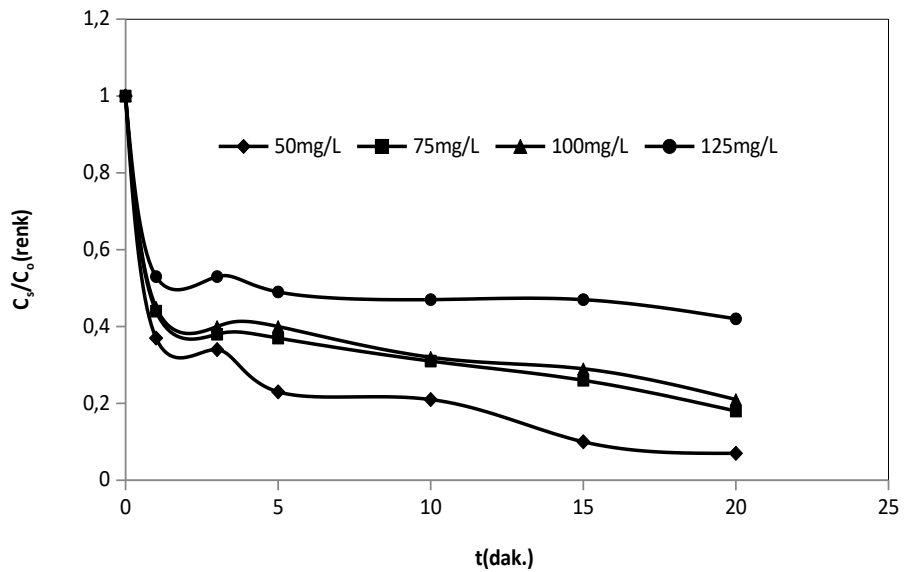
Ultrases üzerine etkili parametrelerden biri olan pH 'nın optimum değerini belirlemek için aktif karbonu optimum değeri ile yapılan ultrases çalışmasında pH 5.5 (doğal pH), 2.5 ve 2.0 değerleri denenmiş ve Şekil 4.47'de gösterilmiştir. Yapılan çalışmada giderim verimleri sırasıyla %27,4, 61 ve 78,1 olarak hesaplanmış ve optimum pH 2.0 olarak seçilmiştir. Sonuçlar göstermektedir ki DB71 boyar maddesinin renk giderimine ultrasonun etkisi asidik şartlarda daha yüksektir.



Şekil 4.47. DB71'in ultrasonik parçalanmasına pH'nın etkisi

*($C_0=100 \text{ mgL}^{-1}$, aktif karbon= 1 gL^{-1} , amplitude=%90, $T=20^\circ\text{C}$, $t=20 \text{ dak.}$).

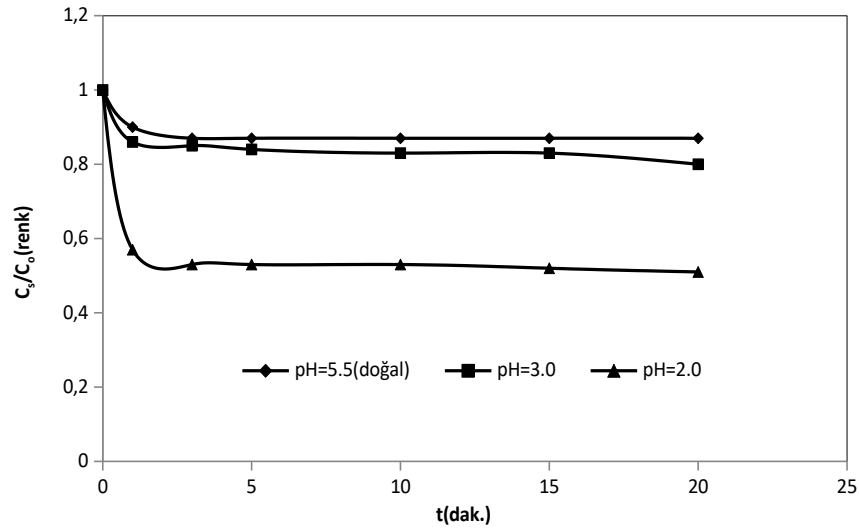
Ultrases üzerine aktif karbon etkisini boya konsantrasyonu üzerinden değerlendirdiğimizde artan konsantrasyonla verim düşmüş fakat giderilen renk miktarı artmıştır. 50, 75, 100 ve 125 mgL^{-1} boyar madde konsantrasyonlarında verim sırasıyla %92,5, 82, 78,1 ve 57,5 olarak hesaplanmıştır (Şekil.4.48).



Şekil 4.48. DB71'in ultrasonik parçalanmasına boyar madde konsantrasyonunun etkisi
*(aktif karbon=1gL⁻¹, pH=2.0, amplitude=%90, T=20°C, t=20 dak.).

4.2.6. DB71'in ultrasonik parçalanmasına tersiyer butil alkolün (t-butanol) etkisi

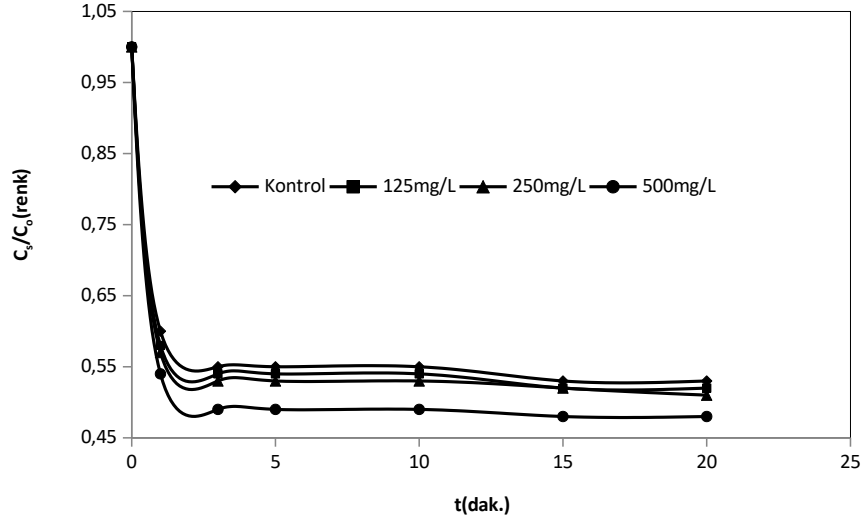
Şekil 4.49'da DB71'in butil alkol ile ultrasonik parçalanmasına pH'nın etkisi 5.5 (doğal pH), 3.0, ve 2.0 pH değerlerinde araştırılmıştır. Yapılan denemelerde yine en iyi giderim en düşük pH'da gözlenmiştir. Renk giderim verimleri sırası ile %12,8, 20 ve 48,4 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.49. DB71'in ultrasonik parçalanmasına pH'nın etkisi

*(C₀=50mgL⁻¹, butanol = 250mgL⁻¹, amplitude=%90, T=20°C, t=20 dak.).

DB71'in ultrasonik gideriminde 125, 250 ve 500 mgL⁻¹ farklı butanol konsantrasyonlarında denemeler yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.50'de verilmiştir. Yapılan denemeler sonucunda butanol konsantrasyonunun artmasıyla verim artmıştır. Elde edilen verimler sırası ile %46, 48,4 ve 51,7 olarak bulunmuştur. Bu artış, boya molekülleri ile reaksiyona giren oksitleyici maddeler sayesinde oluşan kavitasyon baloncuklarındaki pirolitik bölünmeden kaynaklanmaktadır (Merouani *et al.* 2010).



Şekil 4.50. DB71'in ultrasonik parçalanmasına butanol'un etkisi

*($C_0=50 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH}=2.0$, $\text{amplitude}=\%90$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=20 \text{ dak.}$).

4.3. Hibrit İleri Oksidasyon Prosesleri

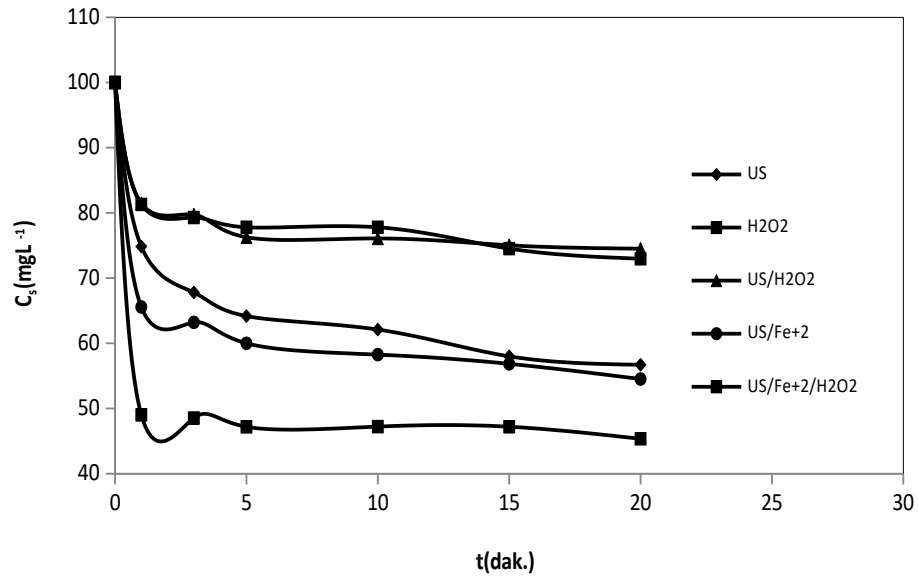
4.3.1. DB71'in homojen ve heterojen sonokatalitik oksidasyon ile arıtılabilirliğinin incelenmesi

Son yıllarda boya atıksularının arıtımında ultrases kullanımı oldukça artmıştır. İOP arasında da önemli bir yer tuttuğundan bu çalışmada Fenton prosesine ilave olarak 20 kHz ultrasonik ışına yapılarak DB71'in homojen sonokatalitik parçalanabilirliği incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.51'de verilmiştir. Bu bölümde kullanılan pH değerleri bir önceki bölümde yapılan ultrases çalışmalarında en yüksek verimlerin elde edildiği pH değerleridir. H_2O_2 , Fe^{+2} , Fe^0 , Cu^0 , TiO_2 , ZnO , t-butanol ve aktif karbon değerleri ise yine aynı bölümde bulunan optimum değerler göz önüne alınarak kullanılmıştır. Yine bu bölümde yapılan bütün US çalışmalarında %90 amplitude değeri uygulanmıştır.

DB71'in ultrasonik ışınmasına Fe^{+2} ve H_2O_2 ilavesi ile kalan boyar madde konsantrasyonları Şekil 4.50'de verilmiştir. Tek olarak uygulanan homojen ultrasonik

ışımada %43,3, US/Fe⁺² ile %45,4 verim elde edilirken US/Fe⁺²/H₂O₂ kombinasyonunda ise %54,6'lık verim elde edilmiştir. Bu da katalizörlü ultrasonik reaksiyonların daha etkili olduğunu göstermektedir.

US/Fe⁺² oksidasyonunun katalitik mekanizması aşağıdaki gibi tanımlanabilir (Dai *et al.* 2006).

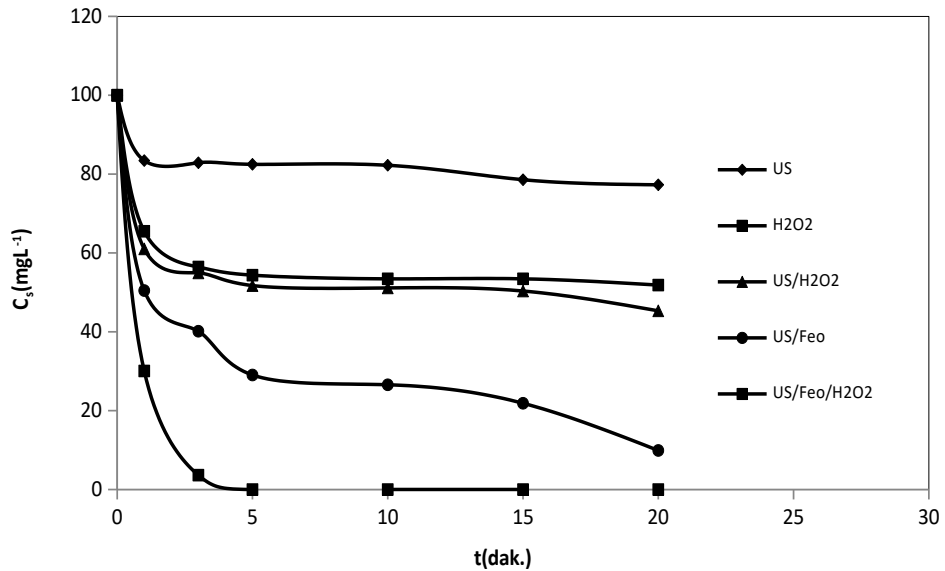


Şekil 4.51. DB71'in homojen US oksidasyonu sonucu kalan boyar madde konsantrasyonu

*(C₀=100 mgL⁻¹, Fe⁺²=3 mgL⁻¹, H₂O₂=75 mgL⁻¹, pH=3.0, T=20°C, t=20 dak, amplitude=%90).

DB71'in heterojen sonokatalitik parçalanabilirliğini araştırmak için H₂O₂ varlığında ve yokluğunda Fe⁰ ilave edilerek 20 kHz frekans şiddetindeki ultrasesin etkisi incelenmiştir. US/Fe⁰ sularındaki organik kirliliği gidermede oldukça etkili olduğu görülmüştür.

Şekil 4.52'den görüldüğü gibi renk giderim etkisi H_2O_2 tek başına olduğu zaman %48,1 iken ultrases ile beraber %54,6, Fe^0 ilavesi ile üçlü kombinasyonda bu verim %100'e yükselmiştir. US/ Fe^0 'da ise renk giderim verimi %90,1'dir. Genellikle düşük ultrasonik frekans ile yetersiz radikaller üretilir. Bu yüzden sonokimyasal proseste H_2O_2 gibi oksidantlar kullanılır. H_2O_2 serbest radikal kaynağı olmasına rağmen katalizör olmadığı durumlarda H_2O_2 'nin yüksek çözünürlüğü ve düşük buharlaşması kavitasyon baloncukları içerisinde yetersiz miktarda H_2O_2 'ye sebep olur. Buna ilaveten reaksiyondan ($H_2O_2 + \cdot OH \rightarrow H_2O + HO_2\cdot$) da görüldüğü gibi H_2O_2 , üretilen serbest radikallerin giderilmesine neden olur. H_2O_2 'nin düşük ultrasonik giderim oranından dolayı, heterojen Fe^0 katalizörü içeren Fenton-benzeri proses ile H_2O_2 'nin parçalanması hızlanır ve $\cdot OH$ radikallerinin oluşumu artar. Ayrıca US/ Fe^0 oksidasyonu ile sonikasyona maruz kalan demir yüzeyinin aşındığı görülmüştür. Bu sonuçlar göstermektedir ki; US/ Fe^0 sisteminde etkinin hızlanması; Fe^0 ile $\cdot OH$ radikallerinin teşvik edilmesiyle korozyona uğramış demirden üretilen Fe^{+2} 'nin kataliz etkisi artmıştır. Bu yüzden Fe^0 'ın mevcudiyeti renk giderim oranını önemli ölçüde artırmıştır (Dai *et al.* 2006; Zhang *et al.* 2009).

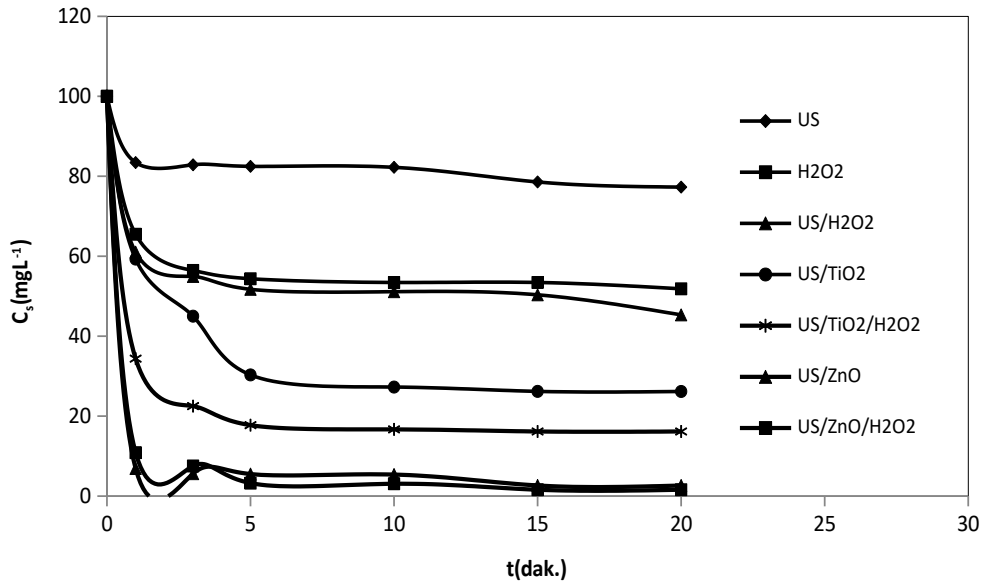


Şekil 4.52. DB71'in heterojen US oksidasyonu sonucu kalan boyar madde konsantrasyonu

*($C_0=100 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{Fe}^{0}=0,2 \text{ gL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=75 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH}=2,5$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=20 \text{ dak.}$).

DB71 boyar maddesinin sonokatalitik parçalanabilirliğini incelemek 20 kHz ultrasonik ışınlama ile yine H_2O_2 varlığında ve yokluğunda TiO_2 ve ZnO katalizleri ilave edilerek boyar maddenin absorbans azalmaları karşılaştırılarak incelenmiştir (Şekil 4.53).

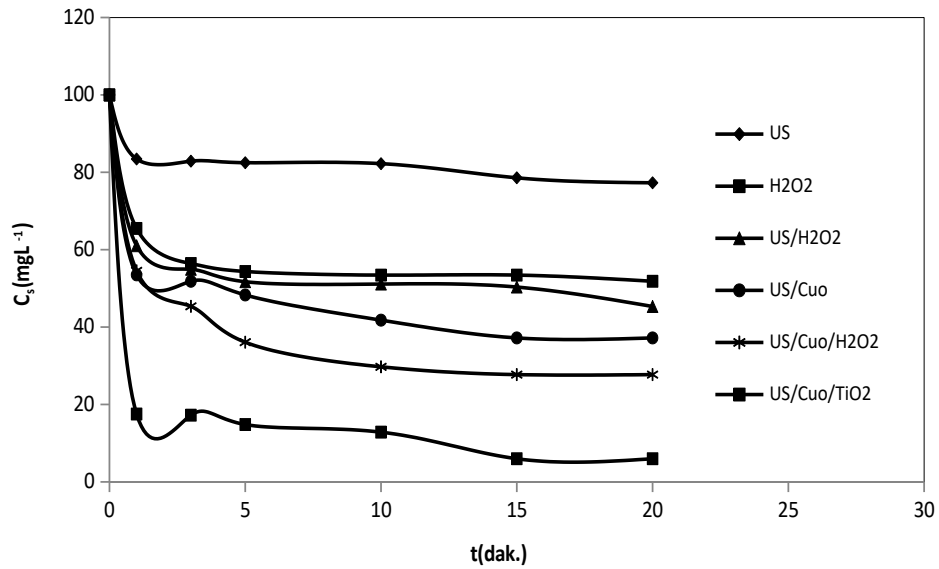
Şekil 4.53’den de görüldüğü gibi ZnO katalizi TiO_2 katalizinden daha etkilidir. US/ZnO ve US/TiO_2 ’in renk giderim verimleri sırasıyla %97,3 ve %73,8 olarak bulunmuştur. Oksidasyon verimliliğini artırmak için ortama ilave edilen H_2O_2 ile verim %98,4 ve %83,8’e yükselmiştir. Renk giderme veriminin artması, ortama ilave edilen H_2O_2 ile $\cdot\text{OH}$ radikallerinin üretiminin artmasından kaynaklanmaktadır (Muthukumari *et al.* 2009). Ayrıca ZnO ’nun US ’e olan etkisi TiO_2 ’den daha yüksek olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.53. DB71’in heterojen US oksidasyonu sonucu kalan boyar madde konsantrasyonu

*($C_0=100 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{TiO}_2=1 \text{ gL}^{-1}$, $\text{ZnO}=1 \text{ gL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=75 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH}=2,5$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=20 \text{ dak.}$).

