



**SIFIR DEĞERLİKLİ DEMİR İLE REAKTİF MAVİ 220
BOYARMADDESİNİN GİDERİMİ**

Ertuğrul GÜL

**Yüksek Lisans Tezi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Yrd. Doç. Dr. Sibel ASLAN
OCAK-2017**

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

**SIFIR DEĞERLİKLİ DEMİR İLE REAKTİF MAVİ 220
BOYARMADDESİNİN GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ertuğrul GÜL

(12212104)

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 26 Aralık 2016
Tezin Savunulduğu Tarih : 12 Ocak 2017**

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Sibel ASLAN (F.Ü)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Arzu YADİGAR DURSUN (F.Ü)

Yrd. Doç. Dr. Hilal ARSLANOĞLU IŞIK (M.Ü)

OCAK-2017

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır.

Tez çalışmamın tüm aşamalarında desteğini esirgemeyen tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Sibel ASLAN'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca, her zorlukta yanımda olan ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen babam İbrahim Halil GÜL'e, annem Hafize GÜL'e ve kardeşlerime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ertuğrul GÜL
ELAZIĞ, 2017

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET	IV
SUMMARY	V
ŞEKİLLER LİSTESİ	VI
TABLolar LİSTESİ	VII
SEMBOLLER LİSTESİ	VIII
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amacı	2
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Tekstil Endüstrisi	3
2.1.1. Tekstil Atıksularının Karakterizasyonu	5
2.2. Boyarmaddeler	6
2.2.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması	6
2.2.1.1. Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması	7
2.2.1.2. Boyarmaddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması	7
2.2.1.3. Boyarmaddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması	12
2.3. Boyarmaddelerin Çevresel Etkileri	16
2.4. Atıksulardan Boyarmadde Giderim Yöntemleri	16
2.4.1. Boyarmadde Gideriminde Kullanılan Fiziksel ve Kimyasal Yöntemler	18
2.4.1.1. Membran Sistemleri	18
2.4.1.2. İyon Değişirme	19
2.4.1.3. Adsorpsiyon	19
2.4.1.4. Koagülasyon- Flokülasyon	20
2.4.1.5. Oksidasyon	21
2.4.2. Boyarmadde Gideriminde Kullanılan Biyolojik Yöntemler	23
2.4.2.1. Aerobik Prosesler	24
2.4.2.2. Anaerobik Prosesler	24
2.4.2.3. Biyosorpsiyon	25
2.5. Sıfır Değerlikli Demir (ZVI)	26
2.5.1. Reaktivlik	28

2.5.2.	nZVI Sentezi.....	29
2.5.3.	nZVI Partiküllerinin Karakteristik Özellikleri	30
2.5.4.	ZVI ile Boyarmadde Giderim Mekanizmaları	31
2.5.4.1	İndirgenme	32
2.5.4.2	Ayrışma	32
2.5.4.3.	Adsorpsiyon.....	33
2.5.4.4.	Çökelme	33
2.6.	Literatür Özeti	34
3.	MATERYAL VE METOT	40
3.1.	Reaktifler	40
3.2.	Sıfır Değerlikli Mikro Ölçekli Demirin (mZVI) Hazırlanması.....	40
3.3.	Sıfır Değerlikli Nano Ölçekli Demirin (nZVI) Hazırlanması	41
3.4.	Boyarmadde Giderim Çalışmaları	42
3.5.	Analitik Yöntemler	43
3.6.	Kinetik Çalışmaları.....	43
3.6.1.	Reaksiyon Hızı ve Hız Sabiti	43
3.6.1.1.	Sıfıncı Dereceden Reaksiyonlar	44
3.6.1.2.	Birinci Dereceden Reaksiyonlar	45
3.6.1.3.	İkinci Dereceden Reaksiyonlar.....	46
3.6.2.	Aktivasyon Enerjisi	46
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	48
4.1.	mZVI Partikülünün Karakterizasyonu	48
4.2.	nZVI Partikülünün Karakterizasyonu.....	49
4.3.	Reaktif Mavi 220 Giderimi Üzerine İşletim Parametrelerinin Etkisi.....	50
4.3.1.	Çözelti pH'ının Etkisi.....	50
4.3.2.	ZVI Dozajının Etkisi	53
4.3.3.	Boyarmaddenin Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi	56
4.3.4.	Sıcaklığın Etkisi.....	59
4.4.	Toplam Organik Karbon (TOK) ve Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Giderimi.....	62
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	66
	KAYNAKLAR	68
	ÖZGEÇMİŞ	81

ÖZET

Boyarmaddeler biyolojik ayrışabilirlikleri düşük olan oldukça renkli polimerlerdir ve kirleticilerin önemli bir grubunu oluştururlar. Boyarmaddeler güneş ışığının geçirgenliğini azaltarak sucul bitkilerin fotosentetik aktivitesini engellerler ve bazı sucul organizmalara toksik olabilirler. Yaygın olarak kullanılan boyarmaddeler reaktif, dispers, asit ve direkt boyarmaddelerdir. Reaktif boyarmaddeler renk tonlarının çeşitli olması, parlak renkleri ve kolay uygulanabilirliklerinden dolayı tekstil, kâğıt, plastik, deri, kozmetik ve ilaç gibi çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Reaktif boyarmaddeler suda çözünemediklerinden dolayı klasik arıtma prosesleri ile giderilemezler.

Atıksulardan boyarmaddelerin giderimi için adsorpsiyon, koagülasyon, flokülasyon, membran filtrasyonu gibi fiziksel ve kimyasal prosesler mevcuttur. Ancak bu yöntemlerin düşük giderim verimi veya yüksek maliyetleri onların uygulanmasını sınırlar. Bu nedenle atıksudan boyarmaddelerin gideriminde etkili alternatif arıtımların bulunmasına ihtiyaç vardır. Sıfır değerlikli demir toksik olmaması, bol bulunması, ucuz olması ve üretiminin kolay olması nedeniyle son yıllarda boyarmaddeler, inorganikler, nitroaromatik bileşenler, ağır metaller gibi toksik ve dirençli kirleticilerin arıtımında kullanılması araştırılmaktadır.

Bu çalışmada sulu ortamda Reaktif Mavi 220 (RB 220) boyarmaddesinin mikro ve nano ölçekli sıfır değerlikli demir ile giderimi incelenmiştir. RB 220, reaktif boyarmaddeler sınıfının formazan tipine ait bir boyarmaddedir. Çözeltinin başlangıç pH'ı, sıfır değerlikli demir dozajı, başlangıç RB 220 konsantrasyonu ve sıcaklık gibi işletme parametrelerinin renk giderme verimi üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Renk giderme veriminin pH'a büyük ölçüde bağlı olduğu ve düşük pH'ta yüksek renk giderme verimi elde edildiği görülmüştür. Optimum şartlarda mikro ve nano ölçekli sıfır değerlikli demir ile yaklaşık %99 renk giderme verimi elde edilmiştir. Renk giderme kinetikleri birinci derece kinetiğe uymuştur.

Anahtar Kelimeler: Boyarmadde, Reaktif Mavi 220, Sıfır Değerlikli Demir.

SUMMARY

Removal of Dyestuff by Zero-Valent Iron

Dyes are highly colored polymers with low biodegradability and they constitute an important group of pollutants. Dyes significantly affect the photosynthetic activity of aquatic plants by reducing penetration of sunlight, and they may be toxic to some aquatic organisms. The commonly used dyes include reactive, disperse, acid, and direct dyes. Reactive dyes are widely used in various industries such as textile, paper, plastic, leather, cosmetics, and drug because of their wide variety of color shades, brilliant colors and ease of application. Since reactive dyes are soluble in water, they can't be removed by conventional treatment processes.

There are various physical and chemical processes such as adsorption, coagulation, flocculation, membrane filtration for removing of dyes from wastewaters. However, low removal efficiency or high costs of these methods limit their application. Therefore, there is a need to find alternative treatments that are effective in removing dyes from wastewater. In recent years, zero valent iron has being investigated for treating of toxic and refractory pollutants such as dyes, inorganics, nitro-aromatic compounds, heavy metals because zero valent iron is non-toxic, abundant, cheap, and easy to produce.

In this study, the removal of Reactive Blue 220 (RB 220) from aqueous solution by micro- and nano scale zero valent iron was investigated. RB 220 is a dye that belongs to formazan type of reactive dyes class. The effect on decolorization efficiency of operational parameters such as initial pH of solution, zero valent iron dosage, initial concentration of RB 220, and temperature was evaluated. It was seen that decolorization efficiency was significantly depended on pH and higher decolorization efficiency was obtained at lower pH. Under optimal conditions, about 99% decolorization efficiency by micro- and nano scale zero valent iron was achieved. Decolorization kinetics fitted to the first-order kinetic.

Key Words: Dye, Reactive Blue 220, Zero Valent Iron.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Tekstil endüstrisi akım şeması	4
Şekil 3.1. nZVI sentez çalışması	41
Şekil 4.1. mZVI partikülünün SEM görüntüsü	48
Şekil 4.2. nZVI partikülünün SEM görüntüsü.....	49
Şekil 4.3. RB 220 giderim verimi üzerine çözeltinin başlangıç pH'nın etkisi, mZVI (a), nZVI (b) (Koşullar: RB 220 konsantrasyonu:50 mg/L, mZVI ve nZVI dozajı:0.02 g/L, T:25 °C).....	51
Şekil 4.4. pH ile birinci derece reaksiyon hız katsayısı (k) arasındaki ilişki.....	52
Şekil 4.5. RB 220 giderim verimi üzerine ZVI dozajının etkisi, mZVI (a), nZVI (b) (Koşullar: pH:2, RB 220 konsantrasyonu:50 mg/L, T:25 °C).....	54
Şekil 4.6. ZVI dozajı ile birinci derece reaksiyon hız katsayısı (k) arasındaki ilişki.....	55
Şekil 4.7. RB 220 giderim verimi üzerine başlangıç RB 220 konsantrasyonunun etkisi, mZVI (a), nZVI (b) (Koşullar: pH:2, mZVI dozajı:0.16 g/L, nZVI dozajı: 0.1 g/L, T:25 °C)	57
Şekil 4.8. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ile birinci derece reaksiyon hız katsayısı (k) arasındaki ilişki.....	58
Şekil 4.9. RB 220 giderim verimi üzerine sıcaklığın etkisi, mZVI (a), nZVI (b) (Koşullar: pH:2, mZVI dozajı:0.16 g/L, nZVI dozajı:0.1 g/L, RB 220 konsantrasyonu: 50 mg/L).....	60
Şekil 4.10. Sıcaklık ile birinci derece reaksiyon hız katsayısı (k) arasındaki ilişki	61
Şekil 4.11. ZVI ile RB 2220'nin giderimi için $1/T$ 'ye karşılık $\ln k$ 'nın Arrhenius eğrisi....	62
Şekil 4.12. ZVI ile TOK giderimi (Koşullar: pH: 2, RB 220 konsantrasyonu: 50 mg/L, nZVI dozajı: 0.1 g/L, mZVI dozajı: 0.16 g/L, T:25 °C).....	63
Şekil 4.13. ZVI ile KOİ giderimi (Koşullar: pH:2, RB 220 konsantrasyonu:50 mg/L, nZVI dozajı: 0.1 g/L, mZVI dozajı:0.16 g/L, T:25 °C).....	64

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması ve uygulama metotları	8
Tablo 2.2. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması.....	13
Tablo 2.3. Boyarmadde giderim yöntemlerinin mukayesesi	17
Tablo 3.1. Reaktif Mavi 220 (RB 220) boyarmaddesinin özellikleri	40
Tablo 4.1. mZVI Partikülünün elemental içeriği	48
Tablo 4.2. nZVI Partikülünün elemental içeriği	49

SEMBOLLER LİSTESİ

A	: A Sabiti
C	: Herhangi Bir t Zamanındaki Boyarmadde Konsantrasyonu
C₀	: Başlangıç Boyarmadde Konsantrasyonu
E_a	: Aktivasyon Enerjisi
H-	: Hidrojen Bağı
k	: Reaksiyon Hız Sabiti (1/dk)
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
mZVI	: Mikro Ölçekli Sıfır Değerlikli Demir
nZVI	: Nano Ölçekli Sıfır Değerlikli Demir
pH_{zpc}	: İzoelektronik Nokta pH'ı
R	: Gaz Sabiti
RB 220	: Reaktif Mavi 220
TOK	: Toplam Organik Karbon
ZVI	: Sıfır Değerlikli Demir

1. GİRİŞ

Çevre kirliliği; hava, su ve toprak üzerinde olumsuz etkilerin oluşması sebebiyle ortaya çıkan, canlı ve cansız varlıkları olumsuz yönde etkileyen ve niteliklerini bozan maddelerin hava, su ve toprağa yoğun bir şekilde karışması olarak tanımlanmaktadır. Çevre kirliliğinin evrensel olması ve bulunduğu bölge ile sınırlı kalmayıp çeşitli etkenlerden dolayı yayılması nedeniyle çevre kirliliği ile mücadele toplumların kendi başına üstesinden gelecekleri bir sorun değildir. Bu nedenle çevre kirliliğinin önlenmesi için küresel ölçekte önlemler alınmalıdır. Dünya nüfusunun artmasıyla birlikte insanların ihtiyaçları da aynı oranda artarak endüstriyel faaliyetlerin nitelik ve nicelik olarak artmasına yol açmıştır. Bu artış aynı zamanda kirlilik profillerini ve atıksu karakterizasyonu da değiştirdiği için çevre kirliliği açısından oldukça önemlidir.

Tekstil endüstrisindeki sorunların başında aşırı su tüketimi gelmektedir. Günümüzde su kaynaklarının gün geçtikçe azaldığı gerçeği, tekstil atıksularının artırarak tesis içinde yeniden kullanılmasını zorunlu hale getirmiştir. Tekstil atıksularından renk gideriminde kullanılan 3 yöntem vardır. Bunlar; fiziksel (membran prosesler, iyon değiştiriciler), kimyasal (yükseltgenme, ozonlama, Fenton prosesi, fotokimyasal işlemler, koagülasyon ve flokülasyon) ve biyolojik (aerobik arıtma, anaerobik arıtma, ardışık anaerobik-aerobik arıtım) yöntemlerdir. Bu yöntemlerin en büyük dezavantajları yatırım ve işletim maliyetlerinin yüksek ve yeni kirlilikler üreten yöntemler olmasıdır. Bu nedenle alternatif olarak ucuz, kullanımı kolay ve çevreyi kirletmeyen yeni yöntemlerin kullanılması ve araştırılması önem kazanmaktadır.

Sentetik boyarmaddeler tekstil boyama, kâğıt baskı, gıda, kozmetik, farmasötik, fotoğraf gibi tekstil ve boyarmadde endüstrilerinde yaygın olarak kullanılır. Azo boyarmaddelerin çoğu toksik, karsinogenik ve mutajenik özelliklere sahiptir. Bu boyarmaddeler içerdikleri azo bağlarından dolayı parçalanmaya karşı dirençli oldukları için asidik ve alkali şartlarda kararlı yapı gösterirler, ısı ve ışığa karşı dayanıklıdırlar.

Sıfır değerlikli demir, Fe^0 (ZVI), kimyasal olarak demirin elemental formda ve değerliğinin de sıfır olduğunu göstermektedir. ZVI güçlü bir indirgeyici olduğu kadar üretimi ucuz ve daha kolaydır. Son yıllarda, ZVI su arıtımı için reaktif bir materyal olarak

ve endüstriyel atıksularda toksik etki yaratacak kimyasalların giderimi için yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.

1.1. Çalışmanın Amacı

Yapılan tez çalışmasında tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan ve formazan grubundan olan Reaktif Mavi 220 boyarmaddesinin sıfır değerlikli demir ile giderimi incelenmiştir. Bu amaçla ticari olarak elde edilen mikro ölçekli demir ve laboratuvar ortamında sentezlenen nano ölçekli sıfır değerlikli demir kullanılmıştır. Çözeltinin başlangıç pH'ı, başlangıç Reaktif Mavi 220 konsantrasyonu, sıfır değerlikli demir dozajı, temas süresi ve sıcaklık gibi parametrelerin Reaktif Mavi 220 giderim verimine etkisi belirlenmiştir.

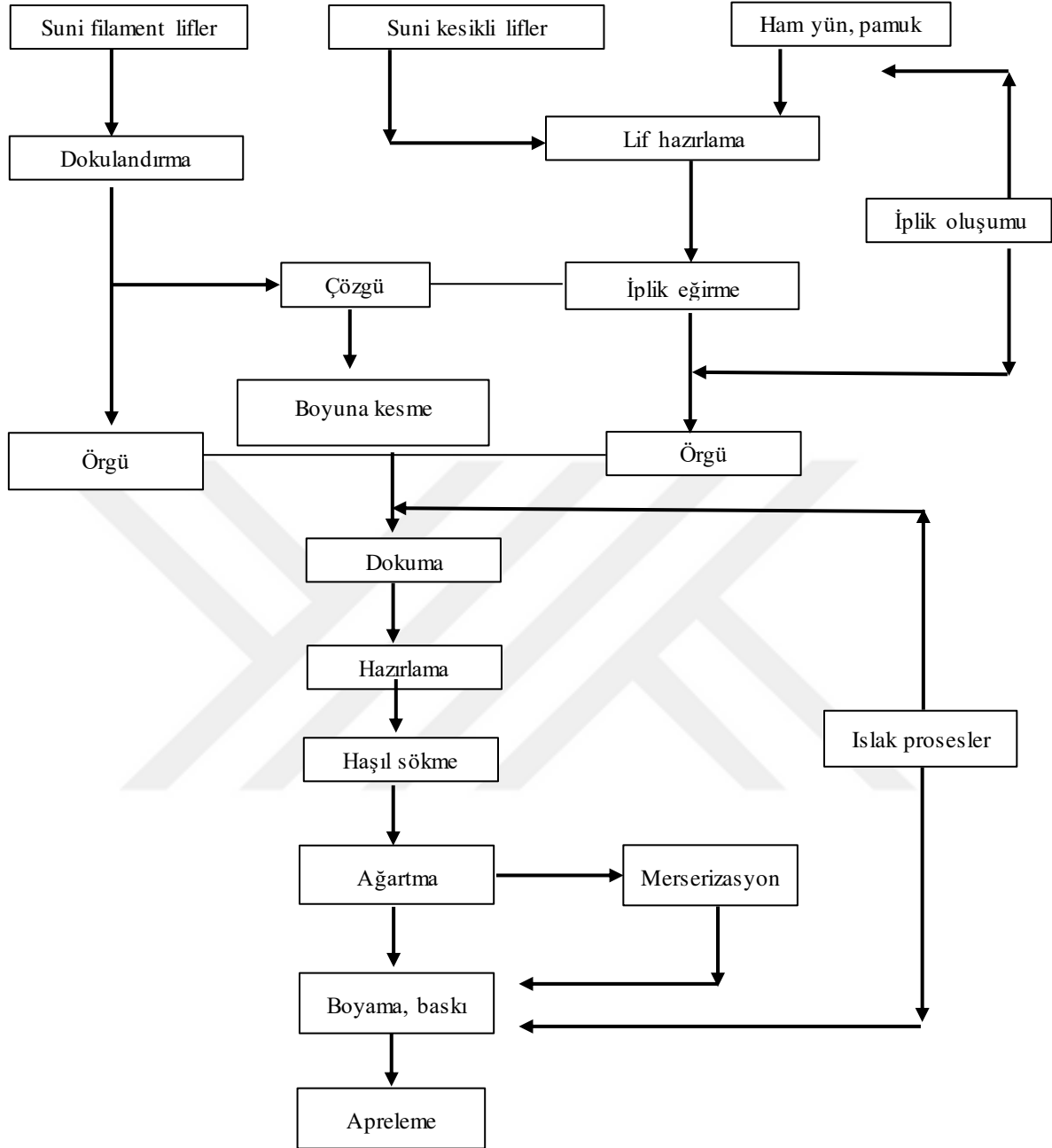
2. GENEL BİLGİLER

2.1. Tekstil Endüstrisi

Tekstil sektörü, çok sayıda alt sektörden oluşan heterojen bir yapıya sahiptir. Endüstri sentetik elyaf üretimi, doğal, sentetik elyaf hazırlama ve iplik üretimi, kumaş dokuma, örme, dokusuz yüzeyli kumaş üretimi ve halı imalatı süreçlerini içermektedir. Tekstil endüstrisinde imalat süreçlerinde terbiye, boyama, baskı ve apreleme işlemleri gibi yaş (ıslak) prosesler ile dokuma, örme, eğirme, kurutma, fiksasyon işlemleri gibi kuru prosesler bulunmaktadır. Endüstride genel olarak işlenecek lif türü ve müşteri taleplerine göre terbiye-boyama tekniği, apre işlemleri ve kullanılan boyarmadde türü farklılık gösterebilmektedir; fakat kullanılan hammaddeler esas alındığında endüstrinin genel olarak yünü tekstil, pamuklu tekstil ve sentetik tekstil olarak üç gruba ayrılması mümkündür (Yetiş vd., 2013). Tekstil endüstrisi, elyaf üretiminden kumaş üretimine kadar çok sayıda prosesi içermektedir. Genel olarak; elyaftan iplik üretimi, iplikten kumaş üretimi ve kumaştan nihai ürün üretimi gerçekleştirilmektedir. Tekstil endüstrisinde kullanılan ham materyalin ürüne dönüştürülmesine kadar üretim zincirinde uygulanan temel işlemler ve prosesler Şekil 2.1’de şematik olarak gösterilmiştir (Babu vd., 2007a).

Tekstil endüstrisi aşırı derecede su tüketen endüstrilerden biridir (Verma vd., 2012; Dasgupta vd., 2015). Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından önerilen sınıflandırmaya göre, tekstil atıkları dağılabilir, arıtılması zor, yüksek hacimli, tehlikeli ve toksik olmak üzere dört temel kategoriye ayrılabilir (Foo ve Hameed, 2010; Dasgupta vd., 2015).

Tekstil endüstrisinden gelen atıksular renk, KOİ, kompleks kimyasallar, inorganik tuzlar, toplam çözünmüş katı maddeler, pH, sıcaklık, bulanıklık ve tuzluluk yönünden zengindir (Verma vd., 2012; Dasgupta vd., 2015). Akarsulara ve nehirlere deşarj edilen boya içeren endüstriyel atıksular su kirliliğinin temel kaynaklarından birini teşkil eder (Prigione vd., 2008; Wang vd., 2009). Genellikle sentetik orijinli ve kompleks aromatik moleküler yapılarla sahip olan boyarmadde bileşenleri, oldukça güç ayrışabilirler (Bayramoğlu ve Arıca, 2007).



Şekil 2.1. Tekstil endüstrisi akım şeması (Babu vd., 2007a).

Renkli tekstil atıksuyunun arıtılmadan tatlı su ortamlarına direkt deşarjı, suyun estetik değerini, berraklığını ve çözünmüş oksijen içeriğini etkiler (Wang vd., 2009; Duarte vd., 2013; Dasgupta vd., 2015). Boyarmaddelerce kirletilmiş atıksuların deşarj edildiği su ortamlarında ortaya çıkan renk; azalan ışık geçirgenliğinden dolayı sucul yaşamdaki fotosentetik aktiviteyi önemli derecede etkiler ve atıksudaki aromatikler, metaller ve klorürlerin varlığından dolayı bazı sucul yaşam türlerine toksik olabilir (Bayramoğlu ve Arıca, 2007). Ayrıca, bu atıksular kanalizasyon şebekelerine doğrudan deşarj edilirse, biyolojik arıtma süreçlerinin verimini olumsuz etkiler, biyolojik reaktörlerde yüksek konsantrasyonlarda inorganik tuzlar, asitler ve bazıları üreterek arıtma maliyetlerinin artmasına sebep olur (Gholami, 2001; Babu vd., 2007b; Verma vd., 2012). İlâveten, bazı boyalar toksik, mutajenik veya kanserojen olabilirler.

2.1.1. Tekstil Atıksularının Karakterizasyonu

Tekstil endüstrisi ön işlem, boyama, baskı ve son işlem proseslerinden meydana gelir. Bu üretim prosesleri sadece büyük miktarda enerji ve su tüketmez; aynı zamanda önemli atık ürünler üretir. Boyarmaddeler ekolojik açıdan olumsuz maddelerdir; çünkü üretilen atıksular aşırı derecede renklidir, yüksek konsantrasyonlarda tuzluluk içerir ve yüksek biyolojik oksijen ihtiyacı/kimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ/KOİ) değerlerine sahiptir. Bu nedenlerden dolayı baskı ve boyama işlemleri sonucunda oluşan atıksu çevreye salıverilmeden önce uygun şekilde arıtılmalıdır (Babu vd., 2007a).