DB71 boyar maddesinin sonokatalitik parçalanabilirliğini incelemek 20 kHz ultrasonik ışınlama ile H_2O_2 varlığında ve yokluğunda Cu^0 ilave edilerek boyar maddenin absorbans azalmaları karşılaştırılarak incelenmiştir (Şekil 4.54). Ayrıca bu katalize TiO_2 de ilave edilerek etkinliği araştırılmıştır. Şekil 4.54'den de Cu^0 ilavesi ile kalan boyar madde konsantrasyonlarında azalma gözlenmiş bu azalma H_2O_2 ilavesi ile daha da düşmüştür. US/ Cu^0 / TiO_2 kombinasyonun da ise daha etkin bir giderim gözlenmiştir. Bu değerlerdeki verimler sırasıyla %62,8, 72,2 ve 94 (US/ Cu^0 , US/ Cu^0 / H_2O_2 ve US/ Cu^0 / TiO_2) olarak hesaplanmıştır.

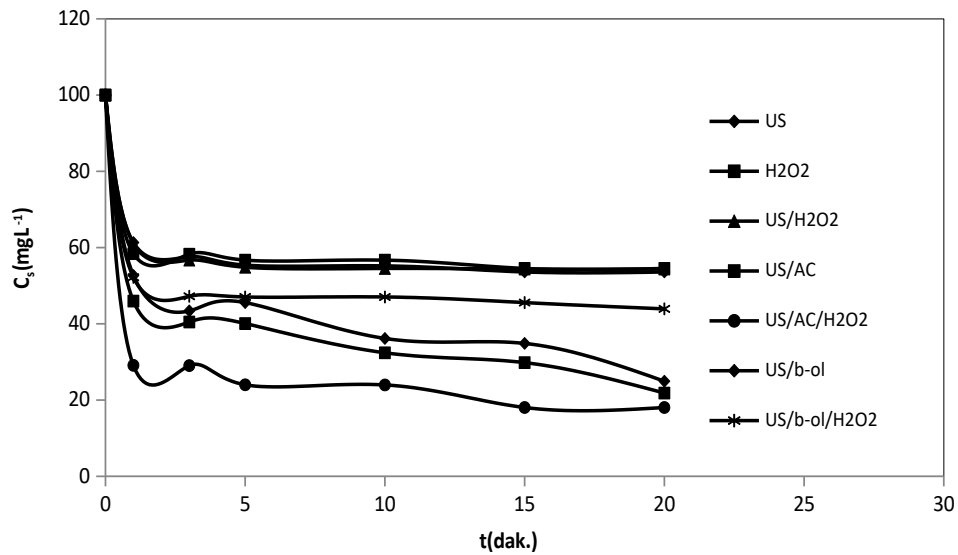


Şekil 4.54. DB71'in heterojen US oksidasyonu sonucu kalan boyar madde konsantrasyonu

*($C_0=100 \text{ mgL}^{-1}$, $Cu^0=1 \text{ gL}^{-1}$, $TiO_2=1 \text{ gL}^{-1}$, $H_2O_2=75 \text{ mgL}^{-1}$, $pH=2.5$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=20 \text{ dak.}$).

DB71 boyar maddesinin sonokatalitik parçalanabilirliğini incelemek için 20 kHz ultrasonik ışınlama ile H_2O_2 varlığında ve yokluğunda aktif karbon (AC) ve t-butanol (b-ol) ilave edilerek kalan boyar madde miktarları karşılaştırılarak incelenmiştir Şekil 4.55'den görüldüğü gibi tek başına US, H_2O_2 , US/ H_2O_2 uygulamaları ile yeterli giderim elde edilememiştir.

İlave edilen AC daha etkili bir renk giderimi göstermiştir. US/AC kombinasyonunda renk giderim verimi %78,1 iken US/AC/H₂O₂ kombinasyonunda %81,9'a yükselmiştir. US/butanol çalışmasında ise verim %75 iken H₂O₂ ilavesi ile verim %56,1'e düşmüştür. H₂O₂, butanol ile yapılan çalışmada oksidasyon kapasitesini düşürmüştür. Fazla miktardaki H₂O₂ daha az reaktif radikallerin üretimine (HO₂' gibi) veya güçlü 'OH radikallerinin tüketimine neden olmaktadır. Diğer taraftan düşük H₂O₂ konsantrasyonun da ise yetersiz 'OH radikalleri oluşmaktadır. Bu yüzden optimum H₂O₂ konsantrasyonunu belirlemek çok önemlidir (Elmorsi *et al.* 2010).

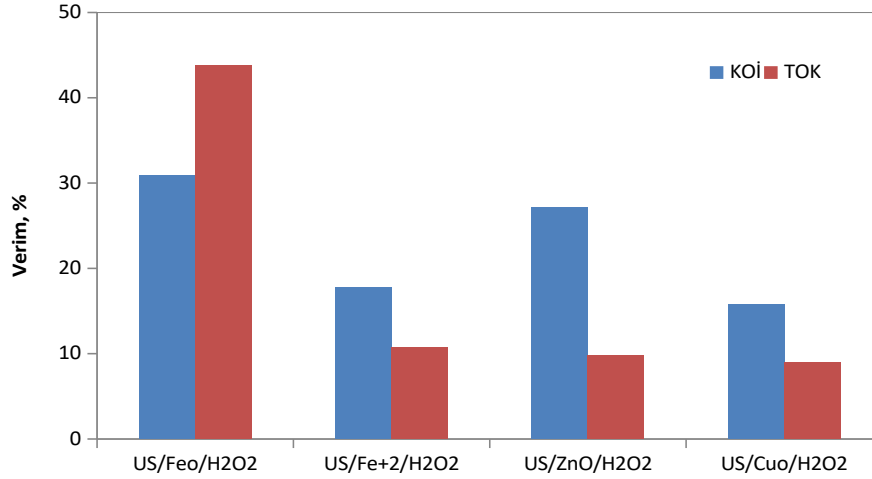


Şekil 4.55. DB71'in heterojen US oksidasyonu sonucu kalan boyar madde konsantrasyonu

*(C₀=100 mgL⁻¹, AC=1 gL⁻¹, butanol=250 mgL⁻¹, H₂O₂=75 mgL⁻¹, pH=2.0, T=20°C, t=20 dak.).

Şekil 4.56'da ise 20 dakikanın sonunda en yüksek renk giderim verimlerinin elde edildiği DB71'in homojen ve heterojen sonokatalitik oksidasyonunda elde edilen KOİ ve TOK verimleri gösterilmiştir. En yüksek KOİ ve TOK verimleri Fe⁰ katalizörü ile

sırasıyla %30,9 ve %43,8 olarak hesap edilmiştir. Fe^{+2} , ZnO ve Cu^0 'ın KOİ ve TOK verimleri ise sırası ile %17,7, 27,1, 15,7 ve 10,7, 9,8, 9 olarak hesap edilmiştir.

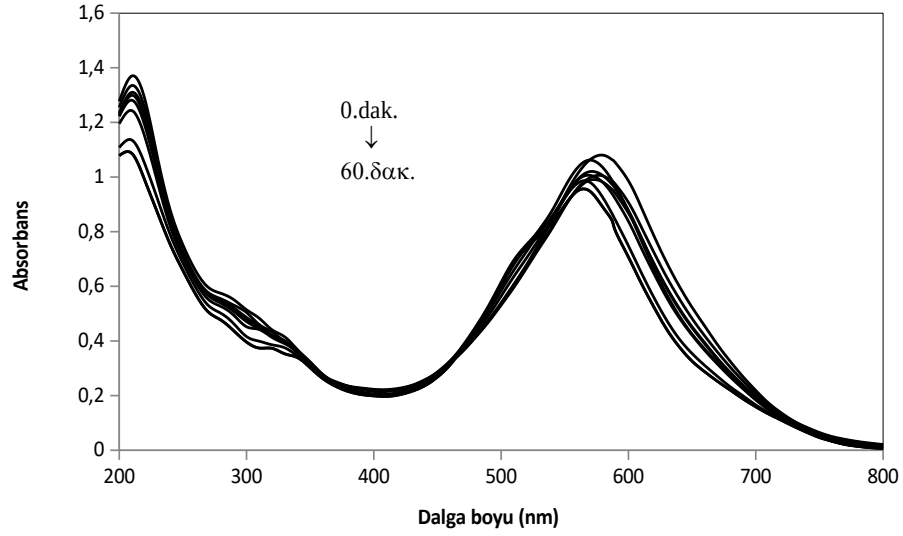


Şekil 4.56. DB71'in homojen ve heterojen sonokatalitik oksidasyonunda meydana gelen KOİ ve TOK verimleri

*($C_0=100 \text{ mgL}^{-1}$, $H_2O_2=75 \text{ mgL}^{-1}$, $Fe^0=0,2 \text{ gL}^{-1}$, $Fe^{+2}=3 \text{ mgL}^{-1}$, $ZnO=1 \text{ gL}^{-1}$, $Cu^0=1 \text{ gL}^{-1}$).

4.3.2. DB71'in homojen ve heterojen fotokatalitik oksidasyon ile arıtılabilirliğinin incelenmesi

Kimyasal oksidasyon prosesinde H_2O_2 mevcudiyetine ultraviyole radyasyon (UV) kullanımı, çamur oluşturmama, KOİ giderimi, kısa reaksiyon zamanı ve işlem kolaylığı gibi avantajlarından dolayı oldukça yaygındır. DB71'in 250 nm UV oksidasyonu ile 20 dakikada meydana gelen absorbans azalması Şekil 4.57'de verilmiştir.



Şekil 4.57. DB71'in 254 nm UV oksidasyonu

*($C_0=30 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH}=2.5$, $T=20^\circ\text{C}$, 100 rpm).

100 mgL^{-1} DB71 boya konsantrasyonunda $\text{pH}=3.0$ 'de sadece US ile yapılan oksidasyonda verim %43,3 iken aynı şartlarda UV ile yapılan oksidasyonda ise verim %40,4 olarak bulunmuştur. Yani tek başına US ve UV oksidasyonu yeterli olamamaktadır. Oksidasyon proseslerinin verimliliğini artırmak için farklı katalizörlere ihtiyaç duyulmaktadır. Reaktif boyaların fotokatalitik (TiO_2/UV) parçalanmasının incelendiği bir çalışmada fotokataliz ile %97, fotoliz ile %40 renk giderimi sağlanmıştır (Bergamini *et al.* 2009).

UV/ H_2O_2 prosesi, sulardan toksik organik bileşikleri uzaklaştırmak için kullanılan en önemli İOP'den biridir. Bu proses reaktif ve seçici olmayan çok güçlü oksidasyon kaynağı olan OH^\cdot radikalleri üretir (Eşitlik 4.44). OH^\cdot radikalleri boya molekülleri ile reaksiyona girerek renk giderimi için reaksiyon oluştururlar. En yaygın UV kullanımı 250 nm dalga boyundaki ışık kaynağıdır (Georgiou *et al.* 2002; Schrank *et al.* 2007).

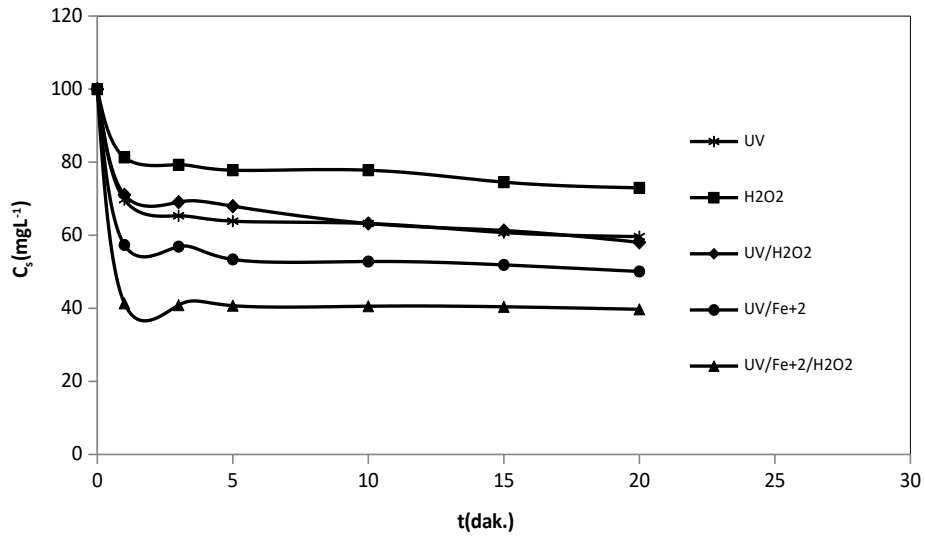




DB71'in UV ışığı varlığında ortama Fe^{+2} ve H_2O_2 ilave edilerek 20 dakika süre ile homojen fotokatalitik oksidasyonu incelenmiştir. UV/ H_2O_2 ile renk giderim verimi %41,9 iken UV/ Fe^{+2} ile bu verim %49,9, UV/ $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ kombinasyonun da %60,2'ye yükselmiştir. Şekil 4.58'de görüldüğü gibi en yüksek renk giderim verimi UV/ $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ ile elde edilmiştir. Bunun sebebi, Foto-Fenton oksidasyonu ile H_2O_2 'nin parçalanması sonucu oluşan OH^{\cdot} radikalleri sayesinde. Organik maddenin parçalanması, UV ışınması ile hızlanmaktadır. Ayrıca artan Foto-Fenton etkisi Fenton prosesi süresince oluşan Fe^{+3} 'ün fotokatalitik indirgenmesine katkıda bulunmaktadır (Eşitlik 4.46).



Foto indirgenme boyunca ilave OH^{\cdot} radikalleri üretilir ve oluşan Fe^{+2} , Fe^{+3} üretmek üzere tekrar H_2O_2 ile tekrar reaksiyona girerek OH^{\cdot} radikalleri üretir böylece reaksiyon döngüsü devam eder. Kısaca, üretilen bu OH^{\cdot} radikalleri Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonlarına bağlıdır (Xu *et al.* 2004).

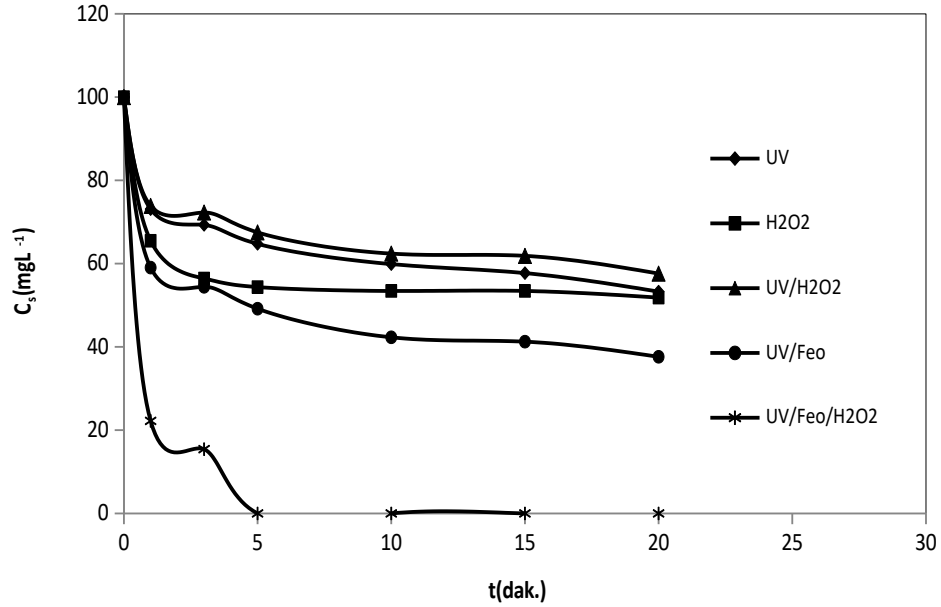


Şekil 4.58. DB71'in homojen UV oksidasyonu sonucu kalan boyar madde

konsantrasyonu

*($C_0=100 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{Fe}^{+2}=3 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=75 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH}=3.0$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=20 \text{ dak.}$).

DB71'in UV ışığı varlığında ortama Fe^0 ve H_2O_2 ilave edilerek 20 dakika süre ile heterojen fotokatalitik oksidasyonu incelenmiştir. UV/ H_2O_2 ile renk giderim verimi %42,4 iken UV/ Fe^0 ile bu verim %62,3, UV/ $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ kombinasyonun da ise %100'lük verim elde edilmiştir. Şekil 4.59'da görüldüğü gibi en yüksek renk giderim verimi UV/ $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ ile elde edilmiştir. Bu da Fe^0 'ın etkili bir katalizör olduğunun göstergesidir.



Şekil 4.59. DB71'in heterojen UV oksidasyonu sonucu kalan boyar madde konsantrasyonu

($C_0=100 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{Fe}^0=0.2 \text{ gL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=75 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH}=2.5$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=20 \text{ dak.}$).

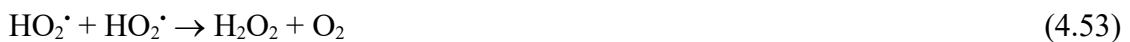
Günümüzde TiO_2 varlığında fotokatalitik bozunma; ucuzluğu, basit oluşu, etkinliği ve son derece düşük organik kirletici seviyeleri sağlanabilmesi nedeniyle ticari açıdan da ilgi görmektedir. Katalitik modifikasyon pH gibi işletme şartlarının değiştirilmesi, H_2O_2

gibi oksidant kullanımı ve gelişmiş reaktör tasarımı ile sistemin etkinliğini artırmak da mümkündür. Bu faktörler, sistemin etkinliğini artırmanın yanı sıra aynı zamanda fotokatalitik bozunmanın dezavantajı olan enerji maliyetini de azaltmaktadır (Akbal ve Balkaya 2002).