Tekstil endüstrisinde oluşan atıksular genel olarak miktar ve bileşim yönünden oldukça değişkenlik göstermektedir. Örneğin, haşıllama işleminde açığa çıkan atıksu miktarı düşük; fakat kirlilik yükü yüksek olabilmektedir (toplam KOİ'nin yaklaşık %30-70'ini oluşturmaktadır) (TTTSD, 2002). Yıkama, boyama ve ağartma işlemleri büyük miktarda su kullanımını gerektirdiğinden; yüksek hacimli, renkli ve düşük organik madde içeren atıksuların oluşmasına neden olabilmektedir (Yetiş vd., 2013).

2.2. Boyarmaddeler

Renk gözün retinasına vuran ışığın dalga boyu ile ilişkilendirilen fizyolojik bir algıdır. Elektromanyetik spektrumun görünen bölgesi içindeki bir dalga boyuna sahip ışık gözün retinasına vurduğu zaman renk algısı oluşur. Boyarmadde ise görünen bölgedeki ışığı güçlü bir şekilde emebilen renkli organik bileşiktir (Iqbal, 2008; Nidheesh vd., 2013). Boyarmaddeler cisimlere renk vermek için cismin yüzeyine veya kumaşların üzerine bağlanabilen kimyasal bileşiklerdir. Boyarmaddelerin çoğu karmaşık organik moleküllerdir ve deterjan gibi pek çok şeye dirençli olmak zorundadırlar (Yagub vd., 2014).

Boyarmadde molekülleri renk vermeden sorumlu kromofor ve liflere yüksek oranda bağlanma eğilimi gösteren oksokrom olmak üzere iki sınıfta toplanırlar (Gupta ve Suhas, 2009; Nidheesh vd., 2013). Kromoforlar boyarmaddenin rengini belirlerken, oksokromlar ise rengin yoğunluğunu belirlerler (Moussavi ve Mahmoudi, 2009; Nidheesh vd., 2013).

Boyarmaddeler tekstil, kâğıt, deri tabaklama, gıda işleme, plastik, kozmetik, kauçuk, baskı, boyarmadde üretim endüstrileri gibi sektörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Chiou ve Li, 2002; Robinson vd., 2002; Yagub vd., 2014).

Her bir boyarmaddenin kimyasal yapısı boyarmaddenin ilgi gösterdiği elyafı belirler. Pek çok boyarmadde Colour Index'te (CI) kimyasal yapılarına ve uygulama özelliklerine göre de sınıflandırılmaktadır. CI boyarmaddeler için standart bir tanımlamadır. CI genel adı boyarmaddenin ait olduğu uygulama sınıfından çıkarılır. Bir boyarmaddenin kimyasal yapısı ve bileşiminin bilinmesi, oluşturabileceği çevresel sorunların daha etkili çözülmesini sağlayacaktır (Colour Index, 1971; EPA, 1996).

2.2.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Ticari boyarmaddelerin sınıflandırılmasında farklı metotlar vardır. Boyarmaddeler kimyasal yapı, çözünürlük, boyama özellikleri ve uygulama metotları gibi çeşitli karakteristiklere göre sınıflandırılabilirler (Yagub vd., 2014; Başer ve İnancı, 1990). Bununla birlikte kimyasal yapı sistemindeki renk adlandırmasındaki karışıklıklardan dolayı, uygulamaya dayalı sınıflandırma çoğu kez daha uygundur (Yagub vd., 2014).

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddeler 3 ana grupta incelemektedir:

- a) Anyonik (direkt, asit ve reaktif boyarmaddeler),
- b) Katyonik (bazık boyarmaddeler),
- c) İyonlaşmamış (dispers boyarmaddeler) (Sharma vd., 2011).

Asit, direkt ve reaktif boyarmaddeler anyonik, bazık boyarmaddeler katyonik, dispers boyarmaddeler ise hem anyonik hem de katyonik özelliklere sahiptir. Anyonik ve iyonik olmayan kromoforlar genellikle azo grupları veya antrokinon boyalardır (Aksu, 2005).

2.2.1.1. Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

Boyarmaddeler çözünürlüklerine göre suda çözünen ve çözünmeyen boyarmaddeler olmak üzere ikiye ayrılırlar.

Suda çözünen boyarmaddelerde boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır ve tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre 3'e ayrılır:

- Anyonik suda çözünen boyarmaddeler
- Katyonik suda çözünen boyarmaddeler
- Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler

Suda çözünmeyen boyarmaddeler şu şekilde gruplandırılabilir:

- Substratta çözünen boyarmaddeler
- Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler
- Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler
- Polikondenzasyon boyarmaddeleri
- Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler
- Pigmentler (Başer ve İnancı, 1990).

2.2.1.2. Boyarmaddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması ve uygulama metotları Tablo 2.1'de verilmektedir (Hunger, 2003; Yagub vd., 2014).

Tablo 2.1. Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması ve uygulama metotları (Hunger, 2003; Yagub vd., 2014)

Sınıfı	Boyama Yüzeyi	Uygulama Metotları	Kimyasal Türleri
Asit	Yün, naylon, ipek, mürekkep, deri ve kâğıt	Nötr ya da asidik boya banyosunda	Antrakınon, ksanten, azo, nitro, nitroso ve trifenilmetan
Bazik	Mürekkep, kâğıt, poliakrilonitril, işlenmiş naylon ve polyester	Asidik boya banyosu	Siyanin, hemisiyanin, diazahemisiyanin, difenilmetan, triarilmetan, azo, azin, ksanten, akridin, antrakınon ve oksazin
Direkt	Naylon, suni ipek, kâğıt, deri ve pamuk	Nötr ya da hafif alkali tuzlu banyo	Ftalosiyanin, azo, oksazin ve stilben
Dispers	Poliamid, akrilik polyester, asetat ve plastik	Yüksek sıcaklık/basınç veya düşük sıcaklıkta dispersiyon halinde	Benzodifuranone, azo, antrakınon, nitro ve stiril.
Reaktif	Yün, pamuk, ipek ve naylon	Boyadaki reaktif bölge ısı ve pH'm etkisinde kovalent olarak boyayı bağlamak için elyaf üzerindeki fonksiyonel grupla reaksiyona girer	Antrakınon, formazan, ftalosiyanin, azo, oksazin ve bazik.
Sülfür	Suni ipek ve pamuk	Aromatik substrat sodyum sülfürle indirgenir ve elyaf üzerinde çözünmeyen sülfür içeren ürünlere tekrar oksitlenir	Belirsiz yapılar
Vat	Yün ve pamuk	Suda çözünmeyen boyalar sodyum hidrosülfid ile indirgenerek çözünür hale getirilir, daha sonra elyaf üzerine dökülür ve tekrar oksitlenir	İndigo ve antrakınon

Asit boyarmaddeler: Boyama işleminin asidik banyoda gerçekleştirilmesi sebebiyle bu tür boyarmaddelere asit boyarmadde denir. Asit boyarmaddeler, molekülde bir veya daha fazla $-HSO_3$ sülfonik asit grubu veya $-COOH$ karboksilik asit grubu içerirler. Bu tip boyarmaddeler kimyasal yapısı olarak anyonik boyarmaddeler grubuna girerler (Başer ve İnancı, 1990). Asit boyarmaddeler aynı zamanda baskı için de kullanılabilir; ancak bu kullanım, ticari olarak pek tercih edilen bir yol değildir. Genel olarak bu boyarmaddeler, düşük renk haslığına sahiptir ve molekül ağırlıkları 200 ile 900 arasında değişir (Kulkarni ve Ruppersberger, 1985).

Bazik boyarmaddeler: Bu tip boyarmaddeler aynı zamanda katyonik boyarmaddeler olarak adlandırılırlar (Kiernan, 2001). Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, rengi katyonik kısımda taşır. Bazik boyarmaddeler pozitif yük taşıyıcı olarak N veya S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki gösterdiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar (Başer ve İnancı, 1990). Bu tip boyarmaddeler yüksek renk

yoğunluğuna sahiptirler ve çok düşük konsantrasyonlarda bile görünürler (Yagub vd., 2014). Bu tip boyarmaddeler genel olarak poliakrilonitril boyamasında kullanılsa da kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar. Bazık boyarmaddeler ışık ve yıkama haslıklarının düşük olmasından dolayı son zamanlarda önemini yitirmiştir (Başer ve İnanıcı, 1990).

Direkt boyarmaddeler: Direkt boyarmaddeler, iyonik tuzları ve elektrolitleri içeren banyolarda uygulanan ve yardımcı madde olarak mordan (renk sabitleştirici) kullanmaksızın doğal ya da rejenere selülozdan yapılan malzemelerin boyanması için kullanılan renkli bileşenlerdir (Kulkarni ve Ruppertsberger, 1985; Hunger, 2003). Bir boyarmaddenin bu grupta sınıflandırılması için gerekli şart onun kalıcılığıdır; yani selülozik malzemeler üzerine tuz içeren çözeltiden absorplanmasıdır. Direkt boyarmaddelerin sahip oldukları hidrojen bağları boyarmadde ve elyaf arasındaki yüksek ilginin muhtemel açıklaması olarak izah edilmektedir; bununla birlikte böyle bağlar, muhtemelen elyaf ve boyarmadde arasındaki su tabakası ile muhtemelen engellenmektedir (Hunger, 2003). Bu tip boyarmaddeler asidik ve bazık gruplar içerirler ve elyaftaki polar gruplarla birleşirler. Böyle boyarmaddeler elyaf boyanın sıcak çözeltisine batırıldığında direkt olarak kumaşı boyar (Nidheesh vd., 2013). Bu boyarmaddeler genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapısal olarak asit boyarmaddeler ile benzerlikler göstermelerine karşın bu iki boyarmaddeyi birbirinden boyama yöntemleri ayırmaktadır. Renkli kısmında bazık grup içeren direkt boyarmaddeler, sulu çözeltide zwitter (hem pozitif hem negatif yük taşıyan) iyon şeklinde bulunurlar (Başer ve İnanıcı, 1990). Bu tip boyarmaddeler soğuk su içinde bile oldukça iyi çözünürler. Sudaki çözünürlükleri genellikle 8 ile 40 g/L arasında değişiyor olsa da bazı direkt boyarmaddelerin 80 g/L kadar çözünürlüğe sahip olduğu bilinmektedir (Kulkarni ve Ruppertsberger, 1985). Direkt boyarmaddeler, uygulanma kolaylıkları ve uygun fiyatları sebebiyle azo grubu boyarmaddelerin büyük bir çoğunluğunu oluşturmaktadırlar (Hunger, 2003). Direkt boyarmaddelerin yaş haslıkları düşük olmasına rağmen boyama sırasında yapılan işlemler sayesinde bu sorun ortadan kaldırılabilir (Başer ve İnanıcı, 1990).

Dispers boyarmaddeler: Dispers boyarmaddeler organik çözücülerde çözünebilen; fakat suda hemen hemen hiç çözünmeyen iyonik olmayan aromatik bileşiklerdir. Bu tip boyarmaddelerin çoğu azo ve antrakinon boyarmaddelerdir. Ticari dispers boyarmaddeler özellikle dağıtıcılar gibi yardımcı maddeler de içerirler (Golob ve Tušek, 1999). Dispers boyarmaddeler suda çözünmezler; fakat belirli sentetik elyaflarda çözünebilirler. Bu tip

boyarmaddeler, fenol, kresol ve benzoik asit gibi bazı çözücü kimyasalların varlığında sabun çözeltisinde iyi biçimde dağılan dispersiyon formunda genellikle uygulanır. Elyaf üzerine absorpsiyonu yüksek sıcaklık ve basınçta gerçekleşir (Nidheesh vd., 2013). Endüstriyel olarak uygulanan dispers boyarmaddeler, çeşitli kromofor sistemlerine bağlıdır. Dispers boyarmaddelerin yaklaşık %60'ı azo ve yaklaşık %25'i antrakinin boyarmaddeler ve geri kalanı kinofalon, metin, naftalimid, naftakinon ve nitro boyarmaddelerdir. Azo boyarmaddeler şu anda hemen hemen tüm renk tonlarını elde etmek için kullanılır; antrakinin türevleri ise, kırmızı, mor, mavi ve turkuaz için kullanılmaktadır. Geri kalan boyarmadde sınıfları başlıca sarı tonlarının üretilmesinde kullanılmaktadır (Hunger, 2003). Bu tip boyarmaddeler direkt kolloidal emisyon ile dispersiyonlar halinde boya banyosunda uygulanır (Başer ve İnancı, 1990; Kulkarni ve Ruppertsberger, 1985). Boyarmadde, boyama sırasında dispersiyon ortamından elyaf üzerine difüzyon ile çekilir (Başer ve İnancı, 1990). Bu boyarmaddelerin çoğu, polyester, naylon, asetat ve triasetat için kullanılır. Boya banyosu şartları (sıcaklık, taşıyıcı kullanımı) boyanın elyafa nüfuz etmesi sırasında karşılaşılan güçlüklerle göre farklılıklar gösterir. Bazen kolloidal absorpsiyon ile takip edilen süblimleşme aracılığıyla yüksek sıcaklıklarda kuru uygulanır. Yüksek sıcaklıklar boyayı süblimleştirir ve elyaf içine girer girmez boyarmadde katı kolloidal hale geçer ve elyaf üzerine adsorplanır (Kulkarni ve Ruppertsberger, 1985).