DB71'in UV ışığı varlığında ortama TiO_2 , ZnO ve H_2O_2 ilave edilerek 20 dakika süre ile heterojen fotokatalitik oksidasyonu incelendiği çalışmada ise, UV/ H_2O_2 ile renk giderim verimi %42,4 iken UV/ TiO_2 ile bu verim %78, UV/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ kombinasyonunda ise ortama eklenen H_2O_2 ile verim %65,1'e düşmüştür. Bunun sebebi ortamdaki yüksek miktardaki (Eşitlik 4.47) H_2O_2 ile oluşan OH^\cdot radikalleri, daha düşük oksidasyon yeteneğine sahip olan hidroperoksit radikallerini (HO_2^\cdot) oluşturmak üzere tüketilir. Bu da oksidasyon kapasitesini düşürür (Chang *et al.* 2010).

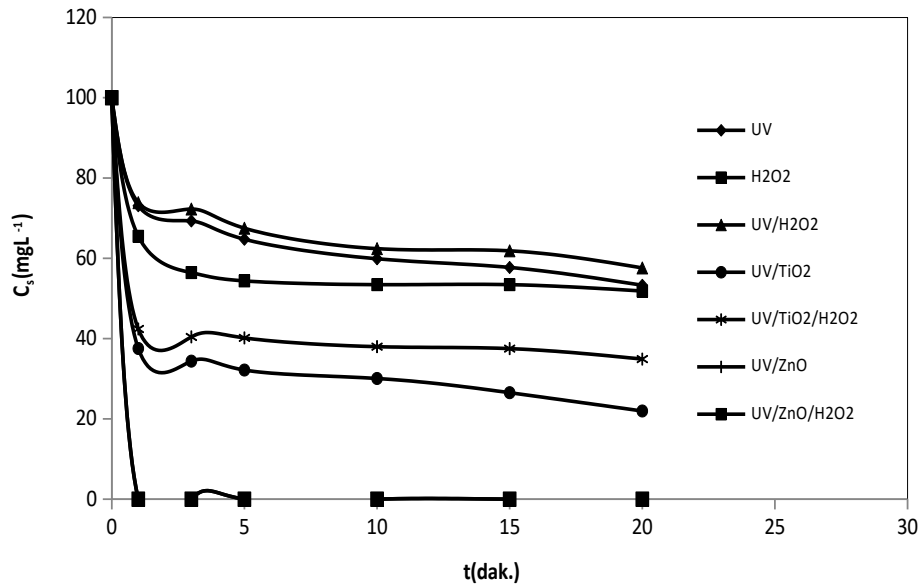
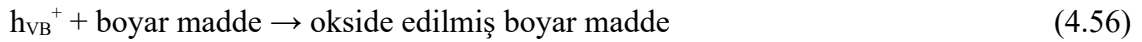


UV/ TiO_2 ışınlanması altında yarı iletkende meydana gelen elektron ve elektron boşluğu yüzeye doğru hareket etmektedir. OH^- iyonları ve H_2O molekülleri, TiO_2 yüzeyine en çok adsorblanan maddelerdir. Hem asidik hem de bazik koşullarda yüzeydeki OH^- ve H_2O gruplarının TiO_2 'in valans bant boşlukları ile OH^\cdot oluşturmak üzere oksidasyonun oluşumunu sağlar (Akbal ve Balkaya 2002; Saien and Soleymani 2007).



UV/ZnO ve UV/ZnO/H₂O₂ bileşimlerinde ise Şekil 4.60'dan da görüldüğü gibi %100 verim ile en yüksek renk giderimi elde edilmiştir. Sonuçlardan da anlaşıldığı gibi ZnO'nun UV ile kombinasyonunun da fotokatalitik etkisi TiO₂'den daha yüksektir. Kaur ve Singh (2007) tarafından Reactive Red 198 boyar maddesinin gideriminde benzer sonuçlar elde edilmiştir. Sonuçları US ile karşılaştırdığımızda UV/TiO₂ >US/TiO₂ ve UV/ZnO>US/ZnO ile UV 'nin US' e göre daha etkin olduğu görülmüştür (%78 > 73,8 ve %100 > 97,3).

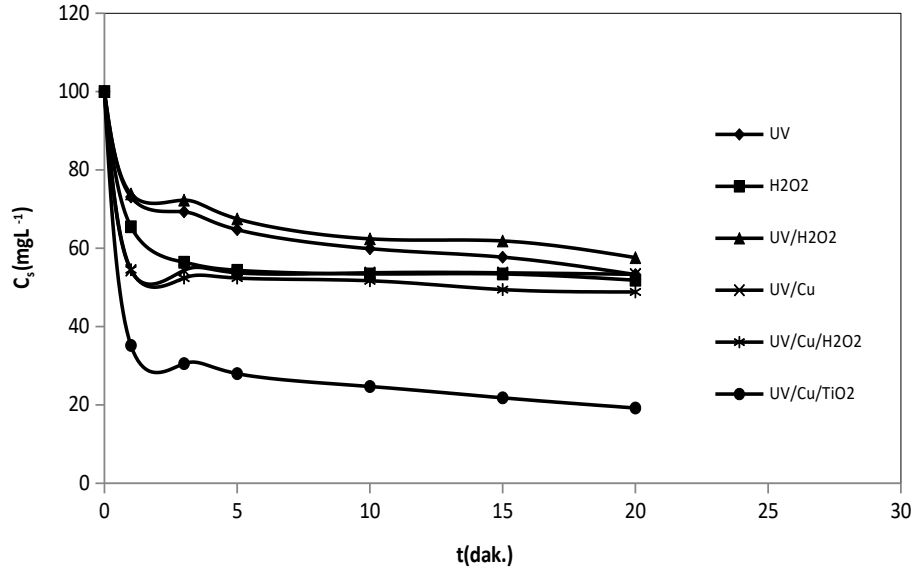
Organik kimyasalların parçalanmasına yol açan seçici olmayan güçlü OH[•] radikalleri hem Eşitlik 4.57'deki H₂O ile hem de Eşitlik 4.58'deki OH⁻ ile valans bant boşluklarının (h_{VB}⁺) reaksiyonu sonucu oluşmaktadır (Daneshvar *et al.* 2007).



Şekil 4.60. DB71'in heterojen UV oksidasyonu sonucu kalan boyar madde konsantrasyonu

*($C_0=100 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{TiO}_2=1 \text{ gL}^{-1}$, $\text{ZnO}=1 \text{ gL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=75 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH}=2.5$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=20 \text{ dak.}$).

DB71'in UV ışığı varlığında ortama Cu^0 ve H_2O_2 ilave edilerek 20 dakika süre ile heterojen fotokatalitik oksidasyonu incelenmiş ve TiO_2 'nin Cu^0 'a olan etkisi araştırılmıştır. UV/ H_2O_2 ile renk giderim verimi %42,4 iken UV/ Cu^0 ile bu verim %46,7, UV/ $\text{Cu}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ kombinasyonunda ise %51,1'lik verim elde edilmiştir. UV/ Cu^0/TiO_2 ile verim %80,7 olarak bulunmuştur. Şekil 4.61'de görüldüğü gibi TiO_2 ilavesi oksidasyonun etkisini artırmıştır. Fotokatalitik oksidasyon ile TiO_2 partikülleri harekete geçerek OH^\cdot radikallerini üretmektedir.

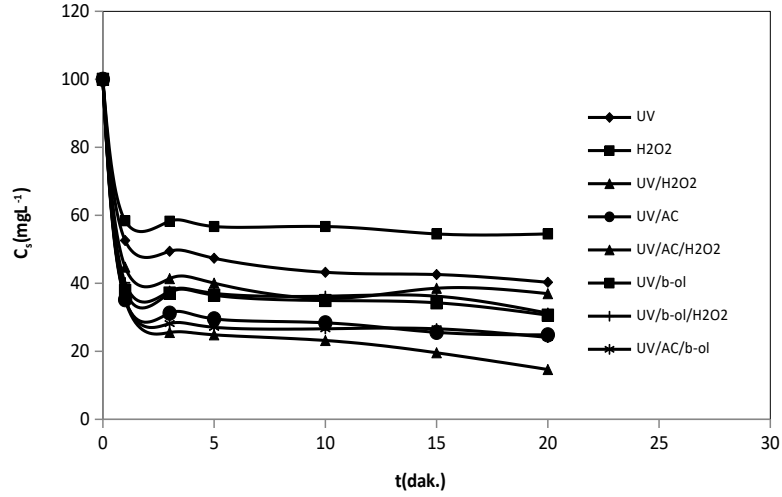


Şekil 4.61. DB71'in heterojen UV oksidasyonu sonucu kalan boyar madde konsantrasyonu

*($C_0=100 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{Cu}^0=1 \text{ gL}^{-1}$, $\text{TiO}_2=1 \text{ gL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=75 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH}=2.5$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=20 \text{ dak.}$).

DB71'in UV ışığı varlığında ortama aktif karbon (AC), butanol (b-ol) ve H_2O_2 ilave edilerek 20 dakika süre ile heterojen fotokatalitik oksidasyonu incelenmiştir. UV/ H_2O_2 ile renk giderim verimi %63 iken UV/AC ile bu verim %75,1, UV/AC/ H_2O_2 kombinasyonunun da ise ortama eklenen H_2O_2 ile verim %85,3'e yükselmiştir. UV/b-ol ile %69,3, UV/b-ol/ H_2O_2 ile verim %68,7 ile fazla bir fark gözlenmemiştir. UV/AC/b-ol

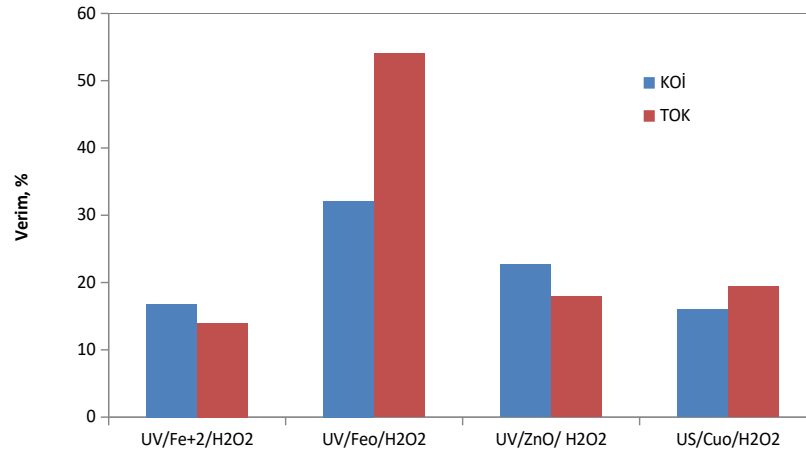
kombinasyonunda ise verim %75,9 hesaplanmıştır. Sonuçlardan ve Şekil 4.62'den de görüldüğü gibi UV ışınması ile renk giderim verimine AC'nun etkisi t-butanol'dan daha fazla olmuştur.



Şekil 4.62. DB71'in heterojen UV oksidasyonu sonucu kalan boyar madde konsantrasyonu

*($C_0=100 \text{ mgL}^{-1}$, $AC=1 \text{ gL}^{-1}$, butanol= 250 mgL^{-1} , $H_2O_2=75 \text{ mgL}^{-1}$, $pH=2.0$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=20 \text{ dak.}$).

Şekil 4.63'de ise 20 dakikanın sonunda en yüksek giderim verimlerinin elde edildiği DB71'in homojen ve heterojen sonokatalitik oksidasyonunda elde edilen KOİ ve TOK verimleri gösterilmiştir. En yüksek KOİ ve TOK verimleri Fe^0 katalizörü ile sırasıyla %32,1 ve %54 olarak hesap edilmiştir. Fe^{+2} , ZnO ve Cu^0 'ın KOİ ve TOK verimleri ise sırası ile %16,7, 22,6, 16 ve 14,5, 17,9, 19,4 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.63. DB71'in homojen ve heterojen fotokatalitik oksidasyonunda meydana gelen KOİ ve TOK verimleri

*($C_0=100 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=75 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{Fe}^0=0,2 \text{ gL}^{-1}$, $\text{Fe}^{+2}=3 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{ZnO}=1 \text{ gL}^{-1}$, $\text{Cu}^0=1 \text{ gL}^{-1}$).

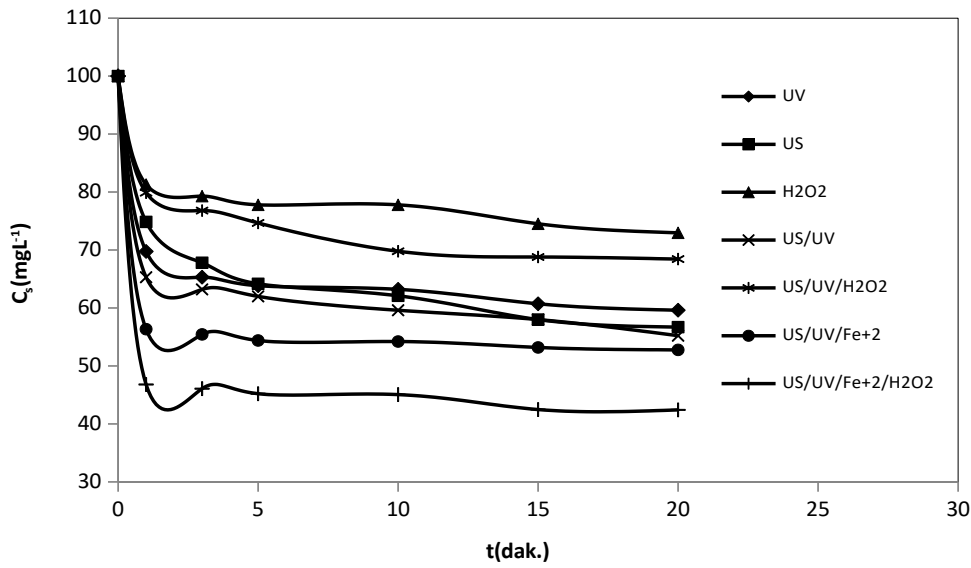
4.3.3. DB71'in homojen ve heterojen sonofotokatalitik oksidasyon ile arıtılabilirliğinin incelenmesi

Hem sonokatalitik hem de fotokatalitik oksidasyon OH^\bullet radikalleri üretir. Ultrases ile UV, Fe^{+2} , Fe^0 , $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$, TiO_2 , UV/ TiO_2 , UV/ ZnO , H_2O_2 gibi diğer tekniklerin kombinasyonu oksidasyon verimini artırarak kirliliği azaltır. Bununla birlikte pH, US frekansı, sıcaklık ve ilave oksidantlarında bu giderim üzerine etkisi büyüktür. Bu çalışmada da DB71 boyar maddesinin sonofotokatalitik parçalanabilirliği araştırılmıştır.

DB71 boyar maddesinin sonofotokatalitik parçalanabilirliğinin incelenmesinde ilk önce Fe^{+2} katalizörü kullanılmıştır. İki değerlikli (Fe^{+2} , Cu^{+2} , Mn^{+2} , Ag^{+2}) metaller ile yapılan bir oksidasyon çalışmasında en etkin katalizörün Fe^{+2} olduğu bulunmuştur (Xu *et al.* 2004).

US/UV çalışmasında Şekil 4.64'den de görüldüğü gibi ortama ilave edilen H_2O_2 ile oksidasyon verimi azalmıştır. US/UV ile renk giderim verimi %45 iken US/UV/ H_2O_2 ile verim %31,5'e düşmüştür. Bu durum fazla miktarda oluşan OH^\bullet radikallerinin H_2O_2 ile

reaksiyona girmesi ve istenmeyen HO_2^\cdot radikallerini üretmesi ile açıklanabilir. HO_2^\cdot radikalleri OH^\cdot radikallerinden daha az reaktif ve önemsizdir (Schrank *et al.* 2007). US/UV sistemine $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ ilavesi ile de güçlü oksidant olan OH^\cdot radikallerinin oluşumu arttığı için oksidasyon verimliliği daha da artmıştır. US/UV/ Fe^{+2} oksidasyonunda 100 mgL^{-1} başlangıç boyar madde konsantrasyonu için renk giderme verimi %47,2 iken buna ilave edilen H_2O_2 ile renk giderim verimi %57,8'e yükselmiştir.

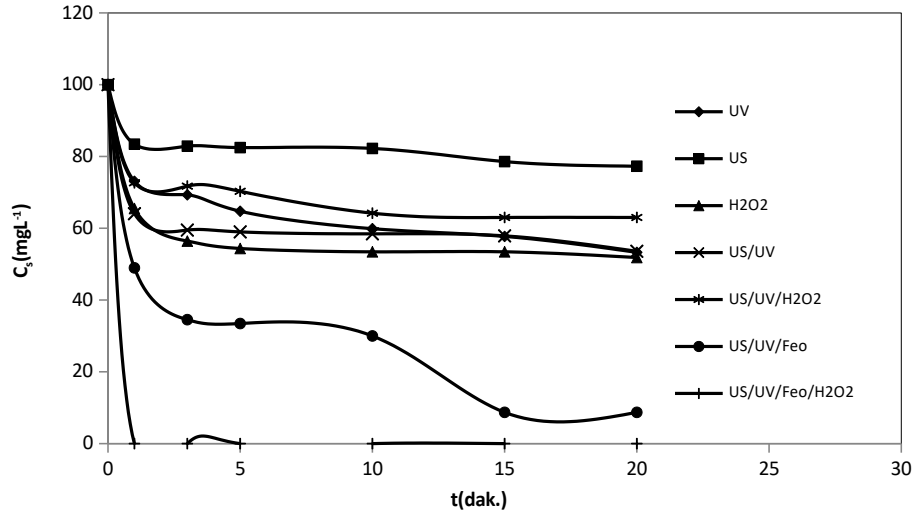


Şekil 4.64. DB71'in homojen sonofotokatalitik oksidasyonu sonucu kalan boyar madde konsantrasyonu

*($C_0=100 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{Fe}^{+2}=3 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=75 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH}=3.0$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=20 \text{ dak.}$).

Fe^0 ile yapılan sonofotokatalitik oksidasyon çalışmalarında US/UV/ Fe^0 ve US/UV/ $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ ile elde edilen verimler sırasıyla %91,2 ve %100 olarak hesaplanmıştır ve Şekil 4.65'de gösterilmiştir. UV/ $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ ve US/ $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ ile yapılan oksidasyon çalışmalarında beşinci dakikada %100 verim elde edilirken US/UV/ $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ kombinasyonunda ise birinci dakikada %100 verim elde edilmiştir. Sonuç itibariyle 20 dakikanın sonunda aynı verim elde edilmesine rağmen UV'nin oksidasyon hızını artırdığı görülmüştür. Sonuç olarak US/UV ile renk giderim verimi %46,4 iken Fe^0

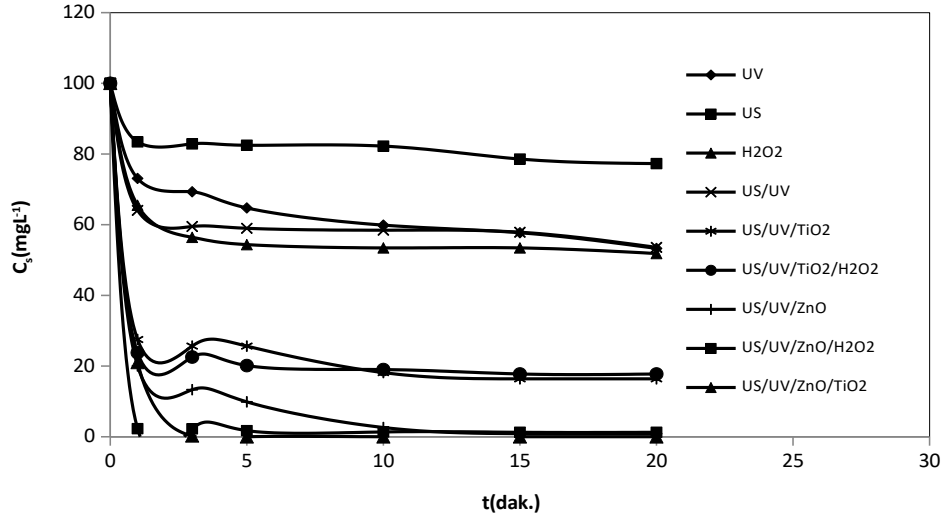
ilavesi ile bu verimin %91,2'ye yükselmesi ile DB71 boyar maddesinin renk giderim üzerine olan etkisinin fazla olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.65. DB71'in heterojen sonofotokatalitik oksidasyonu sonucu kalan boyar madde konsantrasyonu

*($C_0=100 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{Fe}^0=0.2 \text{ gL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=75 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH}=2.5$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=20 \text{ dak.}$).

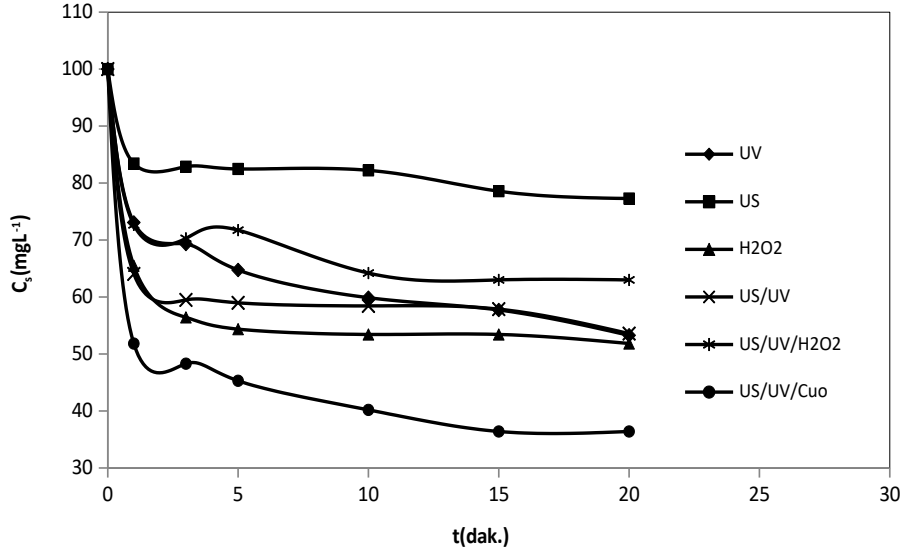
Şekil 4.66'da DB71'in heterojen sonofotokatalitik oksidasyonunda ortama TiO_2 , ZnO ve H_2O_2 varlığında ve yokluğunda ortamda kalan boyar madde konsantrasyonları gösterilmiştir. Yapılan çalışmanın sonucunda ZnO 'nun etkisinin TiO_2 'ye göre daha fazla katalitik etkiye sahip olduğu anlaşılmıştır. US/UV/TiO_2 sonucu renk giderim verimi %83,6 iken US/UV/ZnO 'de %99,1 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.66. DB71'in heterojen sonofotokatalitik oksidasyonu sonucu kalan boyar madde konsantrasyonu

*($C_0=100 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{TiO}_2=1 \text{ gL}^{-1}$, $\text{ZnO}=1 \text{ gL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=75 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH}=2.5$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=20 \text{ dak.}$).

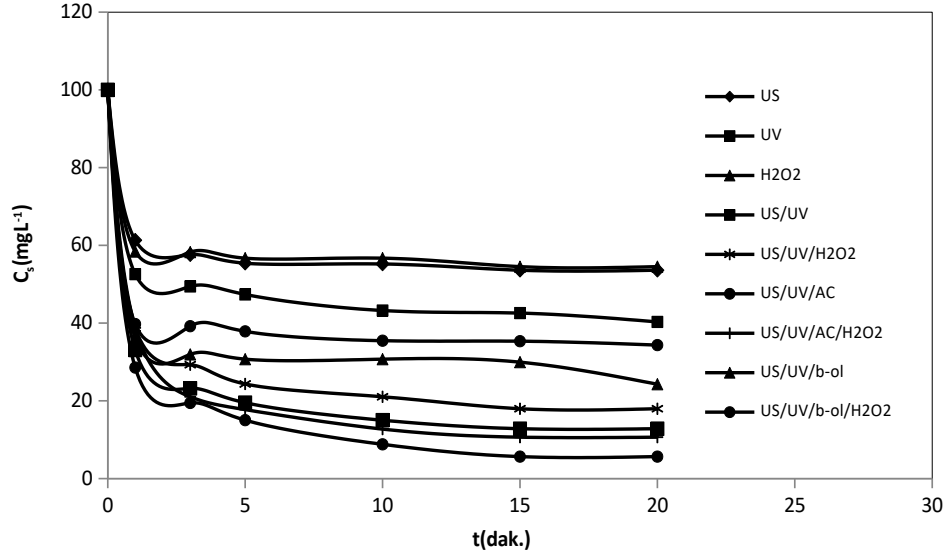
DB71'in heterojen sonofotokatalitik parçalanmasına Cu^0 'ın etkisi Şekil 4.67'de verilmiştir. US/UV ile renk giderim etkisi %46,4 iken H_2O_2 ilavesi ile bu verim %33'e düşmüştür. US/UV/ Cu^0 kombinasyonu ile de verim %63,6'ya yükselmiştir. Cu^0 iyonlarının sonolitik reaksiyonları yavaş olduğu için Fenton-benzeri oksidasyon reaksiyonlarında önemsizdir. Cu^0 iyonlarının renk giderme etkisi sadece yüzey reaksiyonları ile gerçekleşmektedir. Çünkü metal yüzeyine boyaların geçişi yüklü bariyerler tarafından engellenmektedir. Bu katalizörün düşük etkisi benzer bir çalışmada da belirtilmiştir (Eren and İnce 2010).



Şekil 4.67. DB71'in heterojen sonofotokatalitik oksidasyonu sonucu kalan boyar madde konsantrasyonu

*($C_0=100 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{Cu}^0=1 \text{ gL}^{-1}$, $\text{TiO}_2=1 \text{ gL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=75 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH}=2.5$, $t=20 \text{ dak}$, $T=20^\circ\text{C}$).

Şekil 4.68'de DB71'in aktif karbon (AC), t-butanol (b-ol) ve H_2O_2 varlığında ve yokluğunda heterojen sonofotokatalitik parçalanması incelenmiştir. $\text{pH}=2.0$ için US/UV ile DB71'in renk giderim verimi %87,1 olarak hesaplanmıştır. H_2O_2 ilavesi verim %82'ye düşmüştür. US/UV/AC ile verim %94,3 olmuş, bu kombinasyona H_2O_2 ilavesi yapıldığında ise verim %89,3'e düşmüştür. US/UV/b-ol ile verim %75,7, H_2O_2 ilavesi ile de verim %65,6'ya düşmüştür. Sonuç olarak AC ve t-butanol katalizörlerine ilave edilen H_2O_2 renk giderim verimini azaltmıştır. Ayrıca AC ve t-butanol'un US/UV prosesine olan etkisi karşılaştırıldığında AC'nun etkisinin t-butanol'e göre daha yüksek olduğu Şekil 4.67'den de görülmektedir.



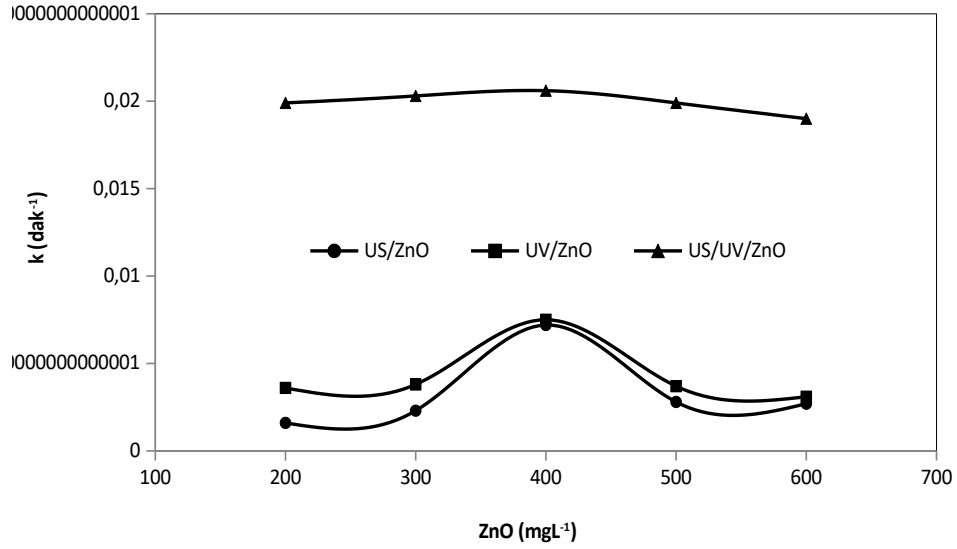
Şekil 4.68. DB71'in heterojen UV sonofotokatalitik oksidasyonu sonucu kalan boyar madde konsantrasyonu

*($C_0=100 \text{ mgL}^{-1}$, $AC=1 \text{ gL}^{-1}$, $\text{butanol}=250 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=75 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH}=2.0$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=20 \text{ dak.}$).

4.3.4. DB71'in sonokatalitik, fotokatalitik ve sonofotokatalitik oksidasyonunda Langmuir Hinshelwood Kinetik modelinin uygulanması

Çalışmada önemli parametrelerden biri olan katalizör dozunun optimum değerini belirlemek ve fazla doz kullanımından kaçınmak için $200\text{-}600 \text{ mgL}^{-1}$ arasındaki dozlarda ZnO denemeleri yapılarak elde edilen sonuçlar Şekil 4.69'da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi farklı şartlardaki renk gideriminin etkisi birinci derece k hız sabiti ile değerlendirilmiştir. ($\ln C_0/C=kt$) birinci derece kinetik denkleminde t'ye karşı $\ln C_0/C$ değerleri grafiğe çizilerek eğimden birinci derece k hız sabitleri hesap edilmiştir. Her üç şartta da artan ZnO konsantrasyonu ile özellikle $k_{US/ZnO}$ ve $k_{UV/ZnO}$ değerlerinde daha fazla artış görülmüştür. $k_{UV/US/ZnO}$ değerindeki konsantrasyon artışı ile fazla değişikliğin olmamasının sebebi ise US/UV prosesinin tek başına etkili bir proses olmasından kaynaklanmaktadır. Sonuçlara göre, optimum ZnO değeri 400 mgL^{-1} olarak seçilmiştir. 400 mgL^{-1} 'den daha yüksek dozlarda ise tüm şartlarda k değerlerinde azalma olmuştur. Bunun sebebi ise yüksek ZnO konsantrasyonu ile aktif bölgelerinin yüzey alanlarının

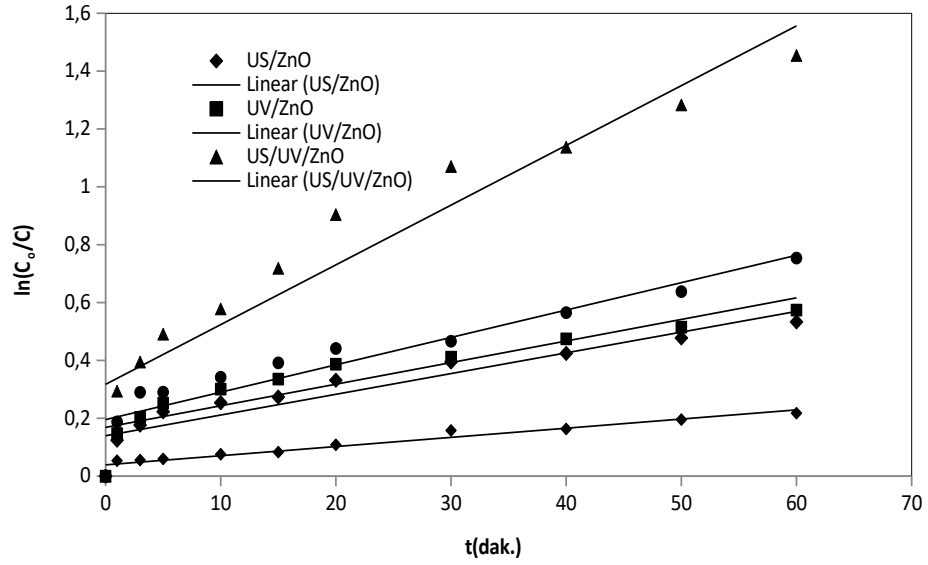
azalmasına ve ortamın saydamlığını azaltarak ışık geçirgenliğinin engellenmesine neden olmaktadır (Kaur and Singh 2007).



Şekil 4.69. DB71'in farklı şartlardaki renk giderimine ZnO'nun etkisi

*(C₀=30 mgL⁻¹, pH=5.5, T=20°C, t=60 dak.).

DB71'in farklı deneysel şartlardaki parçalanma oranları Şekil 4.70'deki grafiğin eğiminden elde edilen birinci derece k hız sabitleri ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Buna göre, sadece UV oksidasyonunun etkisi göz ardı edilecek kadar düşük olduğu gözlenmiştir. US/UV'nun etkisini ise US/ZnO ve UV/ZnO ile karşılaştırdığımızda daha fazla olduğu görülmekle birlikte UV/ZnO'nun parçalanma hızı US/ZnO'dan daha yüksektir. Bununla birlikte en yüksek reaksiyon hızı US/UV/ZnO ile elde edilmiştir (Kaur and Singh 2007).



Şekil 4.70. DB71'in farklı şartlardaki renk gideriminin birinci derece kinetik grafiği
 *($C_0=30 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{ZnO}=400 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH}=5.5$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=60 \text{ dak.}$).

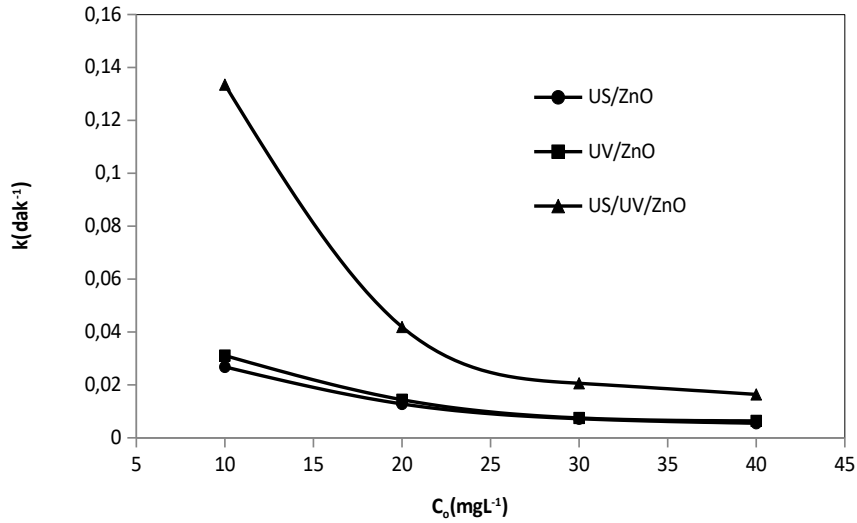
DB71 boyar maddesinin sinerjik etkisi Eşitlik 4.59'da verilen eşitlikle hesaplanmıştır (Kaur and Singh 2007). Hesaplamalar için 400 mgL^{-1} ZnO değerinde farklı boyar madde konsantrasyonlarında hesaplanan Şekil 4.71'de verilen $k_{\text{US/ZnO}}$, $k_{\text{UV/ZnO}}$ ve $k_{\text{UV/US/ZnO}}$ değerlerine göre karşılaştırılarak hesap edilen sinerjik etki Çizelge 4.5'de verilmiştir. Sonuçlardan görüldüğü üzere en yüksek k değerleri US/UV/ZnO, en düşük k değerleri ise US/ZnO birleşmesinde görülmüştür.

$$\text{Synergy} = \frac{k_{\text{US/UV/ZnO}} - (k_{\text{US/ZnO}} + k_{\text{UV/ZnO}})}{k_{\text{US/UV/ZnO}}} \quad (4.59)$$

Çizelge 4.5. DB71'in farklı şartlardaki renk gideriminde, birinci derece hız sabitlerinin değerlendirilmesi

$C_0(\text{mgL}^{-1})$	$\text{ZnO}(\text{mgL}^{-1})$	$k_{\text{US/ZnO}}$	$k_{\text{UV/ZnO}}$	$k_{\text{UV/US/ZnO}}$	Synergy
10	400	0,0268	0,0311	0,1335	0,566
20	400	0,0128	0,0144	0,0419	0,35
30	400	0,0072	0,0075	0,0206	0,286
40	400	0,0055	0,0064	0,0164	0,274

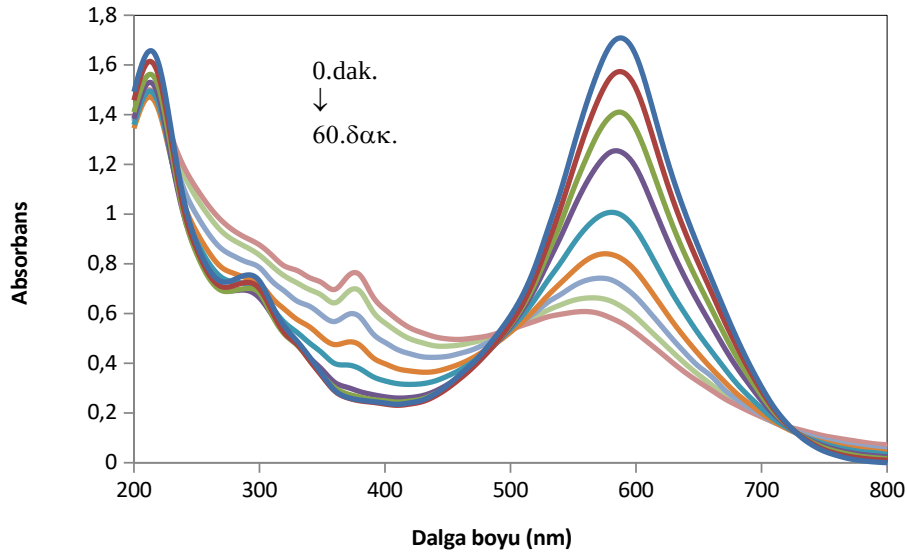
Sonokatalitik şartlarda genellikle parçalanma yavaştır. Hem fotokatalitik hem de sonofotokatalitik şartlarda ise parçalanma hızı daha yüksektir. Başlangıç boyar madde konsantrasyonu arttıkça parçalanma oranı azalmaktadır. Elde ettiğimiz sonuçlardan görüldüğü gibi boyar madde konsantrasyonu arttıkça hem k değerlerinde hem de sinerjik etkide azalma görülmüştür. Parçalanma oranındaki bu azalma, ZnO'nun aktif bölgeleri için boya molekülleri ve ara ürünler arasındaki rekabetten kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.71. DB71'in farklı şartlardaki renk giderimine başlangıç konsantrasyonunun etkisinin birinci derece hız sabiti ile değerlendirilmesi

*(ZnO=400 mgL⁻¹, pH=5.5, T=20°C, t=60 dak.).