Reaktif Boyarmaddeler: Reaktif boyarmaddeler parlak renkleri, mükemmel renk haslıkları,0, ve uygulanmalarının kolay olması gibi nedenlerle popülerdir (O'Mahony vd., 2002). Reaktif boyarmaddelerin en önemli ayırt edici özelliği, uygulama işlemi sırasında renklendirilecek olan madde ile kovalent bağlar oluşturmalarıdır. Bu nedenle boyarmadde molekülü, elyaf içinde mevcut OH, SH, NH₂ grupları ile ekleme veya yer değiştirme reaksiyonlarına girebilen spesifik fonksiyonel gruplar içerir. Esas itibarıyla akla gelebilecek her kromofor (monoazo ve diazo türleri, azo boyarmaddelerin metal kompleksleri, formazan boyarmaddeler, antrakininler, trifenodioksazinler ve ftalosiyeninler) reaktif boyarmaddelerin sentezinde kullanılmaktadır. Reaktif boyarmaddelerin büyük bir çoğunluğu azo boyarmadde grubunda yer almaktadır (Hunger, 2003). Reaktif boyarmaddeler tekstil atıksuyundaki, çevreye en zararlı bileşenler olarak tarif edilir. Colour Index'deki reaktif boyarmaddeler arasında, yaklaşık olarak yarısı mono- ya da di-klorotrazinler, geri kalanı ise eşit olarak trikloropirimidinler ve vinil sülfonlar arasında eşit olarak bölünür. Kromojenlere göre, yaklaşık olarak tüm sarı, turuncu, kırmızı, mor, kahverengi ve siyah renkli boyarmaddeler azo boyarmaddelerdir; fakat mavi reaktif

boyarmaddeler hemen hemen eşit miktarda azo, antrakinin ve ftalosiyenin türevlerinden meydana gelir, yeşil reaktif boyarmaddeler başlıca antrakininler ve ftalosiyenin boyarmaddeleridir. Yün için kullanılan reaktif boyarmaddelerin çoğu Cr veya Co kompleksleridir (Papić vd., 2009). Reaktif boyarmaddeler, azo veya antrakinin tabanlı kromoforlar ve reaktif grupların çeşitli türlerinden oluşurlar. Reaktif grup, klorotriazin, trikloropirimidin veya diflorokloropirimidin gibi bir heterosiklik olabilir ya da vinilsülfon gibi aktif bir çift bağ olabilir (Raymound ve Dunald, 1984; Asgher, 2012). Reaktif boyarmaddeler ilk olarak adsorplanır ve daha sonra aktif gruplar tarafından pamuk gibi tekstil liflerle kovalent bağlanma meydana gelir (Asgher, 2012). Diğer taraftan reaktif boyarmaddeler suda çözünür ve boyarmaddenin %10-15'i çevrede ciddi sorunlara sebep olan oldukça renkli çıkış suyunun verilmesine sebep olan boya banyosunda kalır (Al-Degs vd. 2000; Asgher, 2012). Kimyasal olarak kararlı ve biyolojik ayrışabilirliği düşük olan reaktif boyarmaddeler klasik arıtma tesislerinden arıtılmadan çıkar, bu nedenle reaktif boyarmaddelerin arıtılması büyük önem kazanmaktadır (Chern ve Huang 1998; Özacar ve Şengil 2003; Asgher, 2012).

Tekstil atıksularından renk giderimi çalışmaları üç farklı nedenden dolayı reaktif boyarmaddeler üzerinde odaklanmıştır:

a. Reaktif boyarmaddeler günümüzde boyarmaddelerin pazar payının yaklaşık % 20-30'u ile artan bir pazar payına sahiptir; çünkü dünyanın elyaf tüketiminin yaklaşık yarısını oluşturan pamuğu boyamak için kullanılırlar

b. Uygulanan reaktif boyarmaddelerin büyük bir kısmı genellikle %30'u alkali boya banyosunda boyarmaddenin hidrolizinden dolayı atılır. Bu nedenle boyahane atıksuları tipik olarak 0.6-0.8 g/L boyarmadde içerir.

c. Aerobik arıtım ve adsorpsiyona dayalı geleneksel atıksu arıtma tesisleri, reaktif ve diğer anyonik çözünebilir boyarmaddeler için düşük giderim verimine sahiptir (Papić vd., 2009).

Vat boyarmaddeler: Bu boyarmaddeler karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir; fakat sodyum hidroksitin varlığında sodyum hidrosülfid gibi indirgen maddeler ile indirgendiğinde renksiz olabilen alkali çözünebilir formları (leuko bileşenler) oluşturur ve bu haldeyken boyama sağlanır (Başer ve İnanıcı, 1990; Hunger, 2003; Nidheesh vd., 2013). Boyama sağlandıktan sonra ise oksijen ile oksidasyon sonucunda tekrar suda çözünmez hale getirilir (Başer ve İnanıcı, 1990). Vat boyarmaddeler, renkli pamuk ve diğer

selüloz elyafları boyamak için yıllardır kullanılmaktadır. Yüksek maliyet ve yumuşak renk tonlarına rağmen bu boyalar üstün renk haslıkları nedeniyle aşırı derece önemlidir (Hunger, 2003).

Mordan boyarmaddeler: Mordan boyarmaddeler (doğal boyarmaddelerin büyük çoğunluğu) boyarmaddeyi bağlamak için mordan çözeltisi (genellikle bir metal tuzu) ile elyafın ön muamelesini gerektirir. Mordan, elyafa bağlanmış olur ve daha sonra çözünmeyen renkli komplekslerini oluşturmak üzere boyarmadde ile birleşir (Ferreira vd., 2004; Nidheesh vd., 2013). Bu kompleks “lake” olarak adlandırılır (Nidheesh vd., 2013). Yaygın olarak kullanılan mordanlar; alüminyum, demir, tin, krom veya bakır iyonlarıdır (Ferreira vd., 2004; Nidheesh vd., 2013). Mordan, boyarmaddenin parlaklığını ve yıkama haslığını temin eder ve elde edilen nihai renk üzerinde büyük etkisi vardır (Ferreira vd., 2004).

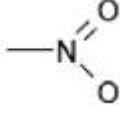
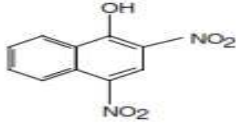
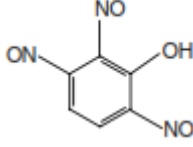
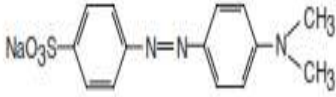
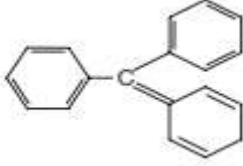
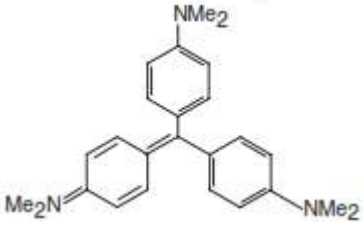
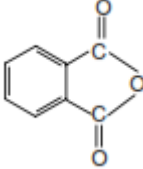
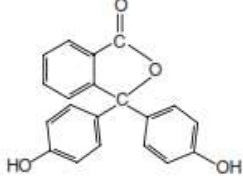
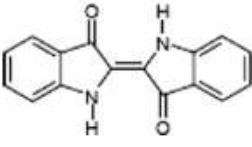
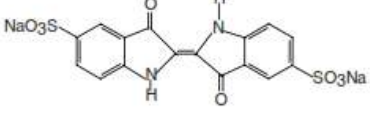
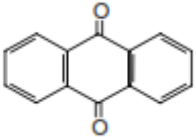
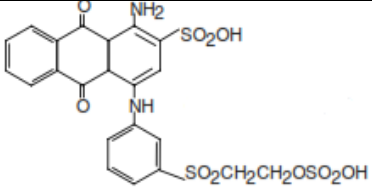
2.2.1.3. Boyarmaddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması

Boyarmadde moleküllerinde ışık absorpsiyonundan sorumlu temel yapısal element kromofor gruptur. Kromoforlar çoğunlukla elektronlara bağlanmayan N, O ve S gibi heteroatomları içerir. Boyarmaddelerin kromoforlara göre sınıflandırılması şu şekildedir:

- a. Nitro boyarmaddeler
- b. Nitroso boyarmaddeler
- c. Azo boyarmaddeler
- d. Trifenilmetan boyarmaddeler
- e. Ftalein boyarmaddeler
- f. İndigo boyarmaddeler
- g. Antrakinin boyarmaddeler

Tablo 2.2’de boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması, örnekleri ve kimyasal yapıları verilmiştir (Ali, 2010).

Tablo 2.2. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması (Ali, 2010)

Grup	Kromofor	Örnek
Nitro boyarmaddeler		 Asit Sarı 24
Nitroso boyarmaddeler		 Dayanıklı Yeşil
Azo boyarmaddeler		 Metil Oranj
Trifenil-metan boyarmaddeler		 Bazik Mor 3
Ftalein boyarmaddeler		 Fenolftalein
İndigo boyarmaddeler		 Asit Mavi 71
Antrakinon boyarmaddeler		 Reaktif Mavi 19

Nitro ve Nitroso boyarmaddeler: Bu sınıf boyarmaddeler kimyasal yapılarında nitro veya nitroso grupları ile birlikte elektron verici grup ihtiva eder. Nitroso bileşikleri tek başlarına renk özellikleri taşınamalarına rağmen, boyarmadde sentezinde kullanılmaktadırlar. Bu tip boyarmaddeler donuk renkleri ve ucuzluğu nedeniyle askeri kamuflaj boyarmaddesi olarak da kullanılırlar. Nitro boyarmaddeler kendi aralarında 5'e ayrılır:

- a. Hidroksi-nitro
- b. Amino-nitro
- c. Azo-nitro
- d. Antrakınon-nitro
- e. Biyolojik aktif-nitro (Başer ve İnancı, 1990).

Azo boyarmaddeler: Azo boyarmaddeler; tekstil, gıda, kozmetik, kâğıt baskı gibi endüstrilerde (Pandey vd., 2007) yaygın olarak kullanılmakla birlikte tekstil endüstrisinde kullanılan ticari boyarmaddelerinde en büyük ve en önemli grubunu da temsil ederler (Shu vd., 2010; Nidheesh vd., 2013). Tekstil endüstrisi tarafından kullanılan tüm boyaların yaklaşık %60-70'ini azo boyalar oluşturur (He vd., 2012). Bu tip boyarmaddeler iki ya da daha fazla aromatik halka arasında köprüler oluşturan bir ya da daha fazla azo grubun ($-N=N-$) varlığı ile karakterize edilirler (Nidheesh vd., 2013) ve bir veya daha fazla azo bağının varlığına göre monoazo, diazo, triazo olarak sınıflandırılır. Bununla birlikte asit, bazik, direkt, disperse, azoik ve pigmentler olarak da kategorilere ayrılırlar (Stolz, 2001). Azo boyarmaddeleri ile boyama sırasında kullanılan boyarmaddelerin yaklaşık % 10'unun liflere bağlanmadığı, dolayısıyla kanalizasyona veya çevreye deşarj edildiği tahmin edilmektedir. Bazı azo boyarmaddeler ve bunların öncüllerinin, toksik aromatik aminler oluşturması nedeniyle insanlar için kanserojen olduğu veya olabileceği düşünülmektedir (Stolz, 2001). Azo boyarmaddeler dirençli, biyolojik olarak ayrışmayan ve dayanıklı bileşenler olarak bilinirler (Kerkez vd., 2014). Bu nedenle, azo boyarmaddeler boyama endüstrilerinin yoğun olduğu bölgelerdeki nehirlerin ve yeraltı sularının aşırı derecede kirlenmesine neden olur (Stolz, 2001).