Çalışmada sadece görünür bölgede renk giderimi üzerine değil aynı zamanda UV bölgesinde de ara ürünlerin zamana karşı değişimlerini gözlemek üzere 200-800 nm arasında 60 dakika çalışma süresi sonunda Şekil 4.72 grafiği elde edilmiştir. DB71 boyar maddesinin sonofotokatalitik oksidasyon ile renk giderimi ile birlikte aromatiklik gideriminin de gerçekleştiği görülmüştür. Ancak renk giderimi ($\lambda=400-800$ nm), aromatiklik kısmının gideriminden ($\lambda=200-400$ nm) daha etkilidir. UV ($\lambda=210$ nm, 290 nm) ve görünür ($\lambda=587$ nm) bölgelerdeki pikler zamana bağlı olarak kaybolurken UV bölgesinde $\lambda=380$ nm dalga boyunda yeni bir pik oluşmuştur. Bu durum farklı ara ürünlerin oluştuğunu göstermektedir.

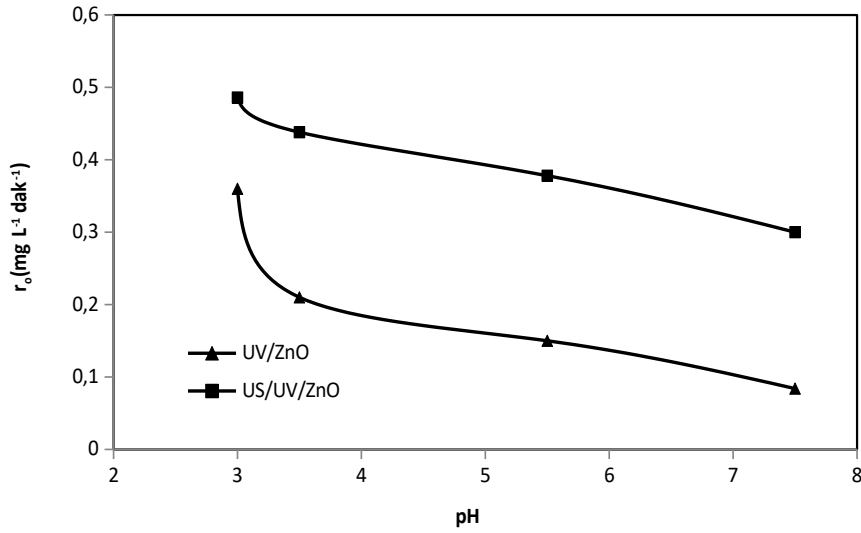


Şekil 4.72. DB71'in sonofotokatalitik oksidasyon ile renk gideriminin absorbans azalması

*($C_0=30$ mgL⁻¹, ZnO=400 mgL⁻¹, T=20°C, t=60 dak.).

Fotokatalitik ve sonofotokatalitik reaksiyonların ana parametrelerinden biri çözeltinin pH'sıdır. DB71 boyar maddesinin renk gideriminin üzerine pH'nın etkisini belirlemek için pH 3.0-7.5 arasında denemeler yapılmıştır. Yapılan denemeler sonucunda pH değerinin artması ile renk giderim oranı azalmıştır. Fotokatalitik ve sonofotokatalitik oksidasyonda en iyi giderim asidik şartlarda gerçekleşmektedir. Şekil 4.73'de görüldüğü

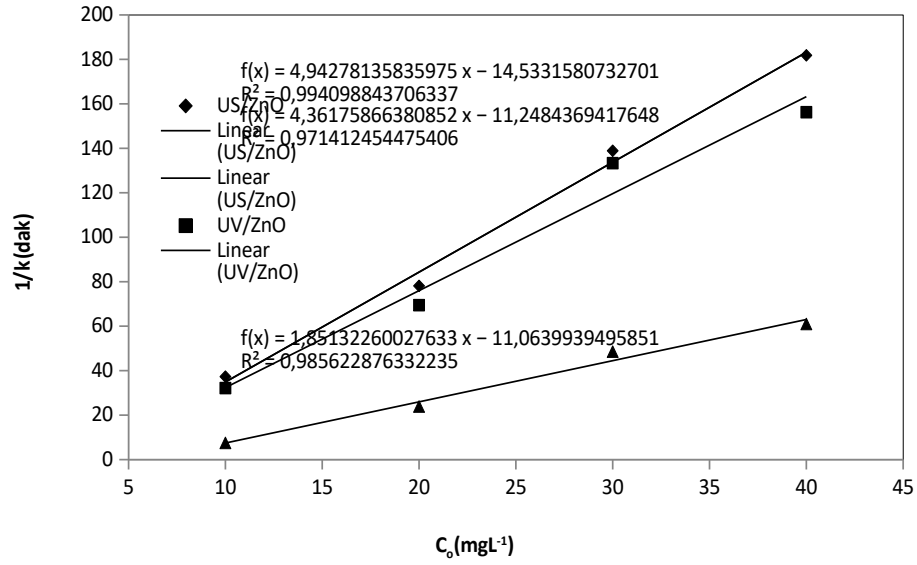
gibi artan pH değeri ile r_o (boyar madde parçalanma oranı= $k.C_o$) değerinde azalma görülmüştür. Bu durum foto- ve sonofotokatalitik reaksiyonların üzerine pH'nın etkisi ZnO'nun yüzey yükü ile açıklanabileceğinin bir göstergesidir.



Şekil 4.73. DB71'in farklı şartlardaki renk giderimine pH'nın etkisi

*($C_o=60 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{ZnO}=400 \text{ mgL}^{-1}$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=60 \text{ dak.}$).

Çalışmanın bu kısmında heterojen katalitik oksidasyonlara uygulanan Langmuir Hinshelwood Kinetik Modelinin DB71 boyar maddesinin ZnO katalizörü ile sono-, foto ve sonofotokatalitik oksidasyon uygulamaları çalışıldı. Langmuir Hinshelwood denkleminde göre $\left(\frac{1}{k} = \frac{1}{k_c K_e} + \frac{[C]_o}{k_c}\right)$ birinci derece k hız sabiti dikkate alınarak $1/k$ değerine karşı C_o değerleri grafiğe çizilerek eğimden $1/k_c$ değeri, kesim noktasından ise $1/K_e$ değeri hesap edilmiştir (Şekil 4.74).



Şekil 4.74. DB71 boyar maddesinin Langmuir-Hinshelwood Kinetiği

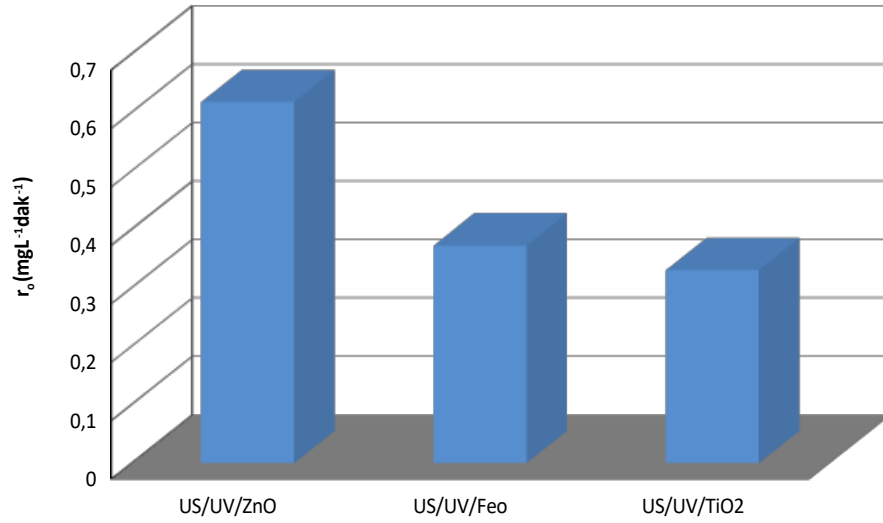
*(ZnO=400 mgL^{-1} , pH=5.5, T=20°C, t=60 dak.).

Sono-, foto- ve sonofotokatalitik oksidasyon üzerine başlangıç konsantrasyonlarına üzerine Langmuir-Hinshelwood kinetik modeli sonuçları Çizelge 4.6'da verilmiştir. K_c değeri boya moleküllerinin katalizöre adsorplanma sabitini, k_c ise ikinci derece hız sabitini vermektedir.

Çizelge 4.6. DB71 boyar maddesinin farklı şartlardaki oksidasyonunun Langmuir-Hinshelwood sabitleri.

	K_c (mgL^{-1})	k_c ($\text{mgL}^{-1} \text{ dak}^{-1}$)	R^2
US/ZnO	0,34	0,2023	0,9941
UV/ZnO	0,2292	0,3878	0,9714
US/UV/ZnO	0,5401	0,1671	0,9856

DB71 boyar maddesinin ZnO ile sonofotokatalitik oksidasyonunu farklı katalizörlerle karşılaştırmak üzere Fe^0 ve TiO_2 ile de denemeler yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.75'de verilmiştir. Çalışmalar sonucunda en iyi parçalanma oranı ZnO ile elde edilmiştir.



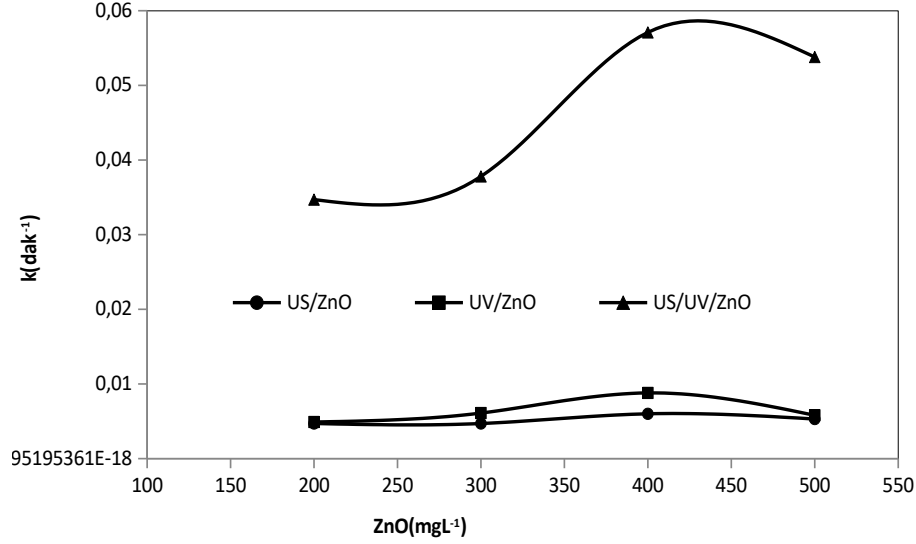
Şekil 4.75. DB71'in sonofotokatalitik oksidasyon ile renk giderimine farklı katalizörlerin etkisi

*($C_0=30$ mgL⁻¹, ZnO, Fe⁰, TiO₂=400 mgL⁻¹, pH=5.5, T=20°C, t=60 dak.).

4.3.5. BB9'un sonokatalitik, fotokatalitik ve sonofotokatalitik oksidasyonunda Langmuir-Hinshelwood Kinetik modelinin uygulanması

Bu çalışmada düşük boya konsantrasyonu, daha uzun reaksiyon süresinde ve boyanın kendi doğal pH'sı ile çalışmalar yapılmıştır. Öncelikle katalizör dozunun optimum değerini belirlemek ve fazla doz kullanımından kaçınmak için 200-500 mgL⁻¹ arasındaki dozlarda ZnO denemeleri yapılarak elde edilen sonuçlar Şekil 4.76'da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi farklı şartlardaki renk gideriminin etkisi birinci derece k hız sabiti ile değerlendirilmiştir. ($\ln C_0/C=kt$) birinci derece kinetik denkleminde t'ye karşı $\ln C_0/C$ değerleri grafiğe çizilerek eğimden birinci derece k hız sabitleri hesap edilmiştir. Her üç şartta da artan ZnO konsantrasyonu ile özellikle $k_{US/ZnO}$, $k_{UV/ZnO}$ ve $k_{UV/US/ZnO}$ değerlerinde artış görülmüştür. Sonuçlara göre, optimum ZnO değeri 400 mgL⁻¹ olarak seçilmiştir. 400 mgL⁻¹'den daha yüksek dozlarda ise tüm şartlarda k değerlerinde azalma olmuştur. Bunun sebebi ise yüksek ZnO konsantrasyonu ile aktif bölgelerinin yüzey

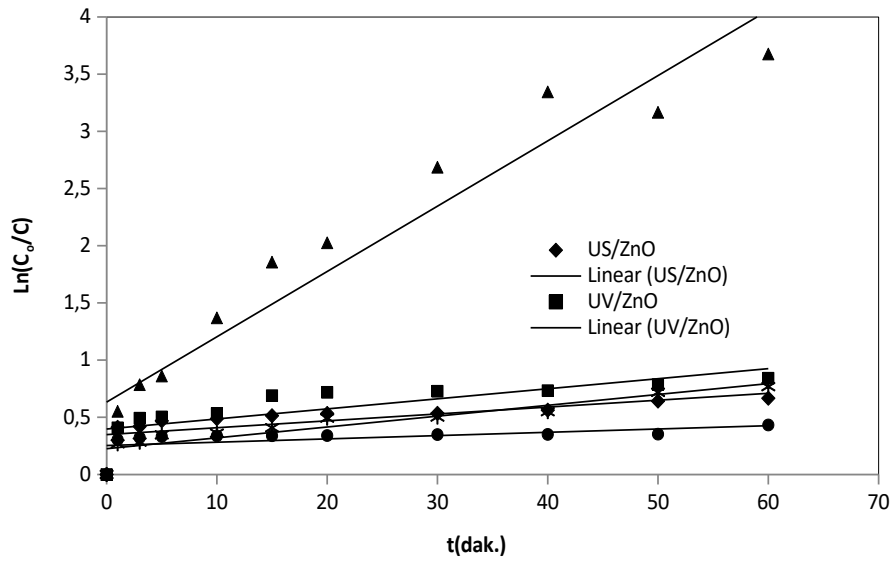
alanlarının azalmasına ve ortamın saydamlığını azaltarak ışık geçirgenliğinin engellenmesine neden olmaktadır (Kaur and Singh 2007).



Şekil 4.76. BB9'un farklı şartlardaki renk giderimine ZnO'nun etkisi

*(C_o=30 mgL⁻¹, pH=5.5, T=20°C, t=60 dak.).

BB9'un farklı deneysel şartlardaki parçalanma oranları Şekil 4.77'deki grafiğin eğiminden elde edilen birinci derece k hız sabitleri ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Buna göre, sadece UV oksidasyonunun etkisi göz ardı edilecek kadar düşük olduğu gözlenmiştir. UV/ZnO'nun etkisi US/ZnO ile karşılaştırdığımızda daha fazla olduğu görülmektedir. Bununla birlikte en yüksek reaksiyon hızı US/UV/ZnO ile elde edilmiştir.



Şekil 4.77. BB9'un farklı şartlardaki renk gideriminin birinci derece kinetik grafiği
*($C_0=30 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{ZnO}=400 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH}=5.5$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=60 \text{ dak.}$).

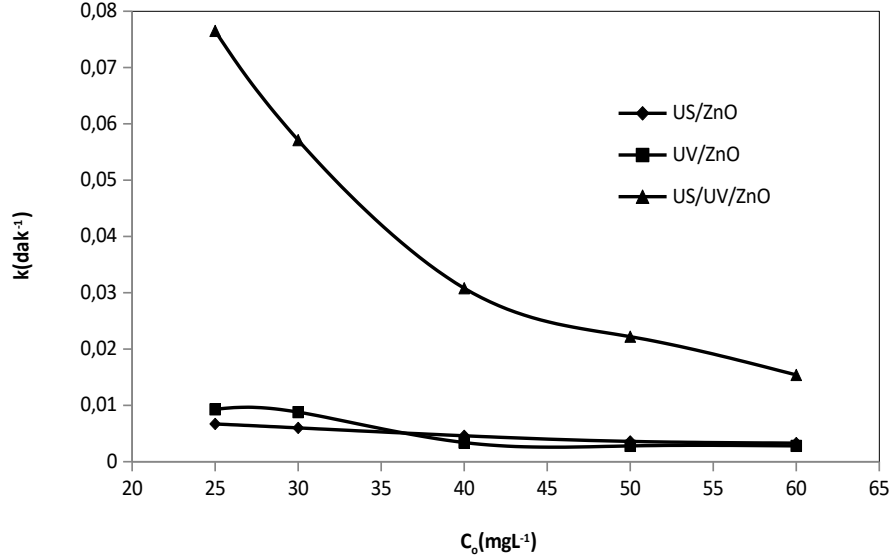
Hesaplamalar için 400 mgL^{-1} ZnO değerinde farklı boyar madde konsantrasyonlarında hesaplanan Şekil 4.78'de verilen $k_{\text{US/ZnO}}$, $k_{\text{UV/ZnO}}$ ve $k_{\text{UV/US/ZnO}}$ değerlerine göre karşılaştırılarak hesap edilen sinerjik etki Çizelge 4.7'de verilmiştir. Sonuçlardan görüldüğü üzere en yüksek k değerleri US/UV/ZnO, en düşük k değerleri ise US/ZnO birleşmesinde görülmüştür.

Çizelge 4.7. BB9'un farklı şartlardaki renk giderimindeki birinci derece hız sabitlerinin değerlendirilmesi

$C_0(\text{mgL}^{-1})$	$\text{ZnO}(\text{mgL}^{-1})$	$k_{\text{US/ZnO}}$	$k_{\text{UV/ZnO}}$	$k_{\text{UV/US/ZnO}}$	Synergy
25	400	0,0067	0,0093	0,0765	0,7908
30	400	0,006	0,0088	0,0571	0,7408
40	400	0,0046	0,0034	0,0308	0,7402
50	400	0,0036	0,0028	0,0222	0,7117
60	400	0,0033	0,0028	0,0154	0,6038

Sonokatalitik şartlarda genellikle parçalanma yavaştır. Hem fotokatalitik hem de sonofotokatalitik şartlarda ise parçalanma hızı daha yüksektir. Başlangıç boyar madde konsantrasyonu arttıkça parçalanma oranı azalmaktadır. Elde ettiğimiz sonuçlardan

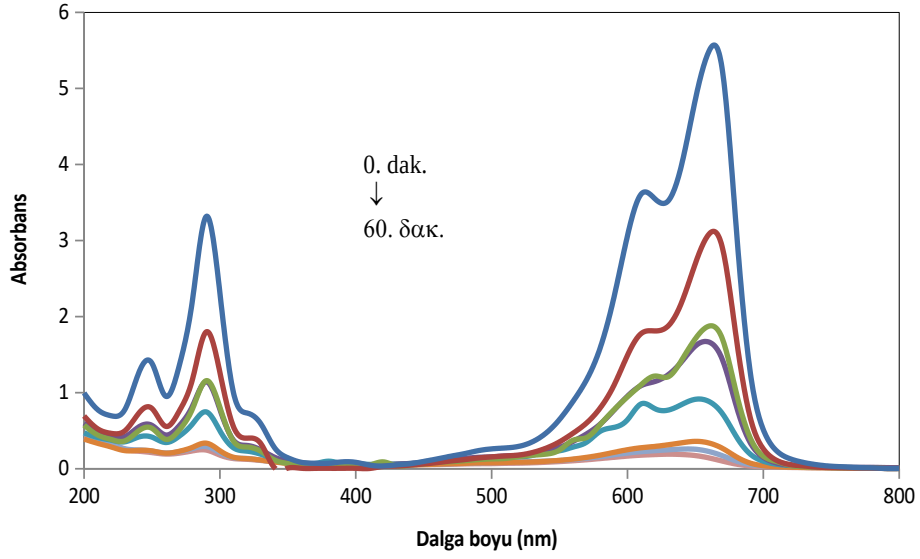
görüldüğü gibi boyar madde konsantrasyonu arttıkça hem k değerlerinde hem de sinerjik etkide azalma görülmüştür. Parçalanma oranındaki bu azalma, ZnO'nun aktif bölgeleri için boya molekülleri ve ara ürünler arasındaki rekabetten kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.78. BB9'un farklı şartlardaki renk giderimine başlangıç konsantrasyonunun etkisinin birinci derece hız sabiti ile değerlendirilmesi

*(ZnO=400 mgL⁻¹, pH=5.5, T=20°C, t=60 dak.).

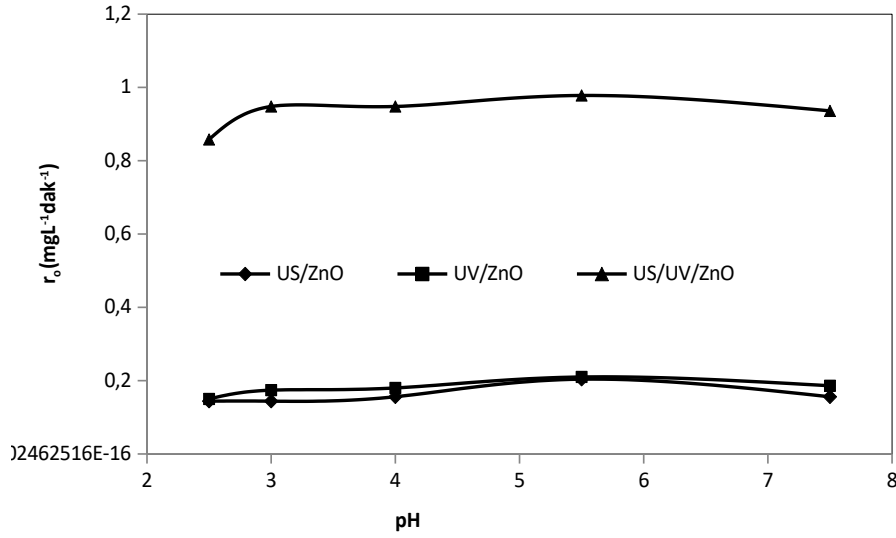
Çalışmada sadece görünür bölgede renk giderimi üzerine değil aynı zamanda UV bölgesinde de ara ürünlerin zamana karşı değişimlerini gözlemlemek üzere 200-800 nm arasında 60 dakika çalışma süresi sonunda Şekil 4.79 grafiği elde edilmiştir. BB9 boyar maddesinin sonofotokatalitik oksidasyon ile renk giderimi ile birlikte aromatiklik gideriminin de gerçekleştiği görülmüştür. Ancak renk giderimi ($\lambda=400-800$ nm), aromatiklik kısmın gideriminden ($\lambda=200-400$ nm) daha etkili olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.79. BB9'un sonofotokatalitik oksidasyon ile renk gideriminin absorbans azalması

*($C_0=30 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{ZnO}=400 \text{ mgL}^{-1}$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=60 \text{ dak.}$).

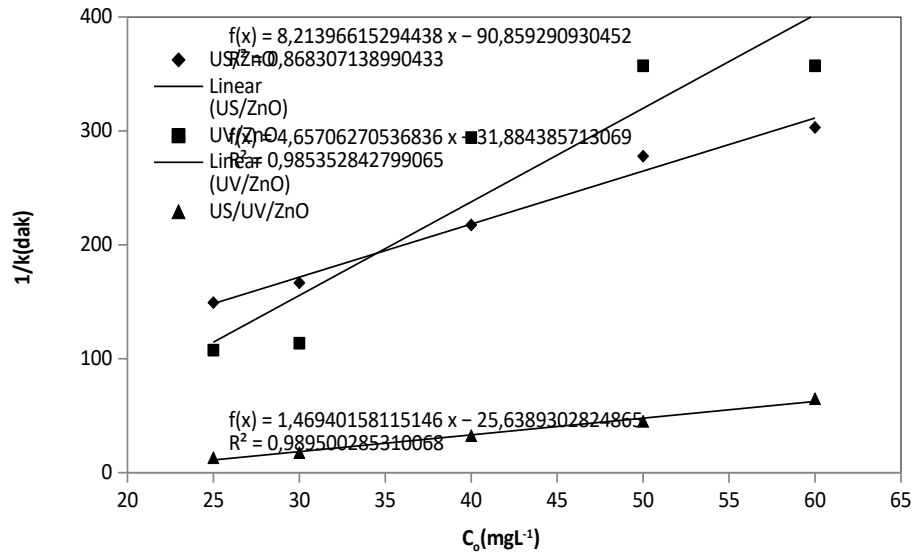
BB9 boyar maddesinin renk gideriminin üzerine pH'nın etkisini belirlemek için pH 2.5-7.5 arasında denemeler yapılmıştır. Yapılan denemeler sonucunda pH değerinin 2.5'den 5.5'e artması ile renk giderim oranı artmıştır. pH=7.5'de bu oran azalmıştır. Şekil 4.80'de görüldüğü gibi artan pH değeri ile r_0 (boyar madde parçalanma oranı) değerinde azalma görülmüştür. Bu durum foto- ve sonofotokatalitik reaksiyonların üzerine pH'nın etkisi ZnO'nun yüzey yükü ile açıklanabileceğinin bir göstergesidir.



Şekil 4.80. BB9'un farklı şartlardaki renk giderimine pH'nın etkisi

*($C_0=60 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{ZnO}=400 \text{ mgL}^{-1}$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=60 \text{ dak.}$).

Langmuir Hinshelwood Kinetik Modelinin BB9 boyar maddesinin ZnO katalizörü ile sono-, foto ve sonofotokatalitik oksidasyon uygulamaları çalışmasında birinci derece k hız sabitleri dikkate alınarak $1/k$ değerine karşı C_0 değerleri grafiğe çizilerek eğimden $1/k_c$ değeri, kesim noktasından ise $1/K_c$ değeri hesap edilmiştir (Şekil 4.81).



Şekil 4.81. BB9 boyar maddesinin Langmuir-Hinshelwood Kinetiği

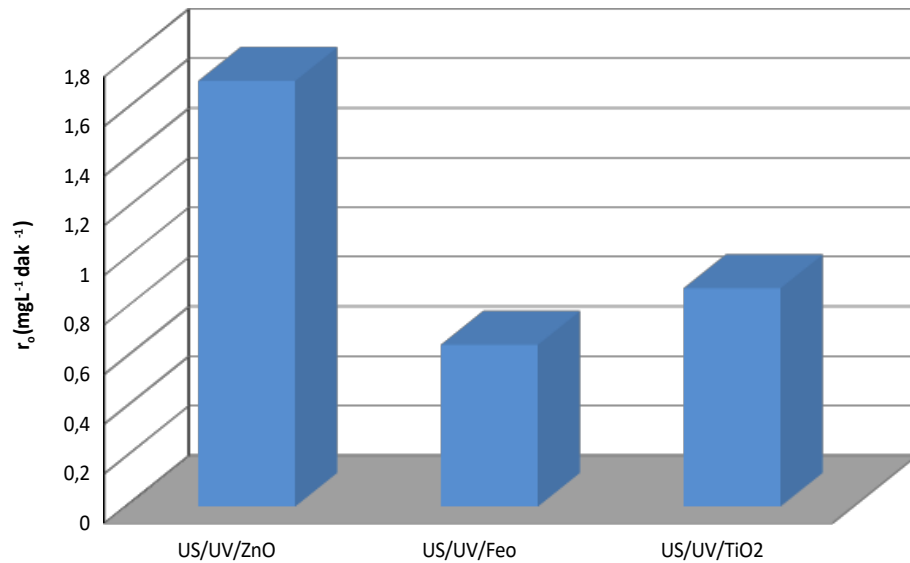
*(ZnO=400 mgL⁻¹, pH=5.5, T=20°C, t=60 dak.).

Sono-, foto- ve sonofotokatalitik oksidasyon üzerine başlangıç konsantrasyonları üzerine Langmuir-Hinshelwood kinetik modeli sonuçları Çizelge 4.8’de verilmiştir. K_e değeri boya moleküllerinin katalizöre adsorplanma sabitini k_c ise ikinci derece hız sabitini vermektedir.

Çizelge 4.8. BB9 boyar maddesinin farklı şartlardaki oksidasyonunun Langmuir-Hinshelwood sabitleri.

	K _e (mgL ⁻¹)	k _c (mgL ⁻¹ dak ⁻¹)	R ²
US/ZnO	0,1457	0,2147	0,9854
UV/ZnO	0,0903	0,1217	0,8693
US/UV/ZnO	0,0573	0,6805	0,9895

BB9 boyar maddesinin ZnO ile sonofotokatalitik oksidasyonunu farklı katalizörlerle karşılaştırmak üzere Fe⁰ ve TiO₂ ile de denemeler yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.82’de verilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda en iyi parçalanma oranı ZnO ile elde edilmiştir.



Şekil 4.82. BB9'un sonofotokatalitik oksidasyon ile renk giderimine farklı katalizörlerin etkisi

*($C_0=30 \text{ mgL}^{-1}$, ZnO, Fe⁰, TiO₂=400 mgL⁻¹, pH=5.5, T=20°C, t=60 dak.).

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada azo grubundan olan Basic Blue 9 (BB9) ve Direct Blue 71 (DB71) boyaalarının homojen ve heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) ile artırılabilirliği incelenmiştir. Boyar maddelerin artırılabilirliği renk, KOİ ve TOK parametreleri ölçülerek değerlendirilmiştir. Bütün denemeler 20 dakika sürede yapılmıştır.

Çalışmanın ilk kısmında homojen İOP'den olan Fenton oksidasyonu ile BB9 ve DB71 boyar maddelerinin artırılabilirliği incelenmiştir.

Azo grubuna ait BB9 boyar maddesinin Fenton (Fe⁺²/H₂O₂) oksidasyonu ile artırılmasında Fe⁺² dozu (1, 2, 3, 4 ve 5 mgL⁻¹), H₂O₂ dozu (25, 50, 75, 100 ve 15 mgL⁻¹), pH (2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 ve 7.0) ve boyar madde konsantrasyonunun (50, 100, 150, 200, 250 ve 300 mgL⁻¹) etkileri araştırılmıştır. 100 mgL⁻¹ konsantrasyonunda BB9 ile 3 mgL⁻¹ Fe⁺², 100 mgL⁻¹ H₂O₂, pH=3.0 ve 20°C sıcaklıkta %100 renk ve %90,9 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Sıcaklık artışının fazla bir etkisi olmadığı gözlenmiştir. BB9 boyar maddesinin kinetik hesaplamalarında birinci derece ve ikinci derece kinetik modeli ile BMG kinetik modeli uygulanmış. Sonuçlara göre BB9 boyar maddesinin Fenton oksidasyonu ile gideriminde birinci ve ikinci derece kinetiğe uymadığı ancak BMG kinetik modeline uyduğu belirlenmiştir. Ayrıca optimum olmayan şartlarda BB9 boyar maddesi için yapılan Fenton çalışmasında 200-800 nm dalga boylarında yapılan spektrum analizi sonucunda 200-400 nm arasındaki UV bölgedeki piklerin 400-800 nm arasındaki görünür bölgedeki piklere göre daha yavaş kaybolduğu gözlenmiştir.

Fenton-benzeri ($\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$) oksidasyon ile BB9 boyar maddesinin arıtılmasında Fe^0 dozu (0,1, 0,2, 0,3 ve 0,4 gL^{-1}), H_2O_2 dozu (25, 50, 75 ve 100 mgL^{-1}), pH (2.0, 3.0, 4.0, 5.0, ve 6.0) ve boyar madde konsantrasyonunun (50, 100, 150 ve 200 mgL^{-1}) etkileri araştırılmıştır. 100 mgL^{-1} konsantrasyonunda BB9 ile 0,1 gL^{-1} Fe^0 , 75 mgL^{-1} H_2O_2 , pH=3.0 ve 20°C sıcaklıkta %99 renk ve %84,6 KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

Azo grubuna ait DB71 boyar maddesinin Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$) oksidasyonu ile arıtılmasında ise Fe^{+2} dozu (0, 1, 2, 3, 4 ve 5 mgL^{-1}), H_2O_2 dozu (0, 25, 50, 75, 100, 125 ve 150 mgL^{-1}), pH (2.0, 3.0, 4.0, 5.0 ve 6.0), boyar madde konsantrasyonunun (25, 50, 75, 100, 125 ve 150 mgL^{-1}) ve sıcaklığın (20, 30, 40, 50 ve 60°C) etkileri araştırılmıştır. 100 mgL^{-1} konsantrasyonunda DB71 ile 3 mgL^{-1} Fe^{+2} , 125 mgL^{-1} H_2O_2 , pH=3.0 ve 20°C sıcaklıkta %94 renk ve %50,7 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Sıcaklığın 60°C'ye yükselmesi ile %99 renk, %65 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. DB71 boyar maddesinin kinetik hesaplamalarında birinci derece ve ikinci derece kinetik modeli ile BMG kinetik modeli uygulanmış. Sonuçlara göre DB71 boyar maddesinin Fenton oksidasyonu ile gideriminde birinci ve ikinci derece kinetikte göre BMG kinetik modeline daha iyi uyduğu belirlenmiştir. Ayrıca optimum olmayan şartlarda DB71 boyar maddesi için yapılan Fenton çalışmasında 200-800 nm dalga boylarında yapılan spektrum analizi sonucunda 200-400 nm arasındaki UV bölgedeki piklerin 400-800 nm arasındaki görünür bölgedeki piklere göre daha yavaş kaybolduğu gözlenmiştir.

Fenton-benzeri ($\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$) oksidasyon ile DB71 boyar maddesinin arıtılmasında Fe^0 dozu (0,1, 0,2, 0,3 ve 0,4 gL^{-1}), H_2O_2 dozu (15, 30, 50, 75, 100 ve 150 mgL^{-1}), pH (2.0, 2.5, 3.0, 4.0, 5.0, ve 6.0), boyar madde konsantrasyonunun (100, 150, 200, 250, 300, 400 ve 500 mgL^{-1}) ve sıcaklığın (20, 30, ve 40°C) etkileri araştırılmıştır. 100 mgL^{-1} konsantrasyonunda DB71 ile 0,2 gL^{-1} Fe^0 , 50 mgL^{-1} H_2O_2 , pH=2.5 ve 20°C sıcaklıkta %100 renk ve KOİ giderim verimi elde edilmiştir. 400 mgL^{-1} DB71 konsantrasyonunda bile %100 renk %93,2 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Sıcaklık artışı ile verim düşmüştür. DB71 boyar maddesinin Fenton-benzeri oksidasyon ile giderimi için başlangıç konsantrasyonlarına uygulanan BMG kinetik modeli ile bütün konsantrasyonlarda $R^2 > 0,9$ sonuçları elde edilerek BMG kinetiğine uyduğu

belirlenmiştir. Ayrıca optimum olmayan şartlarda 200-800 nm arasında yapılan spektrum analizi sonucunda UV bölgesindeki aromatiklik giderimin görünür bölgeye göre çok yavaş olduğu gözlenmiştir. Ayrıca renk gideriminin ilk dakikalarda daha hızlı olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak Fenton ve Fenton-benzeri oksidasyon sistemleri düşük pH'larda optimum Fe/H₂O₂ dozlarında özellikle boyar madde içeren atıksuların arıtımında yeterli ve etkili bir uygulama alanına sahip olduğu belirlenmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında İOP'den olan ultrases ile DB71 boyar maddesinin arıtılabilirliği incelenmiştir. Ultrasesin tek başına kullanımı yeterli olmadığı için farklı katalizör kullanılarak etkinliği artırılmıştır. Aynı zamanda boyanın doğal pH (pH=5.5)'sında giderim verimi düşük olduğu için optimum pH değerleri ve optimum katalizör değerleri belirlenmiştir.

DB71'in 20 kHz US ile arıtılabilirliğini araştırmak üzere 50 mgL⁻¹ boya konsantrasyonunda ilk önce farklı dalga genliklerindeki (%90, %60 ve %30) optimum Fe^o dozunu belirlemek için farklı Fe^o dozlarında (0, 0,1, 0,2 ve 0,3 gL⁻¹) optimum pH değerinin belirlendiği (pH=2.5, 3.0, 4.0 ve 5.5) pH=2.5'da denemeler yapılmıştır. Yapılan denemeler sonucunda her üç dalga genliğinde de 0,3 gL⁻¹ Fe^o dozajında en yüksek renk giderimi sağlanmıştır. En yüksek gideriminin elde edildiği %90 dalga genliğinde %91,2 renk %97,2 TOK giderimi elde edilmiştir. Ayrıca pH=2.5 ve %90 dalga genliğinde, aynı boya konsantrasyonuna yalnızca 30, 50, 75 ve 100 mgL⁻¹ H₂O₂ ilave edilerek etkisi araştırılmış ve 75 mgL⁻¹ H₂O₂ konsantrasyonunda %64,1 renk giderimi sağlanmıştır.

DB71 boyar maddesinin 20 kHz ve %90 dalga genliğinde US ile arıtılabilirliğini incelemek ve etkinliğini artırmak üzere 50 mgL⁻¹ boyar madde konsantrasyonunda Cu^o dozu (0, 0,5, 1 ve 2 gL⁻¹) ve pH (2.5, 3.0, 4.0 ve 5.5) denemeleri yapılmıştır. Yapılan denemeler sonucunda en yüksek renk giderim verimi pH=2.5 ve 2 gL⁻¹ Cu^o ile %58 renk giderimi elde edilmiştir. Sadece US ile yapılan çalışmada verim %48,7 iken 0,5, 1 ve 2

gL^{-1} Cu° ilavesi ile elde edilen verimler sırasıyla %52,2, 55,8 ve 58 olarak bulunmuştur. pH 'nın etkisi ise çok fazla olmakla birlikte pH=2.5'de verim %58 iken pH=3.0'de %48.5 doğal pH'sında ise %10 olmuştur.