İndigo boyarmaddeler: Binlerce yıl önce *Indigofera tinctoria* bitkisinin uygun muamelesinin nasıl olduğu keşfedilmiş, hem resim boyamada hem de yün ve keten gibi tekstillerin boyanmasında kullanılabilen stabil mavi boyarmaddesi ekstrakte edilebilmiştir.

“İndigo” terimi Hindistan’a ait anlamında Yunanca’dan türetilmiştir. İndigo boyarmaddeler ışık ve ısıya karşı dayanıklıdır. Bu moleküller, kolay kolay elektrofilik ve nükleofilik değişikliklere uğramazlar. İndigo, çinko tozu, sodyum ditiyonit, hidroksiaseton ve hidrojen gibi indirgeyici maddelerle ya da elektro-kimyasal yollarla kolayca indirgenir (Hunger, 2003). İndigo boyarmaddeler, pamuk üzerine baskı yapmada ve zayıf alkali ortamda indirgenmeleri nedeni ile yün boyamada kullanılırlar (Sponza vd., 2000). İndigo boyarmaddeler, halkaya bağlı ve halka elektronları ile konjuge olmuş en az iki oksijen atomu içeren, su, seyreltik asitler ve seyreltik bazlarda çözünmeyen; fakat polar, yüksek kaynama noktalı solventlerde çok az çözünen renkli bileşiklerdir (Sponza vd., 2000; Hunger, 2003). Alkali ortamda indirgen bir madde ile muamele edildiklerinde bu oksijenler kolaylıkla “fenolat” şekline dönüşerek molekülün suda çözünmesini sağlarlar. Bu olaya eski adı ile “küpeleme” adı verilirken oluşan ürüne de “sodyum leuko bileşiği” adı verilir. Oluşan leuko bileşiği, selüloz kumaş yüzeyine tutulduktan sonra hava veya bazı oksitleme maddeleri yardımıyla yükseltgenerek suda çözünmeyen pigmentlere dönüşür (Sponza vd., 2000).

Antrakınon boyarmaddeler: Boyarmadde ve pigment olarak farklı alanlarda kullanılan bitki ve böceklerin (cehri, kökboya, muhabbet çiçeği, çivit otu ve koşinil, kermes, lak böceği vb.) içerdikleri flavonlar, flavonollar, antrakınonlar ve indigotin bileşikleri doğal boyarmaddeler olarak bilinmektedir. Doğal boyarmaddelerin iki önemli grubunu flavonoidler ve antrakınonlar oluşturur (Deveoğlu ve Karadağ, 2011). Antrakınon tabanlı boyarmaddeler, parlak renkleri, yüksek tespit oranı, güçlü renk haslığı, asidik ve bazik koşullar altında kromofor stabilitesi nedeniyle boyarmaddeler arasında önemli bir yere sahiptir (Hunger, 2003; Dutta, 2016). Ticari olarak reaktif antrakınon boyarmaddelerin tonları, mor ile mavi arasında değişir (Hunger, 2003). Antrakınonlar metallerle kompleks yapabilme özelliğine sahiptirler. Bu boyarmaddelerin kalay(II), alüminyum(III), demir(II), kalsiyum(II) gibi metaller ile oluşturdukları antrakınon kompleksleri doğal pigmentler olarak bilinir. Kökboya (*Rubia tinctorum* L.) bitkisinin kökleri boyarmadde kaynağı olarak bilinir ve bugüne kadar yaklaşık 36 antrakınon, çeşitli araştırmacılar tarafından *R. tinctorum* bitkisinde saptanmıştır (Deveoğlu ve Karadağ, 2011).

2.3. Boyarmaddelerin Çevresel Etkileri

Son birkaç yılda, boyarmadde kullanımının çevresel sonuçları hakkında daha fazla bilgi elde edilmektedir ve boyarmadde üreticileri, kullanıcıları ve devletler boyarmadde içeren atıksuları artırmak için kendileri önlem almaktadırlar (Gupta ve Suhas, 2009). Birçok boyarmadde sentetik kökenleri, kompleks yapıları ve ksenobiyotik özelliklerinden dolayı güçlükle ayrışır (Banat vd., 1996; Willmott vd., 1998; Birgül vd., 2007; Gupta vd., 2007). Ayrıca boyarmaddeler, ışık ve oksitleyici maddelere karşı dayanıklı ve aerobik ayrışmaya karşı dirençli oldukları için, tekstil endüstrisinden gelen boyarmadde içeren atıksuyu klasik arıtma metotlarını kullanarak artırmak oldukça güçtür (Sun ve Yang, 2003). Suda boyarmaddelerin varlığı çok düşük konsantrasyonlarda (bazı boyalar için 1 ppm'den daha az) bile fark edilebilir ve sakıncalıdır; çünkü göller, nehirler ve diğer su kaynaklarının estetik değerini, saydamlığını ve gaz çözünürlüğünü etkiler (Banat vd., 1996; Robinson vd., 2002). Tekstil endüstrilerinde boyama sırasında boyarmaddelerin yarısına yakını atık olarak kaybolur ve bu boyarmaddelerin çoğu canlı organizmalar için potansiyel olarak toksik, insanlar ve sucul hayvanlar için kanser yapıcıdır. Ayrıca mikroorganizmalar tarafından azo boyarmaddelerin indirgenmesi sonucu oluşan aromatik aminlerin de insanlar, köpekler, fareler için karsinogenik ve mutajenik olduğu bildirilmiştir (Ogugbue ve Oranusi, 2006).

2.4. Atıksulardan Boyarmadde Giderim Yöntemleri

Genel olarak boyarmadde içeren atıksuların arıtımı fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak üç ana başlıkta incelenmektedir (Monash ve Pugazhenth, 2009). Geleneksel arıtım yöntemleri; adsorpsiyon, koagülasyon/flokülasyon, ileri oksidasyon prosesleri, ozonlama, membran filtrasyon, elektroflotasyon, elektrokinetik koagülasyon, elektrokimyasal parçalama, iyon değiştirme, radyasyon, çökeltme ve biyolojik arıtımı kapsayan fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerdir. Bu yöntemler endüstriyel atıksulardan renk gideriminde etkilidir; fakat pahalıdır (Asgher, 2012). Bu giderim yöntemleri aynı zamanda atık çamurun oluşumuna da sebep olur. Bu yöntemler arasında en iyi sonuç veren ve renk gideriminde en çok kabul gören arıtma yöntemi sorpsiyondur (Jain vd., 2003; Ho ve McKay 2003; Özacar ve Şengil, 2005; Kumar ve Sivanesan, 2007; Asgher, 2012).

Tablo 2.3'de boyarmadde giderim yöntemleri ile bu yöntemlerin avantajları ve dezavantajları verilmiştir (Nidheesh, 2013).

Tablo 2.3. Boyarmadde giderim yöntemlerinin mukayesesi (Nidheesh, 2013).

Fiziksel/Kimyasal Metotlar	Avantajları	Dezavantajları
Koagülasyon/Flokülasyon	Basit, ekonomik olarak uygulanabilir	Artırılmış suda istenmeyen reaksiyonlar nedeniyle fazladan kirliliğe neden olur ve aşırı miktarda çamur üretir
Ozon	Çıkış suyu hacminde değişiklik olmaz	Ozonun yüksek maliyeti ve ozonun kısa yarılanma ömrünün (20 dakika) yol açtığı düşük kütle transfer hızı nedeniyle ozon kullanımının düşük olması
Fotokimyasal	Çamur üretimi yok, proses hızlı ve boyarmaddeler için iyi sorpsiyon kapasitesi	Yan ürünlerin oluşması, yüksek enerji maliyetleri
Biyolojik Bozunma	Ekonomik olarak cazip ve kabul edilebilir bir artırma yöntemi	Yavaş, elverişli ortam gerekli, bakım ve besleme ihtiyacı
Aktif karbon üzerine adsorpsiyon	Adsorpsiyon kapasitesi yüksek ve kimyasal ayrışma yoktur, kötü çamur ve kalıntı kirlitici maddeleri üretmeden yüksek bir su kalitesi üretebilecek şekilde oldukça yüksek debide işletilebilir	Büyük ölçekli uygulamasını engelleyen yüksek işletme maliyetleri, dispers ve vat boyarmaddelere karşı etkisiz, rejenerasyonu pahalı ve adsorbent kaybına neden olabilir.
Elektrokimyasal	Ek kimyasal gerektirmez, kolay uygulama ve yüksek giderim, tehlikeli olmayan nihai ürünlerin oluşumu	Elektrik enerjisinin yüksek maliyeti
İyon değişirme	Rejenerasyonda adsorbent kaybı yok, etkili	Ekonomik kısıtlamalar, dispers boyarmaddeler için uygun değil, kolon veya akışlı adsorpsiyon sistemleri için düşük verim
Membran filtrasyon	Çevre dostu, tüm boyarmaddelerin gideriminde etkili, yüksek kaliteli artırılmış çıkış suyu üretir	Konsantre çamur üretimi, yüksek basınçlar, pahalı, büyük hacimleri artırmada yetersiz
Oksidasyon	Hızlı ve etkili bir proses	Organoklor bileşikler gibi bazı çok toksik ürünler üretir
İleri Oksidasyon	Ne kirleticileri bir fazdan diğerine transfer eder, ne de tehlikeli çamur üretir, kimyasal madde kullanımı az veya hiç yoktur, dirençli boyarmaddeler için etkili ve organik kirleticiler genellikle CO ₂ 'ye oksitlenir	İşletimi oldukça pahalı, tekstil atıksularının bileşiminin büyük ölçüdeki kararsızlığı nedeniyle artırma verimliliği yetersizdir
Adsorpsiyon	Kolay işletme, toksik maddelere duyarız, boyarmaddelerin konsantre formlarını artılabile, rejenerasyon yoluyla harcanan adsorbentin tekrar kullanımı, hızlı, ucuz, çevre dostu ve atık maddelerin geri dönüşümü	Kimyasal modifikasyon ve yıkıcı olmayan proses gerektirir. Rejenerasyon ve reaktivasyon prosesleri genellikle karbonun adsorpsiyon özelliklerinin bozunmasına neden olur, bu da sonradan işlemin ekonomik uygulanabilirliğini etkiler

Tablo 2.3. (Devamı)

Elektrokoagülasyon	Düşük yatırım ve işletme maliyetlerinde yüksek verimlilik, gerekli ekipmanın basitliği ve sağlamlık ile sonuçlanan proses kontrolünün kolaylığı, ilave kimyasallara olan ihtiyacı ortadan kaldırır veya azaltır, koagülasyona kıyasla çamur üretimini çarpıcı biçimde azaltır. İlave kimyasal gerekli değildir ve toksisiteye karşı hassas değildir	Güç gereksinimlerini azaltmak için yüksek su iletkenliği gereklidir. Kesikli veya sürekli elektrokoagülasyon reaktörlerinin genel tasarım eksikliği. Kirliliğin azaltılmasına ilişkin mekanizmaların karmaşıklığı
Biyokütle	Düşük işletme maliyeti, iyi verim ve seçicilik, mikroorganizmalar üzerinde hiçbir toksik etkisinin olmaması	Yavaş bir süreç, performans bazı dış faktörlere (pH ve tuz gibi) bağlı
Sonoliziz	Ekstra çamur üretiminin olmaması	Yüksek çözünmüş oksijen gereksinimleri, yüksek maliyet

2.4.1. Boyarmadde Gideriminde Kullanılan Fiziksel ve Kimyasal Yöntemler

2.4.1.1. Membran Sistemleri

Membran sistemleri son 25 yıldır oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Klasik proseslerle artılmasında zorluklar yaşanan birçok kirleticinin bu prosesle etkin olarak giderilebilmesi artım sektöründe yeni bir devir açmıştır. Membran prosesleri çok temel bir ifade ile istenmeyen maddelerin (moleküler veya iyonik) fiziki bir ayırım ile uzaklaştırılmasıdır (Yetiş vd., 2013). Bu yöntemin diğer arıtma yöntemlerine kıyasla en önemli özelliği, sıcaklık, kötü kimyasal çevre ve mikrobiyal saldırılara karşı dirençli olmasıdır (Robinson vd., 2001). Daha önceki çalışmalar, membran filtrasyonu ile çıkış suyunda düşük konsantrasyonda boyarmadde içeren tekstil endüstrilerinde suyun tesise geri kazandırılmasının mümkün olduğunu göstermektedir (Rozzi vd., 1999; Kocaer ve Alkan, 2002). Ancak bu yöntem, suyun yeniden kullanımı açısından önemli bir parametre olan çözünmüş katı madde içeriğini düşürmez (Robinson vd., 2001; Kocaer ve Alkan, 2002).

Membran sistemlerinin avantajları; tüm boyarmaddeler için giderim mekanizmasının çevre dostu olması, tüm boyarmaddelerin gideriminde yüksek verim elde edilebilir olması ve yüksek kaliteli arıtılmış çıkış suyu üretmesi olarak sıralanırken, arıtım sonrası ortaya çıkan çamurun uzaklaştırılması, yüksek maliyeti, sistemin tıkanma olasılığı, yüksek basınç

gereksinimi ve büyük hacimli atıksularda giderim veriminin düşük olması dezavantajları arasındadır (Robinson vd., 2001; Pearcea vd., 2003; Crini, 2006; Nidheesh vd., 2013).

2.4.1.2. İyon Değiştirme

İyon değiştirme metodu ile boyarmadde içeren atıksular, iyon değiştirici bölgeler doluncaya kadar iyon değiştirici reçineler üzerinden geçirilir. Bu metot ile hem katyonik hem de anyonik boyarmaddeler atıksulardan başarılı şekilde giderilebilir (Mishra ve Tripathy, 1993; Robinson vd., 2001; Anjaneyulu vd., 2005). Ancak boyarmadde içeren atıksuların arıtılmasında iyon değiştiricilerin kullanılması henüz yaygın değildir. Bunun nedeni, iyon değiştiricilerin boyarmaddelerin geniş bir aralığına uymaması ve atıksulardaki diğer katkı maddelerinin varlığında düşük giderim verimlerinin olmasıdır; fakat böyle bir düşünce yanlıştır. Literatüre göre iyon değiştirme yöntemi ile en az bir boyarmadde giderildiği bilinmektedir (Slokar ve Le Marachel, 1998; Anjaneyulu vd., 2005).

İyon değiştirme yönteminin avantajları; rejenerasyonla adsorbent kaybının olmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra ıslah edilebilmesi ve çözünebilir boyarmaddelerin etkin şekilde giderilebilmesidir. En büyük dezavantajı yüksek işletim maliyetidir. Organik çözücüler ve iyon değiştirme metodu dispers boyarmaddeler için çok etkili değildir (Mishra ve Tripathy, 1993; Anjaneyulu vd., 2005).

2.4.1.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, atom, iyon ya da moleküllerin temas halinde bulunduğu yüzeydeki çekim kuvvetinin etkisi ile tutunması işlemidir (Yetiş vd., 2013). Adsorpsiyon, etkili, yüksek kaliteli ürünler üreten ve ekonomik olarak uygulanabilir bir süreçtir (Robinson vd., 2001). Yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması, hiçbir kimyasal bozunmaya uğramaması, yüksek debiler için uygulanabilirlik ve çamur üretmeden kaliteli su çıkışı adsorpsiyon prosesinin avantajları arasında sayılabilir (Mittal vd., 2010; Nidheesh, 2013). Büyük ölçekli uygulamaları engelleyen nispeten yüksek işletme maliyetleri ve rejenerasyonun pahalı olması, dispers ve vat boyarmaddelere karşı etkisiz olması ve adsorbent kaybı adsorpsiyonun

dezantajları arasında sayılabilir (Crini, 2006; Mittal vd., 2010; Nidheesh, 2013). Renk giderimi; adsorpsiyon ve iyon değiştirme mekanizmalarının bir sonucudur (Slokar ve Le Marechal, 1998; Robinson vd., 2001) ve boyarmadde/sorbent etkileşimi, sorbent yzey alanı, partikül boyutu, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi birçok fizikokimyasal faktörden etkilenir (Kumar vd. 1998; Robinson vd., 2001). Genellikle düşük moleküler ağırlıklı asit ve reaktif boyarmaddelerin adsorpsiyonunun düşük, yüksek moleküler ağırlıklı bazık ve direkt boyarmaddelerin adsorpsiyonunun yüksek, hidrofobik özellikli reaktif boyarmaddelerin adsorpsiyonunun ise orta-yüksek derecede olduğu bilinmektedir (Yetiş vd., 2013). Adsorpsiyonun, boyarmadde içeren atıksulardan renk gidermek için etkili bir yöntem olduğu gözlenmiştir. Aktif karbon ile adsorpsiyon renk giderimi için çok etkilidir; fakat çok pahalıdır. Bu nedenle aktif karbon gibi pahalı adsorbent yerine turba, bentonit, çelikhane cürufu, uçucu kül, kaolin, mısır koçanı, odun yongası ve silika gibi düşük maliyetli adsorbent keşfetmek için birçok araştırma yapılmıştır. Düşük maliyetli adsorbentlerin dezavantajı ise düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olmaları nedeni ile çok büyük miktarlara ihtiyaç duyulmasıdır (Fu ve Viraraghavan, 2001).

2.4.1.4. Koagölasyon- Flokülasyon

Koagölasyon-flokölasyon yönteminde, floklaşma ve çökelme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır. Kullanılan kimyasal maddeler yardımıyla meydana gelen floklaşma ile çözünmüş maddeler ve kolloidler giderilir. Koagölasyon-flokölasyon yönteminde yaygın olarak kullanılan kimyasallar, $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ ve kireçtir. Tünay vd. (1996) tarafından yapılan bir çalışmada asit boyarmadde içeren bir atıksuda kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon ve adsorpsiyon yöntemlerinin renk giderim verimleri karşılaştırılmıştır. Bu yöntemler arasında kimyasal çöktürme yönteminde renk gideriminin sağlandığı ve kullanılan kimyasallar içinde alumun nisbeten daha etkili olduğu görölmüştür (Kocaer ve Alkan, 2002). Koagölasyon- flokülasyon yönteminin kolay ve ekonomik olarak işletilebilir olması avantajları arasında sayılırken, arttırılmış atıksuda istenmeyen reaksiyonlara bağlı olarak fazladan kirlilik ve fazla çamur üretmesi sistemin dezavantajı olarak karşımıza çıkmaktadır (Nidheesh, 2013).

2.4.1.5. Oksidasyon

Oksidasyon prosesleri serbest radikallerin oluşumuna ve daha sonra kirletici moleküller üzerindeki oksitleyicilerin doğrudan hareketine dayanır ve kirleticileri ya tamamen mineralize etmek veya onları sonradan biyolojik olarak arıtılabilen daha az zararlı veya kısa zincirli bileşenlere dönüştürmek amacıyla biyolojik olarak dirençli moleküllere çoğunlukla uygulanır (Gogate ve Pandit, 2004). Oksidasyon, basit kullanımı ile en yaygın kullanılan kimyasal boyarmadde giderme işlemidir. Modern boyarmaddeler, biyolojik arıtma sistemlerinde bulunan ılımlı oksidasyon koşullarına dirençlidir. Bu nedenle uygun boyarmadde giderimi klor, ozon, Fenton prosesi, UV/peroksit, UV/ozon ve diğer oksitleme teknikleri veya kombinasyonları gibi daha güçlü oksitleyiciler ile gerçekleştirilmelidir (Anjaneyulu vd., 2005). Oksidasyon prosesinin verimi, üretilen radikaller ile kirletici moleküller arasındaki temas derecesinin yanı sıra serbest radikallerin oluşum hızına da bağlıdır (Gogate ve Pandit, 2004).

H₂O₂-Fe (II) tuzları (Fenton reaktifi): Fenton reaktifi (Fe(II) tuzları ile aktif edilen H₂O₂) atıksularda bulunan biyolojik arıtmı engelleyen toksik maddelerin oksidasyonu için uygundur. Fenton reaktifi asidik şartlarda H₂O₂ ile birleşen demir tuzlarından oluşur ve yükseltgenme reaksiyonu sonucunda hidroksil radikalleri oluşmaktadır. Üretilen Fe⁺³, Fenton benzeri reaksiyonlar yardımıyla H₂O₂ ve hidroperoksil ile tepkimeye girebilir ve tepkime sonunda tekrardan Fe⁺² oluşumuna sebep olur (Martinez vd., 2003).



Fenton prosesi atıksulardan çözünmüş boyarmaddelerin uzaklaştırılması için sorpsiyon veya bağlanma işlemlerini kullanır. Fenton prosesin de hem çözünür hem çözünmez boyarmaddelerin giderilmesinde etkili olduğu gösterilmiştir. Bu yöntemin avantajları KOİ, renk ve toksisiteyi azaltmasıdır (Anjaneyulu vd., 2005). Fenton prosesinde mekanizma flokleşme içerdiğinden kirliliklerin atıksudan çamura aktarılması bu prosesi çevresel açıdan tartışmalı hale getirmektedir. Oluşan atıksu çamuru sistemin güç ihtiyacını karşılamak için yakılarak bertaraf edilmektedir; fakat çamurun bu şekilde bertarafı çevre dostu değildir.

Performans nihai flok oluşumuna bağlıdır; bununla birlikte katyonik boyalar koagüle olmazlar. Asit, direkt, vat, mordant ve reaktif boyalar genellikle koagüle olurlar; fakat oluşan flok zayıf kalitededir ve iyi şekilde çökelmez (Robinson vd. 2001; Anjaneyulu vd., 2005). Yapılan birçok çalışmada Fenton prosesi kullanılarak boyarmadde giderimi sağlanmış; fakat sistemin maliyeti ve genel olarak işlem karmaşıklığı bu yöntemin geliştirilmesini kısıtlamıştır. Fenton prosesinde en iyi verim yüksek boyarmadde konsantrasyonu ve düşük pH'da sağlanır (Anjaneyulu vd., 2005).

Ozonlama: Ozonun kullanımına 1970'li yılların başında ilk olarak başlanmıştır. Ozon; klor, diğer oksitleyici maddeler ve H_2O_2 'ye kıyasla ozon daha kararsız olmasından dolayı çok iyi bir oksitleyici maddedir (Robinson vd., 2001). Ozonlama renksiz ve çevresel su ortamlarına deşarj için uygun derecede düşük KO_2 değerine sahip çıkış suyu üretir (Xu and Lebrun, 1999; Robinson vd., 2001). Ozonlamanın önemli bir avantajı gaz formunda uygulandığı için atıksu ve çamurun hacmini arttırmamasıdır (Robinson vd., 2001).

Perkins vd. (1980a, b) tarafından yapılan çalışmalarda ozonun dispers boyarmaddeler haricinde incelenen diğer tüm boyarmaddeleri hızlı bir şekilde renksizleştirdiği, dispers boyarmaddelerin ise ozonla er geç renksizleştirildiği; ancak reaksiyon hızının suda çözünür boyalara göre daha yavaş olduğu bildirilmiştir. Ayrıca ozonun klordan daha çok renk giderdiği de tesbit edilmiştir (Perkins vd., 1995). Boyarmaddelerdeki kromofor grupları genellikle konjüge çift bağlı organik bileşiklerdir (Peralta-Zamora vd., 1999; Robinson vd., 2001). Bu küçük moleküller kanserojenik veya toksik özelliklere sahip olabildiklerinden, bunu önlemek için fiziksel bir yöntem yanında ozonlama kullanılabilir (Robinson vd., 2001). Ozon boyarmaddeleri oluşturan kompleks bileşenleri veya kromoforları oksitleyerek veya parçalayarak tekstil atıksularından rengi giderir. Ozon $-C=C$ bağlarını, $-N=N$ bağlarını, heterosiklik ve aromatik halkaları ayırdığında renk giderilir (Strickland ve Perkins, 1995). Ozonlama yönteminde renk giderimi nisbeten kısa sürede gerçekleşir (Robinson vd., 2001).

Ozonlamanın dezavantajları tipik olarak 20 dakika olan kısa yarılanma süresi ve bundan dolayı ozonlamanın sürekli yapılması gerektiğinden maliyetinin yüksek olmasıdır. Alkali şartlarda ozonun ayrışması hızlandırılır ve bu nedenle çıkış suyu pH'mın dikkatlice izlenmesi gerekir (Slokar ve Le Marechal, 1998; Robinson vd., 2001). Ozonlamanın dezavantajları arasında olan 20 dk'lık yarılanma süresi tuzluluk, sıcaklık ve pH gibi parametrelerin varlığında azalabilir (Robinson vd., 2001).