DB71 boyar maddesinin 20 kHz %90 dalga genliğinde US ile arıtılabilirliğini incelemek ve etkinliğini artırmak üzere 50 mgL^{-1} boyar madde konsantrasyonunda ve 2 gL^{-1} ZnO dozunda yapılan pH (2.5, 3.0, 4.0 ve 5,5) denemesi sonucunda en yüksek verim pH=2.5 ile elde edilmiştir. Ayrıca ZnO dozu (0, 0,5, 1 ve 2 gL^{-1}) ve boyar madde konsantrasyonu ($50, 100, 200$ ve 250 mgL^{-1}) denemeleri yapılmıştır. Yapılan denemeler sonucunda pH=2.5, 2 gL^{-1} ZnO ile yapılan konsantrasyon çalışmasında renk giderim verimleri sırasıyla %100, 100, 99 ve 70 olarak bulunmuştur. Sonuç olarak ZnO ile yüksek boya konsantrasyonunda bile yeterli ve çok iyi verim elde edilmiştir.

DB71 boyar maddesinin 20 kHz %90 dalga genliğinde US ile arıtılabilirliğini incelemek ve etkinliğini artırmak üzere 100 mgL^{-1} boyar madde konsantrasyonunda ve 1 gL^{-1} TiO_2 dozunda yapılan pH (2.5, 3.0 ve 5,5) denemesi sonucunda en yüksek verim pH=2.5 ile elde edilmiştir. Ayrıca TiO_2 dozu (0, 0,1, 0,5 ve 1 gL^{-1}) ve boyar madde konsantrasyonu ($50, 100, 150$ ve 200 mgL^{-1}) denemeleri sonucunda pH=2.5 ve 1 gL^{-1} TiO_2 ile yapılan çalışmada en yüksek renk giderim verimleri çalışılan konsantrasyonlarda sırasıyla %100, 73,8, 55,9 ve 44,2 olarak bulunmuştur. Sonuç olarak TiO_2 ile yeterli ve iyi bir verim elde edilmiştir.

DB71 boyar maddesinin 20 kHz %90 dalga genliğinde US ile arıtılabilirliğini incelemek ve etkinliğini artırmak üzere 100 mgL^{-1} boyar madde konsantrasyonunda ve 1 gL^{-1} aktif karbon dozunda yapılan pH (2.0, 2.5 ve 5,5) denemesi sonucunda en yüksek verim pH=2.0'de %78,1 olarak bulunmuştur. DB71 boyar maddesinin 20 kHz %90 dalga genliğinde aktif karbon dozu ($0,5, 1$ ve 2 gL^{-1}) ve boyar madde konsantrasyon ($50, 75, 100$ ve 125 mgL^{-1}) denemesi sonucunda ise 1 gL^{-1} aktif karbon, pH=2.0'de çalışılan konsantrasyonlarda verimler sırasıyla %92,5, 82, 78,1 ve 57,5 olarak bulunmuştur.

Son olarak DB71 boyar maddesinin 20 kHz %90 dalga genliğinde US ile arıtılabilirliğini incelemek ve etkinliğini artırmak üzere 50 mgL⁻¹ boyar madde konsantrasyonunda, pH (2.0, 3.0 ve 5,5) ve butanol miktarının (125, 250 ve 500 mgL⁻¹) etkileri araştırılmıştır ve en yüksek verim pH=2.0 ve 250 mgL⁻¹ t-butanol ile %48,4 olarak bulunmuştur. Sonuç olarak t-butanolun US ile arıtılmasında çalışılan diğer katalizörlere göre etkisi daha azdır.

Çalışmanın bu son kısmında azo boyası olan DB71'in homojen ve heterojen İOP ile karşılaştırmalı oksidasyonu incelenmiştir. 100 mgL⁻¹ DB71'in homojen sonokatalitik (US, H₂O₂, US/H₂O₂, US/Fe⁺², US/Fe⁺²/H₂O₂) ve heterojen sonokatalitik (US, H₂O₂, US/H₂O₂, US/Fe⁰, US/ZnO, US/TiO₂, US/Cu⁰, US/AC, US/t-butanol) ortamlarda 20 kHz ve %90 dalga genliğinde US ile parçalanabilirliği incelenmiştir.

DB71'in homojen sonokatalitik parçalanabilirliğinin araştırılmasında pH=3.0 ile yapılan denemelerde ortama ilave edilen 3 mgL⁻¹ Fe⁺² ile DB71 boyar maddesinin giderim verimi artmıştır. Tek olarak uygulanan ultrasonik ışımada %43,3, US/Fe⁺² ile %45,4 verim elde edilirken US/Fe⁺²/H₂O₂ kombinasyonunda ise %54,6'lık verim elde edilmiştir.

DB71'in heterojen sonokatalitik ortamdaki parçalanmasını incelemek üzere pH=2.5'de Fe⁰, ZnO, TiO₂ ve Cu⁰ ilave edilerek DB71'in giderimi araştırılmıştır. Bu pH değerinde sadece US, H₂O₂ ve US/H₂O₂ ile giderim verimleri sırasıyla %22,8, 48,1 ve 54,6 iken 0,2 gL⁻¹ Fe⁰ ilavesi ile verim artmış ve US/Fe⁰ ile verim %90,1 US/ Fe⁰ /H₂O₂ ile %100 olmuştur. %100 renk gideriminin elde edildiği US/ Fe⁰ /H₂O₂ kombinasyonunda %30,9 KOİ ve %43,8 TOK giderimi elde edilmiştir. Aynı şartlarda ortama ilave edilen 1gL⁻¹ TiO₂, ZnO ve Cu⁰ ile yine verimde artış gözlenmiştir. US/TiO₂, US/ZnO ve US/Cu⁰ ile renk giderim verimleri sırasıyla %73,8, 97,3 ve 62,8 bunlara ilave edilen H₂O₂ ile de %83,8, 98,4 ve 72,2 olarak bulunmuştur. H₂O₂ ilavesi renk giderimini artırmış ve sonuç olarak en en iyi verim Fe⁰ ile elde edilmiştir. US/Cu⁰/TiO₂ kombinasyonunda ise %94' lük bir verim elde edilmiştir.

pH=2.0'de aktif karbon ve t-butanol ilavesi ile heterojen sonokatalitik olarak DB71'in gideriminde ise US/AC ve US/t-butanol ile renk giderim verimleri sırasıyla %78,1 ve %75 olarak bulunmuştur. Ancak US/AC ortamına ilave edilen H₂O₂, renk giderim verimini %81,9'a yükseltirken, US/t-butanol ortamına ilave edilen H₂O₂ ise renk giderim verimini %56,1'e düşürmüştür.

100 mgL⁻¹ DB71'in homojen fotokatalitik (UV, H₂O₂, UV/H₂O₂, UV/Fe⁺², UV/Fe⁺²/H₂O₂) ve heterojen fotokatalitik (UV, H₂O₂, UV/H₂O₂, UV/Fe⁰, UV/ZnO, UV/TiO₂, UV/Cu⁰, UV/AC, UV/t-butanol) homojen fotokatalitik (UV, H₂O₂, UV/H₂O₂, UV/Fe⁺², UV/Fe⁺²/H₂O₂) ve homojen sonofotokatalitik (US/UV, H₂O₂, US/UV/Fe⁺², US/UV/Fe⁺²/H₂O₂) ortamlarda 254 nm UV ışık kaynağı ile parçalanabilirliği incelenmiştir.

DB71'in homojen fotokatalitik parçalanabilirliğinin araştırılmasında pH=3.0 ile yapılan denemelerde ortama ilave edilen 3 mgL⁻¹ Fe⁺² ile DB71 boyar maddesinin giderim verimi artmıştır. Tek olarak uygulanan UV ışımada %40,4, UV/Fe⁺² ile %49,9 verim elde edilirken UV/Fe⁺²/H₂O₂ kombinasyonunda ise %60,2'lik verim elde edilmiştir.

DB71 'in heterojen fotokatalitik ortamdaki parçalanmasını incelemek üzere pH=2.5'de Fe⁰, ZnO, TiO₂ ve Cu⁰ ilave edilerek DB71'in giderimi araştırılmıştır. Bu pH değerinde sadece UV, H₂O₂ ve UV/H₂O₂ ile giderim verimleri sırasıyla %46,8, 48,1 ve 42,4 iken 0,2g⁻¹ Fe⁰ ilavesi ile verim artmış ve UV/Fe⁰ ile verim %62,4, UV/ Fe⁰ /H₂O₂ ile %100 olmuştur. %100 renk gideriminin elde edildiği UV/ Fe⁰ /H₂O₂ kombinasyonunda %32,1 KOİ ve %54 TOK giderimi elde edilmiştir. Aynı şartlarda ortama ilave edilen 1g⁻¹ TiO₂, ZnO ve Cu⁰ ile yine verimde artış gözlenmiştir. UV/TiO₂, UV/ZnO ve UV/Cu⁰ ile renk giderim verimleri sırasıyla %78,4, 100 ve 46,6 bunlara ilave edilen H₂O₂ ile de UV/TiO₂/H₂O₂ ortamında verim %65,1'e düşmüş UV/ZnO/H₂O₂ kombinasyonunda verim %100 ve UV/Cu⁰/H₂O₂ ise verim %51,6'ya yükselmiştir. UV/Cu⁰/TiO₂ kombinasyonunda ise %80,7'lik bir verim elde edilmiştir.

pH=2.0'de aktif karbon ve t-butanol ilavesi ile heterojen fotokatalitik olarak DB71'in gideriminde ise UV/AC ve UV/t-butanol ile renk giderim verimleri sırasıyla %75,1 ve %69,3 olarak bulunmuştur. Ancak UV/AC ortamına ilave edilen H₂O₂, renk giderim verimini %85,3'e yükseltirken, UV/t-butanol ortamına ilave edilen H₂O₂ ise renk giderim verimine fazla bir etkisi olmamakla birlikte %68,7 olarak kısmen düşürmüştür.

100 mgL⁻¹ DB71'in homojen sonofotokatalitik (H₂O₂, US/UV, US/UV/H₂O₂, US/UV/Fe⁺², US/UV/Fe⁺²/H₂O₂) ve heterojen sonofotokatalitik (H₂O₂, US/UV, UV/H₂O₂, US/UV/Fe⁰, US/UV/ZnO, US/UV/TiO₂, US/UV/Cu⁰, US/UV/AC, US/UV/t-butanol) ortamlarda 20 kHz'lik US ve 254 nm UV ışık kaynağı ile parçalanabilirliği incelenmiştir.

DB71'in homojen sonofotokatalitik parçalanabilirliğinin araştırılmasında pH=3.0 ile yapılan denemelerde ortama ilave edilen 3 mgL⁻¹ Fe⁺² ile DB71 boyar maddesinin giderim verimi artmıştır. Tek olarak uygulanan US/UV ışımada %45 renk giderim verimi elde edilirken US/UV/Fe⁺² ile %47,2, US/UV/Fe⁺²/H₂O₂ kombinasyonunda ise %57,8'lik bir verim elde edilmiştir.

DB71'in heterojen sonofotokatalitik ortamdaki parçalanmasını incelemek üzere pH=2.5'de Fe⁰, ZnO, TiO₂ ve Cu⁰ ilave edilerek DB71'in giderimi araştırılmıştır. Bu pH değerinde sadece US/UV ile renk giderim verimi %46,4 iken 0,2g⁻¹ Fe⁰ ilavesi ile verim artmış ve US/UV/Fe⁰ ile verim %91,2, US/UV/Fe⁰/H₂O₂ ile bu verim %100 olmuştur. Aynı şartlarda ortama ilave edilen 1g⁻¹ TiO₂, ZnO ve Cu⁰ ile yine verimde artış gözlenmiştir. US/UV/TiO₂, US/UV/ZnO ve US/UV/Cu⁰ ile renk giderim verimleri sırasıyla %83,6, 99,1 ve 63,6'ya yükselmiştir. Bunlara ilave edilen H₂O₂ ile de verimde azda olsa bir düşüş gözlenmiştir. US/UV/ZnO/TiO₂ kombinasyonunda ise %100'lük bir verim elde edilmiştir.

Çalışmanın en son kısmında ise DB71 ve BB9 boyar maddelerinin sono-, foto- ve sonofotokatalitik oksidasyon ile renk giderimi çalışmalarına düşük konsantrasyon, daha uzun reaksiyon süresi ve doğal pH'larında Langmuir Hinshelwood kinetik modeli

uygulanmıştır. DB71 boyar maddesinin BB9 boyar maddesine göre bu modele daha iyi uyduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Abdul, J.M., Kumar, M., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., 2012. Removal of metsulfuron methyl by Fenton reagent. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18, 137–144.
- Adeyemi, Y.G. 2001. Sonochemistry: Environmental Science and Engineering Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 4681-4715.
- Akbal, F., Balkaya, N., 2002. Toksik organik kirleticilerin gideriminde ileri oksidasyon teknolojileri. *Derleme Yazısı YTÜD*, 4.
- Aleboye, A., Olya, M.E., Aleboye, H., 2007. Electrical Energy Determination for an Azo Dye Decolorization and Mineralization by UV/ H₂O₂ Advanced Oxidation Process. *Chemical Engineering Journal*, 137(3), 518-524.
- AlHamedi, F.H., Rauf, M.A., Salman Ashraf, S., 2009. Degradation studies of Rhodamine B in the presence of UV/H₂O₂. *Desalination*, 239, 159-166.
- Anonim, 1998. *Advanced Photochemical Oxidation Process, Handbook*, US. EPA, Washington, DC.
- APHA, AWWA and WPCF, 1985. *Standart Methods For the Examination of Water and Wastwater*. Sixteenth Edition, Washington, DC.
- Arslan-Alaton, I., Alaton, I., 2007. Degradation of Xenobiotics Originating from the Textile Preparation, Dyeing, and Finishing Industry Using Ozonation and Advanced Oxidation. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 68, 98-107.
- Arslan-Alaton, I., Tureli, G., Olmez-Hanci, T. 2009. Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 202,142–153.
- Ashokkumar, M. and Grieser, F., 2005. A comparison between multibubble sonoluminescence Intensity and the temperature within cavitation bubbles. *Journal of the American Chemical Society*, 127, 5326-5327.
- Ay, F., Cokay Catalkaya, E., Kargi, F., 2009. A statistical experiment design approach for advanced oxidation of Direct Red azo-dye by photo-Fenton treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 230–236.
- Aydın, A.F., Sarıkaya, H.Z., 2002. Biyolojik proseslerle arıtılmış afyon alkaloidleri endüstrisi atıksularının Fenton Oksidasyonu ile ileri arıtımı. *itüdergisi/d mühendislik Cilt:1 Sayı:1*

- Bae, J.S., Freeman, H.S., 2007. Aquatic toxicity evaluation of new direct dyes to the *Daphnia magna*. *Dyes and Pigments*, 73,81-85.
- Barzegar, M., Habibi-Yangjeh, A., Behboudnia M., 2009. Template-free preparation and characterization of nanocrystalline ZnO in aqueous solution of [EMIM] [EtSO₄] a salow-costionic liquid using ultrasonic irradiation an dphotocatalytic activity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70, 1353–1358.
- Bergamini, R.B.M., Azevedo, E.B., Raddi de Araújo, L.R., 2009. Heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous TiO₂ suspensions: Decolorization kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 149,215–220.
- Baumgarte, U., 1987. Reduktions und Oxidations-Prozesse beim Färben mit Küpenfarbstoffen. *Melliand Textilberichte*, 68, 189-195.
- Başer, I., İnancı, Y., 1990. Boyar Madde Kimyası. Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları, 47-52, 35-37, 90-187.
- Behnajady, M.A., Modirshahla, N., Shokri, M., Vahid, B., 2009. Design equation with mathematical kinetic modeling for photooxidative degradation of C.I. Acid Orange 7 in an annular continuous-flow photoreactor. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 168–173.
- Behnajady, M.A., Modirshahla, N., 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.
- Birgül, A., Kutlu, S., Solmaz, A., 2007. Tekstil Endüstrisi Atıksuları Üzerinde İleri Oksidasyon ve Kimyasal Arıtma Prosesleri Kullanılarak KOİ ve Renk Gideriminin Araştırılması. *Ekoloji*, 15(62), 72-80.
- Bouasla, C., El-Hadi Samar, M., Ismail, F., 2010. Degradation of methyl violet 6B dye by the Fenton process. *Desalination*, 254, 35–41.
- Boziç, M. and Kokol, V., 2008. Ecological alternatives to the reduction and oxidation processes in dyeing with vat and sulphur dyes. *Dyes and Pigments*, 76(2), 299-309 .
- Burkinshaw, S.M., Kumar N., 2010. Polyvinyl alcohol as an aftertreatment: Part 3 direct dyes on cotton. *Dyes and Pigments*, 85, 124-132.
- Chang, M.W., Chung, C.C., Chern, J.M., Chen, T.S., 2010. Dye decomposition kinetics by UV/ H₂O₂: Initial rate analysis by effective kinetic modelling methodology. *Chemical Engineering Science*, 65,135-140.
- Chang, S.H., Chuang, S.H., Li, H.C., Liang, H.H., 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.
- Chang, S.H., Wang, K.S., Li, H.C., Wey, M.Y., Chou, J.D., 2009. Enhancement of Rhodamine B removal by low-cost fly ash sorption with Fenton pre-oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1131-1136.

- Costa, R. C.C., Moura, F.C.C., Ardisson, J.D. Fabris, J.D., Lago, R.M., 2008. Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites prepared by controlled reduction of iron oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 83, 131–139.
- Çokay, E., Şengül, F., 2006. Toksik Kirleticilerin İleri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtımı. DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi 8 (2), 1-9.
- Dai, Y., Li, F., Ge, F., Zhu, F., Wu, L., Yang, X., 2006. Mechanism of the enhanced degradation of pentachlorophenol by ultrasound in the presence of elemental iron. *Journal of Hazardous Materials*, B(137), 1424–1429.
- Daneshvar, N., Rasoulifard, M.H., Khataee, A.R., Hosseinzadeh, F., 2007. Removal of C.I. Acid Orange 7 from aqueous solution by UV irradiation in the presence of ZnO nanopowder. *Journal of Hazardous Materials*, 143, 95–101.
- Diler, E., 2010. Sulu Ortamda Bulunan Azo Boyar Maddelerinin Fotokatalitik Oksidasyon Yöntemi ile Parçalanması ve Kinetik Parametrelerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Dutta, K., Mukhopadhyay, S., Bhattacharjee, S., Chaudhuri, B., 2001. Chemical oxidation of Methylene Blue using a Fenton-like reaction. *Journal of Hazardous Materials*, B(84), 57–71.
- Edecan M.E., 2006. Kombine Ultrases/Aktif Karbon Kullanarak Tekstil Boyar Maddesinin Renk Gideriminin Modellenmesi ve Optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- El-Daly, H.A., Habib, A.F.M., Borhan El-Din, M. A., 2005. Kinetic investigation of the oxidative decolorization of Direct Green 28 and Direct Blue 78 by hydrogen peroxide. *Dyes and Pigments*, 66, 161-170.
- Elmorsi, T.M., Riyad, Y.M., Mohamed, Z.H., Abd El Bary, H.M.H., 2010. Decolorization of Mordant red 73 azo dye in water using H₂O₂/UV and photo-Fenton treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 174, 352–358.
- Eren, Z., 2009. İleri Oksidasyon Prosesleri ile Tekstil Boyar Maddelerinin ve Tekstil Atıksularının Arıtılması. Doktora Tezi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Eren, Z., Ince, N.H., 2010. Sonolytic and sonocatalytic degradation of azo dyes by low and high frequency ultrasound. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 1019–1024.
- Feng, X., Zhu, S., Hou, H., 2006. Investigation of 207 nm UV Radiation for Degradation of Organic Dye in Water. *Water SA*, 32(1), 43-48.
- Ferreira, E.S.B., Hulme, A.N., McNab, H. and Quye, A. 2004. The natural constituents of historical textile dyes. www.rsc.org/csr.
- Ferreira-Leitao, V.S., Andrade de Carvalho, M.E., Bon, E.P.S., 2007. Lignin peroxidase efficiency for Methylene Blue decolouration: Comparison to reported methods. *Dyes and Pigments*, 74, 230-236.