Fotokimyasal oksidasyon: Bu yöntem H₂O₂'nin varlığında UV uygulanması ile boyarmadde moleküllerinin CO₂ ve H₂O'ya dönüştürülmesidir. Ayrışma, yüksek derişimlerde hidroksil radikallerinin oluşmasıyla gerçekleşmektedir. UV ışını H₂O₂ gibi kimyasalların aktive olmasında kullanılabilir ve boyarmadde giderimi, UV radyasyonunun şiddeti, pH, boyarmadde yapısı ve boyarmadde banyosunun bileşimi ile etkilenir. Başlangıç materyallerine ve renk giderme işleminin boyutuna bağlı olarak, halojenürler, metaller, inorganik asitler, organik aldehytler ve organik asitler gibi yan ürünler meydana gelebilir. Boyarmadde içeren atıksuyun fotokimyasal arıtımı ile ilgili temel avantajlar çamur üretiminin olmayışı ve kötü kokuların büyük ölçüde azaltılması sayılabilir. UV ışını, H₂O₂'nin iki hidroksil radikaline dönüşmesini aktive eder ve bu da organik maddenin kimyasal oksidasyonuna yol açar (Robinson vd., 2001).



Genelde, farklı boya sınıfları için farklı olan optimum H₂O₂ konsantrasyonunda ve peroksitten daha yüksek oksitleme potansiyeline sahip oksitleyici maddeler içermeyen boyarmadde banyolarında pH 7'de ve yüksek UV ışınım şiddetinde renksizleştirme çok daha etkilidir (Slokar ve Le Marechal, 1998).

2.4.2. Boyarmadde Gideriminde Kullanılan Biyolojik Yöntemler

Tekstil endüstrisi atıksularının giderilmesi için kullanılan fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yüksek maliyeti ve tüm boyarmaddelerin giderilmesinde kullanılamaması, bu giderim yöntemlerinin kullanılmasını sınırlı hale getirmiştir (Kocaer ve Alkan, 2002). Fungal renk giderimi, mikrobiyal ayrışma gibi biyolojik ayrışma metotları, mikrobiyal biyokütle (canlı veya ölü) ile adsorpsiyon ve biyoremediasyon sistemleri endüstriyel atıksuların arıtımında yaygın olarak uygulanmaktadır; çünkü bakteriler, mayalar, algler ve funguslar gibi birçok mikroorganizma farklı kirleticileri biriktirebilir ve ayrıştırabilir (Crini, 2006).

Kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemlerine kıyasla daha az çamur üretmesi, maliyetinin daha düşük olması ve alıcı ortamlar için zararlı ürünler oluşturmaması tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında biyolojik yöntemlerin ideal çözüm olarak kabul edilmesine sebep olmuştur (Kocaer ve Alkan, 2002). Ancak geniş arazi ihtiyacı, kimyasalların toksik özelliklere sahip olması (Crini, 2006), giderim mekanizmalarının zaman alıcı olması, biyolojik bozunmaya karşı dirençli olan tekstil atıksularında (Mohan vd., 2007) ve yüksek yapılı polimer ihtiva eden boyarmaddelerin giderilmesinde etkisiz (Zaroual vd., 2006) olması sebebiyle boyarmadde gideriminde biyolojik yöntemlerin kullanımı sınırlıdır. Bununla birlikte tekstil atıksularının giderilmesinde kullanılan biyolojik yöntemler, aerobik ve anaerobik prosesler ve biyosorpsiyon olmak üzere üçe ayrılır (Kocaer ve Alkan, 2002).

2.4.2.1. Aerobik Prosesler

Klasik arıtma tesislerinde değişken pH değerleri nedeniyle tekstil endüstrisi atıksularının arıtımı sırasında sorunlar meydana gelmektedir. Tekstil atıksuları içerdikleri boyarmaddeler nedeniyle ya biyolojik olarak çok zor indirgenebilmekte ya da inert kalmaktadır. Mikroorganizmalar suda iyi çözünen bazık, direkt ve bazı azo boyarmadderi biyolojik olarak indirgeyememekte; fakat boyarmaddenin bir kısmını adsorbe ederek renk giderimini sağlamaktadır (Kocaer ve Alkan, 2002). Azo boyarmaddeler gibi sentetik boyarmaddelerin pek çoğu atıksu arıtma tesislerinde normal olarak bulunan aerobik şartlar altında mikrobiyal ayrışmaya karşı dirençlidir. Bunun sebebi, boyarmaddelerin kimyasal solma ve ışık kaynaklı oksidatif solmaya karşı dirençli olacak şekilde tasarlanmalarıdır. Boyarmaddelerin biyolojik ayrışmasını azaltan diğer faktörler; biyolojik hücre zarından geçişlerini engelleyecek şekilde suda çözünürlüklerinin yüksek olması ve moleküler ağırlıklarının yüksek olmasıdır (Willmott vd., 1998).

2.4.2.2. Anaerobik Prosesler

Anaerobik prosesler azo ve diğer suda çözünür boyarmaddelerin giderilmesini sağlar. Renk giderimi, aerobik sistemlerdeki serbest oksijen molekülleri yerine hidrojen ile oksitleme-indirgeme reaksiyonunu gerektirir. Tipik olarak, anaerobik bozunma sonucunda

metan ve hidrojen sülfür elde edilir. Çift bağlı azot halkasına sahip reaktif azo boyarmaddelerin aerobik proseslerle arıtılabilirliğinin zor olması anaerobik arıtmanın ön arıtma olarak kullanılmasını zorunlu hale getirmiştir. Anaerobik olarak renk gideriminin gerçekleşebilmesi için ilave karbon kaynağına ihtiyaç vardır. İlave karbon metan ve karbondioksit'e dönüşmekte ve elektronlar açığa çıkmaktadır. Bu elektronlar elektron taşıma zincirinden son elektron alıcısına yani bu durumda azo-reaktif boyaya taşınır. Elektronlar azo bağları indirgemek ve sonuçta renk giderimini sağlamak üzere boyarmadde ile reaksiyona girer (Robinson vd., 2001).

Laboratuvar ölçekli çalışmalarda karbon kaynağı olarak glikoz ilave edilmiştir. Eklenmesi gereken ek karbon anaerobik proseslerin gelişmesini sınırlandıran faktörlerden biridir. Tekstil boyarmaddelerinin anaerobik ayrışması sadece azo indirgemesi sağlar; fakat mineralizasyon meydana gelmez (Robinson vd., 2001).

2.4.2.3. Biyosorpsiyon

Mikrobiyal kütle tarafından kimyasalların alınması veya biriktirilmesi biyosorpsiyon olarak adlandırılır (Robinson vd., 2001). Biyosorpsiyon, kirleticilerin canlı veya ölü biyokütle kullanılarak sulu çözeltilerden uzaklaştırılması ve böylece kirleticilerin geri kazanılması ve/veya çevreye uygun şekilde deşarj edilmesine imkan veren bir prosestir. Bu terim esas olarak hücre duvarında meydana gelen, metabolizmadan bağımsız bir takım prosesleri (fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, elektrostatik etkileşim, iyon değiştirme, kompleksleşme, şelatlaşma ve mikro-çökeltme) göstermek için kullanılır. Mantar, bakteri, kitosan, alg ve turba gibi birçok biyosorbent, biyosorpsiyonla kirleticilerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için kullanılmıştır (Dotto vd., 2012a).

Biyosorpsiyon, endüstriyel atıksulardan boya giderimi için alternatif çevre dostu bir teknoloji olarak ortaya çıkmıştır. Biyosorpsiyon klasik metotlara kıyasla özellikle ekonomik ve çevresel yönlerden önemli avantajlara sahiptir (Dotto vd., 2012a). Ayrıca, ek besin kaynağına ihtiyaç duymaması, hiçbir toksisite kısıtlaması olmaması (Khataee vd., 2013), ekonomik ve kirleticinin çevreci olarak ortadan kaldırılmasına olanak sağlaması (Dotto vd., 2012a) bu yöntemin diğer biyolojik yöntemlere kıyasla belirgin avantajları olarak karşımıza çıkmaktadır. Biyosorpsiyon oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşme eğilimindedir (alglerde

birkaç dakika, bakterilerde birkaç saat) (Robinson vd., 2001). Biyosorpsiyon işlemi esas olarak biyosorbatın başlangıçtaki konsantrasyonu, çözeltinin pH'sı, biyosorbent dozağı, temas süresi, sıcaklık ve karıştırıcı hızından etkilenir (Dotto vd., 2012b).

Hu (1992) yaptığı çalışmada bakteri hücrelerinin reaktif boyaları adsorbe etme kabiliyetini göstermiştir. Zhou ve Zimmerman (1993), antrakınon, ftalosiyanın ve azo boyarmaddeleri için adsorbent olarak aktinomiçez kullanmıştır (Robinson vd., 2001). Yapılan diğer çalışmalarda *Chlorella vulgaris*, *Ulothrix sp.*, *Ananas comosus* yaprak tozu, *Scolymus hispanicus* gibi bazı biyosorbentler sulu çözeltilerden boyarmadde giderimi için kullanılmıştır (Dotto vd., 2012b).

2.5. Sıfır Değerlikli Demir (ZVI)

Sıfır değerlikli demir (ZVI) (Fe^0), yani metalik demir, yeraltı suyunda oldukça hareketli olan kirleticilerin birçok çeşidinin taşınımını azaltmak amacıyla geçirgen reaktif bariyer malzemesi olarak değerlendirilmektedir (Cantrell vd., 1995). Toz formundaki sıfır değerlikli demir (Fe^0), güçlü bir indirgeyicidir, ucuzdur ve kolay temin edilebilir. Organik bileşiklerin, özellikle de halojenli organik bileşiklerin indirgenerek ayrıştırılması hakkındaki çalışmalar hızla gelişmektedir. Yeraltı sularının arıtılmasında sıfır değerlikli demirin pratik uygulaması yapılmıştır. Fe^0 ile boyarmadde içeren atıksularda renk giderimi sağlanmış ve oluşan ürünler (aromatik amin) mikroorganizmalar tarafından kolayca ayrıştırılabilmektedir (Cao vd., 1999). Demirin nanometre boyutlu manyetik partiküllerinin özellikleri 60 yıldan fazla bir süredir hem deneysel hem de teorik olarak incelenmektedir. Küçük partikül yapısı ve yüksek reaktivitesinden dolayı nano ölçekli sıfır değerlikli demir (nZVI) toprak, sediment ve akiferin ıslahında kullanılmıştır (Wang vd., 2006). nZVI'nın yüksek reaktivitesi büyük spesifik yüzey alanına sahip olması nedeniyle (Liu vd., 2005). nZVI'nın çevresel ıslah için en yenilikçi teknolojilerden biri olduğu kanıtlanmıştır (Wang vd., 2006). Yapılan araştırmalarda nZVI'nın, klorlu metanlar, etanlar, benzenler ve poliklorobifenilleri kapsayan çeşitli hidrokarbonlar (Matheson ve Tratnyek, 1994; Elliott ve Zhang, 2001; Lowry ve Johnson, 2004; Liu vd., 2005), pestisitler (Tirafferri vd., 2008), polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) (Chang vd., 2005), azo boyalar (Tosco vd., 2014) ve çeşitli metal iyonları üzerinde indirgeyici özelliğe sahip olduğu kanıtlanmıştır (Ponder vd., 2000). Son

yıllarda nano ölçekli sıfır değerlikli demir partikülleri (nZVI) ile atıksu arıtımı için laboratuvar ve saha ölçekli çalışmalara hız verilmiştir (Li vd., 2006; Tratnyek ve Johnson, 2006; Tiraferri vd., 2008; O'Carroll vd., 2013). Son yıllarda yapılan çalışmalarda nZVI'ya ek olarak mikro ölçekli demir partikülleri de (mZVI) kullanılmaya başlanmıştır (Vecchia vd., 2009; Tosco ve Sethi 2010). nZVI partiküllerine kıyasla, mZVI partikülleri daha ucuz, daha uzun kullanım ömürlü ve insan sağlığına daha az risk oluşturur; fakat mZVI partikülleri nZVI'lardan daha az reaktiftir (Velimirovic vd., 2012). Nanopartiküllerin yüksek reaktivliği klasik mikro ölçekli demirinkine kıyasla çok yüksek olan yüzey alanı ile açıklanabilir. Geleneksel mikro ölçekteki demirin spesifik yüzey alanı 1 m²/g'dan düşük iken bu değer nano ölçekteki demirde 33.5 m²/g gibi yüksek değerlere ulaşmaktadır (Elliott ve Zhang, 2001). Almeelbi ve Bezbaruah (2012) tarafından mZVI ve nZVI ile fosfat giderimini incelemek amacıyla yapılan çalışmada, nZVI'nın giderim verimi, nZVI'nın yüzey alanının mZVI'ya göre fazla olmasından dolayı 13.9 kat daha yüksek bulunmuştur. ZVI'nın yüzeyaltına enjekte edilebilirliğini ve aynı zamanda reaktivitesini arttırmak, nZVI partiküllerinin yığın haline gelmesini ve çökmesini önlemek için nZVI partiküllerinin yüzey modifikasyonu gereklidir. Böylece partiküller uzun zaman periyotları boyunca sulu ortamlarda dağınık halde kalabilir (Velimirovic vd., 2012; Kocur vd., 2013). Kolloidal stabiliteyi arttırmak ve nano ölçekli partiküllerin bir araya toplanmasını önlemek için yüzey modifiye edici veya anyonik yüzey değiştiriciler kullanılmıştır (He ve Zhao, 2005; Kanel vd., 2007; Velimirovic vd., 2012; Hosseini ve Tosco, 2013). Böylece nZVI partiküllerinin enjeksiyon kuyularından hedef kirlenici bölgelere birkaç metrelik mesafelerde taşımını mümkün kılar (Kocur vd., 2013). Çünkü araştırmalar, kuru demir nanopartiküllerinin tipik yeraltı suyu koşullarında gözenekli ortamda enjeksiyon noktasından sadece birkaç santimetre uzağa taşınabildiğini göstermiştir (Hosseini ve Tosco, 2013). Genellikle süspansiyon kararlılığının geliştirilmesi için benimsenen strateji, poliakrilik asit, nişasta, amfifilik triblok kopolimerleri, karboksimetilselüloz, guar zıncısı, poliaspartat gibi sürfaktantlar veya blok kopolimerler ile ZVI yüzeyinin modifikasyonudur (Vecchia vd., 2009). Wang ve Zhang (1997) tipik olarak 200 nm'den daha küçük çaplı nano ölçekli demir ve demir/paladyum bimetalik partiküllerini sentezlemek için kullanılan metotları bildirmişlerdir. Partikül büyüklüklerinin dağılımı çoğunlukla 100-200 nm çap aralığında olacak şekilde sentezlenebilir.