- Fu, F., Wang, Q., Tang, B., 2010. Effective degradation of C.I. Acid Red 73 by advanced Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 174, 17–22.
- Galindo, C., Kalt, A., 1999. UV/H₂O₂ oxidation of azo dyes in aqueous media: evidence of a structure–degradability relationship. *Dyes and Pigments*, 42, 199–207.
- Gao, X.D., Li, X.M., Yu, W.D., Li, L., Peng, F., Zhang C.Y., 2006. Microstructure analysis and formation mechanism of ZnO nanoporous film via the ultrasonic irradiation mediated SILAR method. *Journal of Crystal Growth*, 291, 175–182.
- Garcia, J.C., Oliveira, J.L., Silva, A.E.C., Oliveira, C.C., Nozaki, J. and de Souza, N.E., 2007. Comparative Study of the Degradation of Real Textile Effluents by Photocatalytic Reactions Involving UV/TiO₂/H₂O₂ and UV/Fe⁺²/ H₂O₂ Systems. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 105-110.
- Garza-Tovar, L.L., Torres-Martinez, L.M., Rodriguez, D.B., Gomez, R., Angel, G.D. 2006. Photocatalytic degradation of methylene blue on Bi₂MNbO₇ (M=Al, Fe, In, Sm) sol–gel catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 247, 283–290.
- Georgiou, D., Melidis, P., Aivasidis, A., Gimouhopoulos, K., 2002. Degradation of azo reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. *Dyes and Pigments*, 52, 69–78.
- Giri, R.R., Ozaki, H., Ota, S., Taniguchi, S., Takanami, R., 2010. Influence of inorganic solids on photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid with UV and TiO₂ fiber in aqueous solution. *Desalination*, 255, 9-14.
- Golob, V., Tušek, L., 1999. VIS absorption spectrophotometry of disperse dyes. *Dyes and Pigments* 40, 211-217.
- Gomathi Devi, L., Girish Kumar, S., Mohan Reddy, K., Munikrishnappa. C., 2009. Photo degradation of Methyl Orange an azo dye by Advanced Fenton Process using zero valent metallic iron: Influence of various reaction parameters and its degradation mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 459-467.
- Gönder, Z.B., 2004. Fenton Prosesi ve İyon Değişimi Kombinasyonu ile Renkli Atıksuların Arıtımı. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Gönder, Z.B., Barlas, H., 2005. Fenton prosesi ile renkli atıksulardan renk ve KOİ giderimi. II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi MBGAK 2005 İstanbul 17–19.
- Gul, Ş., Ozcan-Yıldırım, Ö., 2009. Degradation of Reactive Red 194 and Reactive Yellow 145 azo dyes by O₃ and H₂O₂/UV-C processes. *Chemical Engineering Journal*, 155, 684-690.
- Gupta, V.K., Suhas, 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal -A review. *Journal of Environmental Management*, 90, 2313-2342.
- Guyer, G.T., Ince, N.H., 2011. Degradation of diclofenac in water by homogeneous and heterogeneous sonolysis. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18, 114-119.

- Gürtekin, E., Şekerdağ, N., 2008. Bir İleri Oksidasyon Prosesi: Fenton Prosesi. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi 14:3, 229-236.
- Güzel, B., Akgerman, A., 2000. Mordant dyeing of wool by supercritical processing. The Journal of Supercritical Fluids, 18(3), 247-252 .
- Hameed, B.H., Lee T.W., 2009. Degradation of malachite green in aqueous solution by Fenton process. Journal of Hazardous Materials, 164, 468–472.
- Hanay, Ö., Hasar, H., 2007. Fenton Oksidasyon Prosesi ile Tekstil Endüstrisi Atıksuyunda Renk Giderimi. Fırat Üniv. Fen ve Müh. Bil. Dergisi 19(4), 505-509.
- Hielscher, T., 2005. Ultrasonic production of nano-size dispersions and emulsions, paper presented at 1st Workshop on Nano Technology Transfer, ENS Paris, 14-16 December, Paris France.
- Hui Sun, J., Shi, S-H., Lee, Y-F., Sun, S-P., 2009. Fenton oxidative decolorization of the azo dye Direct Blue 15 in aqueous solution. Chemical Engineering Journal, 155, 680-683.
- Hsueh, C.L., Huang, Y.H. Wang, C.C. Chen, C.Y., 2005. Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system. Chemosphere, 58, 1409-1414.
- Işık, M., 2004. Simüle Tekstil Atıksuyunun Anaerobik/Aerobik Arıtımı. Ekoloji, 14(53), 1-8.
- İlhan, F., Kurt, U., Apaydın, Ö., 2007. Arslankaya, E., Gönüllü, M.T., Elektrokimyasal arıtım ve uygulamaları: katı atık sızıntı suyu çalışması. Turkey Ab sürecinde Türkiye’de Katı Atık Yönetimi ve Çevre Sorunları Sempozyumu.
- Jia, X., Fan, H., Zhang, F., Qin L., 2010. Using sonochemistry for the fabrication of hollow ZnO microspheres. Ultrasonics Sonochemistry, 17, 284-287.
- Kanat, A., 2009. Ultraviyole ışınları ile suların dezenfeksiyonu. IX. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi. 6-9 Mayıs, İzmir.
- Kang, Y.W., Cho, M-J., Hwang, K-Y., 1999. Correction of Hydrogen Peroxide İnterference on Standart Chemical Oxygen Demand Test. Water Research, 33(5), 1247-1251.
- Kasiri, M.B., Aleboyeh, H., Aleboyeh, A., 2008. Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. Applied Catalysis B: Environmental, 84, 9-15.
- Kaur, S., Singh, V., 2007. Visible light induced sonophotocatalytic degradation of Reactive Red dye 198 using dye sensitized TiO₂. Ultrasonics Sonochemistry, 14, 531-537.
- Kavitha, V., Palanivelu, K., 2005. Destruction of cresols by Fenton oxidation process. Water Research, 39, 3062-3072.
- Kamel, D., Sihem, A., Halima, C., Tahar, S., 2009. Decolourization process of an azoique dye (Congo red) by photochemical methods in homogeneous medium. Desalination, 247, 412-422.

- Kirk-Othmer, 2001, Dialog Ondisk Books v3.21 and Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. [CD-ROM]. The Dialog Cor. USA.
- Laborde, J.L., Bouyer, C., Caltagirone, J.P., & Gerard, A., 1998. Acoustic bubble cavitation at low frequencies. *Ultrasonics*, 36, 589-594.
- Leighton, T.G., 1994. *The Acoustic Bubble*. Academic Press, San Diego.
- Lin, J.J., Zhao, X.S., Liu, D., Yu, Z.G., Zhang, Y., Xu, H., 2008. The decoloration and mineralization of azo dye C.I. Acid Red 14 by sonochemical process: Rate improvement via Fenton's reactions. *Journal of Hazardous Materials*, 157, 541-546.
- Lorimer, J.P., Mason, T.J., 1987. Sonochemistry Part 1. The Physical Aspects. *Chem. Soc. Rev.*, 16, 239-274.
- Kocaer, F.O., Alkan U., 2002. Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 7, Sayı 1.
- Madhavan, J., Kumar, P.S.S., Anandan, S., Grieser, F., Ashokkumar, M., 2010. Degradation of acid red 88 by the combination of sonolysis and photocatalysis. *Separation and Purification Technology*, 74, 336-341.
- Mason, T.J. 1992. *Practical Sonochemistry: Users Guide to Applications in Chemistry and Chemical Engineering*, Ellis Horwood Ltd, New York.
- Mason, T.J. 1998. Power Ultrasound in Food Processing. In *ultrasound in food processing* (Powey MJW, Mason TJ, Eds). London: Blackie Academic and Professional, pp 105-150.
- Mason, T.J., 2000. *Sonochemistry*, Oxford Chemistry Primers, Oxford, UK.
- Mason, T.J., Lorimer, J.P., 1988. General principles. In *Sonochemistry: theory, applications and uses of ultrasound in chemistry*, pp. 17-63 (Eds. T. J. Mason & J. P. Lorimer). Ellis Horwood: Chichester.
- Mason, T.J., Collings, A., Sumel, A., 2004. Sonic and ultrasonic removal of chemical contaminants from soil in the laboratory and on a large scale. *Ultrasonics Sonochemistry*, 11, 205-210.
- Mercimek, H.A., 2007. *Trametes versicolor*'ın Tekstil Boyalarının Gideriminde Kullanım Olanakları. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Merouani, S., Hamdaoui, O., Saoudi, F., Chiha, M., 2010. Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: Effects of additives. *Chemical Engineering Journal*, 158, 550-557.
- Moholkar, V.S., Rekveld, S., & Warmoeskerken, M.M.C.G. 2000. Modeling of the acoustic pressure fields and the distribution of the cavitation phenomena in a dual frequency sonic processor. *Ultrasonics*, 38, 666-670.
- Moon, B.H., Park, Y.B., Park, K.H., 2011. Fenton oxidation of Orange II by pre-reduction using nanoscale zero-valent iron. *Desalination*, 268, 249-252

- Muruganandham, M., Swaminathan, M. 2004. Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology. *Dyes and Pigments*, 63, 315-321.
- Muruganandham, M., Swaminathan, M., 2006. Advanced Oxidative Decolourisation of Reactive Yellow 14 Azo Dye by UV/TiO₂, UV/ H₂O₂, UV/ H₂O₂/Fe⁺² Processes- A Comparative Study. *Separation and Purification Technology*, 48, 297-303.
- Muthukumaran, S., Kentish, S.E., Stevens, G.W., & Ashokkumar, M. 2006. Application of Ultrasound in Membrane Separation processes: A Review. *Rev. Chem. Eng.*, 22, 155-194.
- Muthukumari, B., Selvam, K., Muthuvel, I., Swaminathan, M. 2009. Photoassisted hetero-Fenton mineralisation of azo dyes by Fe(II)-Al₂O₃ catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 153, 9-15.
- Novak, N., Le Marechal, A.M., Bogataj, M., 2009. Determination of cost optimal operating conditions for decoloration and mineralization of C. I. Reactive Blue 268 by UV/ H₂O₂ process. *Chemical Engineering Journal*, 151, 209-219.
- Okitsu, K., Nanzai, B., Kawasaki, K., Takenaka, N., Bandow, H., 2009. Sonochemical decomposition of organic acids in aqueous solution: Understanding of molecular behavior during cavitation by the analysis of a heterogeneous reaction kinetics model. *Ultrasonics Sonochemistry* 16, 155-162.
- Özdemir, C., Öden, M.K., Şahinkaya, S., Kalıpçı, E., 2011. Color Removal from Synthetic Textile Waste Water by Sono-Fenton Process. *Clean-Soil, Air, Water* 39, 60-67.
- Pang, Y.L., Abdullah, A.Z., 2012. Comparative study on the process behavior and reaction kinetics in sonocatalytic degradation of organic dyes by powder and nanotubes TiO₂. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19, 642-651.
- Panizza, M., Barbucci, A., Ricotti, R., Cerisola, G., 2007. Electrochemical degradation of Methylene Blue. *Separation and Purification Technology*, 54, 382-387.
- Peters, D., 2001. Sonolytic degradation of volatile pollutants in natural ground water: conclusions from a model study. *Ultrasonic Sonochemistry*, 8, 221.
- Papic, S., Vujevic, D., Koprivanac, N., Sinko, D., 2009. Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1137-1145.
- Plum, A., 2005. Prozessanalytische und verfahrenstechnische Methodenentwicklung zur Optimierung der biologischen Entfärbung azofarbstoffhaltiger Textilabwasserkonzentrate, PhD Thesis, Der Fakultät für Chemie und Mineralogie der Universität Leipzig, 126 p.
- Roessler, A., Jin, X., 2003. State of the art technologies and new electrochemical methods for the reduction of vat dyes. *Dyes and Pigments*, 59: 223-235.

- Rodrigues, C.S.D., Madeira, L.M., Boaventura, R.A.R., 2009. Optimization of the azo dye Procion Red H-EXL degradation by Fenton's reagent using experimental design. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 987-994.
- Saien, J., Soleymani, A.R., 2007. Degradation and mineralization of Direct Blue 71 in a circulating upflow reactor by UV/TiO₂ process and employing a new method in kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, 144, 506-512.
- Santiago, J., Agüera, A., del Mar Gómez-Ramob, M., Fernández Alba, A.R., García Calvo, E., Rosal, R., 2011. Oxidation by-products and ecotoxicity assessment during the photodegradation of fenofibric acid in aqueous solution with UV and UV/H₂O₂. *Journal of Hazardous Materials*, 194, 30-41.
- Santos, H.M., Capelo, J.L., 2007. Trends in ultrasonic-based equipment for analytical sample treatment. *Talanta*, 73, 795-802.
- Santos, A.B., Cervantes, F.J., Lier, J.B., 2007. Review paper on current technologies for decolorisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology*, 98, 2369-2385.
- Santos, H.M., Lodeiro, C., Jose-Luis capelo-Martinez., 2009. The power of ultrasound. *Ultrasound in chemistry: Analytical Applications*.
- Sauer, T.P., Casaril, K., Oberziner, A.L.B., Jose, H.J., Moreira, R.F.P.M., 2006. Advanced Oxidation Processes Applied to Tannery Wastewater Containing Direct Black 38-Elimination and Degradation Kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, B(135), 274-279.
- Schrank, S.G., Ribeiro dos Santos, J. N., 2007. Decolourisation effects of Vat Green 01 textile dye and textile wastewater using H₂O₂/UV process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 186, 125-129.
- Shu, H.Y., Chang, M.C., Chang, C.C., 2009. Integration of nanosized zero-valent iron particles addition with UV/H₂O₂ process for purification of azo dye Acid Black 24 solution. *Journal of Hazardous Materials*, 167, 1178-1184.
- Silva, C.G., Faria, J.L. 2003. Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 155, 133-143.
- Sponza, D., Işık, M., Atalay, H., 2000. İndigo boyar maddelerinin anaerobik arıtılabilirliklerinin incelenmesi. *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, Cilt: 2 Sayı: 3 sh. 23-34.
- Sun, S.P., Li, C.J., Sun, J.H., Shi, S.H., Fan, M.H., Zhou, Q., 2009. Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1052-1057.
- Sunartio, D., Ashokkumar, M., Grieser, F., 2007. Study of the Coalescence of Acoustic Bubbles as a Function of Frequency, Power, and Water-Soluble Additives. *Journal Of The American Chemical Society*, 129, 6031-6036.

- Suslick, K.S., 1988. In *Ultrasound: Its Chemical, Physical, and Biological Effects*. VCH Publishers, New York.
- Suslick, K.S., 1989. The chemical effect of ultrasound. *Scientific American*, 260, 80-86.
- Suslick, K.S. 1990. Sonochemistry, *Science*. 247: 1439-1445.
- Tekbas, M., Yatmaz, H.C., Bektas, N., 2008. Heterogeneous photo-Fenton oxidation of reactive azo dye solutions using iron exchanged zeolite as a catalyst. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115, 594-602.
- Tezcanli-Güyer, G., Ince, N.H., 2004. Individual and combined effects of ultrasound, ozone and UV irradiation: a case study with textile dyes. *Ultrasonics*, 42, 603.
- Thangavadivel, K., Megharaj, M., St.C.Smart, R., Lesniewski, P.J., Naidu, R., 2009. Application of high frequency ultrasound in the destruction of DDT in contaminated sand and water. *Journal of Hazardous Materials* 168, 1380-1386.
- Thompson, L.H., Doraiswamy, L.K., 1999. Sonochemistry: Science and Engineering, *Ind. Eng.Chem.Res* 38:1215-1249.
- Tunç, Ö., 2008. C.I. Reactive orange 107 tekstil boyar maddesinin ultrasonik ve mikrobiyal gideriminin tekli ve ardışık sistemlerde incelenmesi. Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Tunc, S., Gürkan, T., 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.
- Xu, X.R., Li, H.B., Wang, W.H., Gu, J.D., 2004. Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process. *Chemosphere*, 57, 595-600.
- Vajnhandl, S., Le Marecha, A.M., 2007. Case study of the sonochemical decolouration of textile azo dye Reactive Black 5. *Journal of Hazardous Materials*, 141,329-335.
- Villamial, M., Hamersveld, E.H., Jong, P.D., 1999. Effect of ultrasound processing on the quality of dairy products. *Milchwissenschaft*. 54(2), 69-74.
- Wang, S., 2008. A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. *Dyes and Pigments*, 76, 714-720.
- Wang, W., Qu, Y., Yang, B., Liu, X., Su, W. 2012. Lactate oxidation in pyrite suspension: A Fenton-like process in situ generating H₂O₂. *Chemosphere*, 86, 376-382.
- Wu, C.H., 2009. Photodegradation of C.I. Reactive Red 2 in UV/TiO₂-based systems: Effects of ultrasound irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 167, 434-439.
- Yalılı Kılıç, M., Kestioğlu, K., 2008. Endüstriyel Atıksuların Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Uygulanabilirliğinin Araştırılması. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 13(1).

- Zhang, H., Zhang, J., Zhang, C., Liu, F., Zhang, D., 2009. Degradation of C.I. Acid Orange 7 by the advanced Fenton process in combination with ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16,325-330.
- Zhang, H., Fu, H., Zhang, D. 2009. Degradation of C.I. Acid Orange 7 by ultrasound enhanced heterogeneous Fenton-like process. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 654-660.
- Zhou, T., Lu, X., Wang, J., Wong, F.S., Li, Y., 2009. Rapid decolorization and mineralization of simulated textile wastewater in a heterogeneous Fenton like system with/without external energy. *Journal of Hazardous Materials*, 165,193-199.

ÖZGEÇMİŞ

1973 yılında Erzincan'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Erzincan'da tamamladı. 1992 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden 1996 yılında mezun oldu. 1999 yılında Atatürk Üniversitesi Çevre Sorunları Araştırma Merkezi Müdürlüğü'ne uzman olarak atandı. 2000 yılında Atatürk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'na kaydoldu. 2004 yılında yüksek lisans eğitimini tamamladı. 2005 yılında aynı anabilim dalında doktora eğitimine başladı.

Halen Atatürk Üniversitesi Çevre Sorunları Araştırma Merkezi Müdürlüğü'nde uzman olarak çalışmakta ve doktora eğitimini sürdürmektedir.