2.5.1. Reaktivlik

Sıfır değerlikli demir (Fe^0), sulu bir ortam içinde korozyona karşı oldukça hassastır, Fe^{+2} 'ye (hızlı proses) ve Fe^{+3} 'e (yavaş proses) oksitlenir. Doğal sularda tercih edilen oksitleyici çözünmüş oksijendir ve onun varlığı Denklem (2.3)'e göre hızlı bir korozyona yol açar. Fe^{+2} , daha az çözünebilir demir hidroksitlerin (paslanma) çökmesi ile çözünmüş oksijen tarafından Fe^{+3} 'e oksitlenebilir Denklem (2.4). Ayrıca, oksitleyici olarak suyu kullanarak ve moleküler hidrojen üreterek anaerobik şartlarda da korozyon oluşabilir (Denklem 2.5) (Tosco vd., 2014).



Sıfır değerlikli demir ile etkili olarak giderilen kirleticiler arasında, kirlenmiş bölgelerde yaygın olarak bulunmaları ve sulu ortamlarda demir yüzeylerine yüksek reaktiviteleri nedeniyle klorlu bileşenler büyük ölçüde incelenmektedir. Klorlu bileşenler indirgeyici dehalojenasyon ile daha az zararlı türlere ayrıştırılır. Demir yüzeylerinde indirgeyici dehalojenasyonda belirlenen en yaygın prosesler dikloro-eliminasyon ve hidrojenolizdir (Matheson and Tratnyek, 1994; Tosco vd., 2014).

Metalik demirin (Fe^0) çözünmüş sulu demir iyonuna (Fe^{+2}) oksidasyon reaksiyonunun standart indirgenme potansiyeli $E^0 = -0.440$ V'dur ve bu da Fe^0 'ın çeşitli kirleticileri indirgeme kapasitesinde ve bir dereceye kadar güçlü indirgeyici bir madde olduğunu gösterir (Tosco vd., 2014).

En yaygın inorganik kirleticiler için baskın giderim mekanizmaları şöyle sıralanabilir:

İndirgeme: Cr, As, Cu, U, Pb, Ni, Se, Co, Pd, Pt, Hg, Ag.

Adsorpsiyon: Cr, As, U, Pb, Ni, Se, Co, Cd, Zn, Ba.

Oksidasyon/reoksidasyon: As, U, Se, Pb.

Birlikte çökme: Cr, As, Ni, Se.

Çökme: Cu, Pb, Cd, Co, Zn.

Demir yüzeyinde meydana gelen reaksiyon prosesleri ve yolları nZVI'nın kimyasal özellikleri ve yapısı, bir kirleticiden daha fazla kirletici türünün varlığı ve sulu ortamın hidrokimyası (pH, redoks, doğal çözünmüş türler, vb.) gibi bir takım faktörlerden güçlü şekilde etkilenir (Tosco vd., 2014).

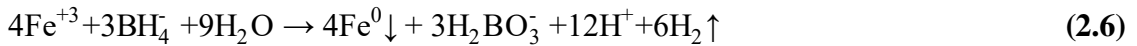
2.5.2. nZVI Sentezi

nZVI sentezi iki farklı yöntemle yapılabilir:

a. Yukarıdan aşağıya üretim yaklaşımı: Özel işleme ve gravür teknikleri (örneğin, litografi, çok hassas yüzey şekillendirme) uygulayarak mikroskobik elemanların yapısal boyutlarının nanometre ölçeğine indirgenmesi.

b. Aşağıdan yukarıya üretim yaklaşımı: Atomik ve moleküler agregaların daha büyük sistemlere kontrollü olarak birleştirilmesi (örneğin, kümeler, organik kafesler, supramoleküler yapılar ve sentezlenmiş makro moleküller).

Aşağıdan yukarıya üretim yaklaşımının ana yöntemlerinden bazıları “Kendiliğinden-Düzenlenmiş Tekli-Katmanlar” (KDTK), “yaş kimyasal sentez” ve “gaz fazda ya da vakumda biriktirme” teknikleridir (Luther, 2006). Lehigh Üniversitesi'nde laboratuvar ortamında nano ölçekli sıfır değerlikli demir elde edilmesi ve geliştirilmesi üzerine odaklanılmıştır. Bunun üzerine 1996 yılında, nano ölçekli demir partikülleri sentezlemek için bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemde, nanopartiküllerin indirgenmesi için sodyum borhidrür kullanılmış ve demir iyonu, Denklem (2.6)'ya uygun olarak borhidrür ile indirgenerek nZVI elde edilmiştir (Zhang, 2003):



Yüksek borhidrür konsantrasyonunda, nZVI sentez reaksiyonu hızlanır ve demir kristallerinde düzgün bir büyüme sağlanır; fakat düşük konsantrasyonlarda da nZVI sentezlenebilmektedir (Zhang, 2003).

Crane ve Scott (2012), yaptıkları çalışmada nZVI sentez yöntemlerini ve bu yöntemlerin fiyat analizlerini yapmışlardır.

a) **Fe⁺²'nin termal indirgenmesi:** Fe⁺²'nin karbotermal indirgenmesi ucuz ve fonksiyonel nZVI sentezi için potansiyel bir metot olarak son zamanlarda incelenmektedir. Cevherden demir ve çelik üretimine paralel olarak, metot demir oksit nanopartikülleri veya sulu fazdaki Fe⁺²'nin indirgenmesini sağlamak için karbon esaslı maddelerin termal bozunması sırasında açığa çıkan termal enerji ve gaz indirgeyici maddelerin kullanılması ile ilgilidir. Yüksek yüzey alanlı karbon oldukça ucuz ve kolayca elde edilebilir olduğundan, bu metot çeşitli nZVI fizikokimyasal formlarının üretimi için ucuz bir metottur. Buna ilave olarak, oksitlerine tercihen Fe⁰'ın oluşumu için gereken yüksek sıcaklıklara rağmen reaksiyon endotermiktir ve bu yüzden ölçeklenebilir bir prosestir.

b) **Elektroliz:** İyonik çözeltilerden metallerin ayrılması için kullanılan endüstriyel yöntemlerden olan elektroliz, son zamanlarda nZVI sentezi için araştırılmıştır. Bu yöntemde gerekli olan; sadece Fe⁺² tuz çözeltisi, iletken substrat, bir doğru akım ve elektronik olarak çökelen nanopartikülleri dağıtmak için bir metot. Yöntem nZVI üretimi için son derece basit, ucuz ve hızlı bir yöntemdir. Tek mesele katotta yeni oluşan metalik nanopartiküllerin dağılımı için uygun yöntemler belirlemektir.

c) **Polifenolik bitki özleri:** Belki de şimdiye kadar nZVI'nin sentezi için geliştirilen en çevreci işlem, polifenolik bitki özlerini kullanarak Fe'nin indirgenmesidir. Bu yöntem, kaynama noktasına yakın sıcaklıklara kadar sudaki spesifik bitki özlerini (kahve, yeşil çay, melisaotu, sorgum kepeği, vb.) ısıtarak polifenolik çözeltinin hazırlanması, süpernatantın ekstrakte edilmesi ve Fe⁺² çözeltisi ile karıştırılmasını kapsar. Bu yöntemin depolama ve nakliye ihtiyacını ortadan kaldırmaya ve yerinde üretime imkan verdiği ve ortam sıcaklıklarında mümkün olduğu gösterilmiştir.

2.5.3. nZVI Partiküllerinin Karakteristik Özellikleri

nZVI partiküllerinin yüzey özellikleri hakkındaki bilgiler belirgin reaksiyon mekanizmaları, kinetikleri ve ara ürün profillerinin anlaşılmasında hayati öneme sahiptir. Ortamdaki nanopartiküllerin taşınımı, dağılımı ve akıbeti nZVI'nin bu yüzey özelliklerine bağlıdır. Ancak bir ortalama veya tipik nanopartikül tanımlamak pratik değildir; çünkü farklı metotlarla üretilen ZVI partikülleri büyük ölçüde değişen özellikler gösterebilir (Li vd., 2006). Choe vd. (2000)'ne göre çapların 1-100 nm arasında değiştiği, spesifik yüzey alanının

ise 31.4 m²/g olduğu görülmektedir. Kanel vd. (2005)'nin yaptıkları çalışmada sentetik nZVI partiküllerinin çaplarının 10-100 nm arasında, spesifik yüzey alanının ise 24.4 m²/g olduğu bildirilmiştir.

Demir sulu çözeltide, su ve oksijen ile reaksiyona girererek demir hidroksit tabakası oluşturur ve aynı zamanda hidrojen gazı üretir:



Sonuç olarak, nZVI partiküllerinde çekirdek tipik olarak sıfır değerlikli demirden (Fe⁰) meydana gelir ve çevresel kirleticilerle reaksiyonlar için indirgeyici güç sağlar; kabuk ise büyük ölçüde sıfır değerlikli demirin oksidasyonundan oluşan demir oksitler/hidroksitlerdir ve kimyasal kompleks oluşumu (örneğin kemosorpsiyon) için gerekli olan bölgeleri sağlar (Li vd., 2006; Li ve Zhang, 2007). Çekirdek-kabuk modeline göre karışık değerlikli demir oksit kabuk nötral pH şartlarında büyük ölçüde çözünmez haldedir ve hızlı oksidasyona karşı ZVI çekirdeğini koruyabilir (Li vd., 2006).

Çevresel uygulamalarda kullanılan Fe^{H2} ve Fe^{BH} nano taneciklerinin yapısını Nurmi vd. (2005) incelemiştir. Fe^{H2}'nin X-ışını kırınım verileri göstermiştir ki α-Fe⁰ ve Fe₃O₄ olmak üzere iki faz söz konusudur. İnceleme metal ve metaloksit miktarının %30 ile %70 arasında olduğunu göstermektedir. Aynı çalışmanın X-ışını foto elektron spektroskopisi (XPS) verilerine bakılırsa Fe^{H2}'nin yüzeyinin büyük bir kısmı Fe ve O'den oluşurken, az miktarda S, Na ve Ca gibi elementlerin varlığı söz konusudur. Kükürtün varlığı, nZVI sentezinde öncül madde olarak FeSO₄'ın kullanılması nedeniyle.

2.5.4. ZVI ile Boyarmadde Giderim Mekanizmaları

Araştırmacılar ZVI ile kirleticilerin ayrıştırılması ve uzaklaştırılması için dört potansiyel mekanizma ileri sürmektedir;

- a. indirgenme,
- b. ayrışma,
- c. adsorpsiyon,

d. çökeltme (Bigg ve Judd 2001; Li vd., 2006; Crane ve Scott, 2012; Shimizu vd., 2012; Fu vd., 2014; Sun vd., 2015).

2.5.4.1. İndirgenme

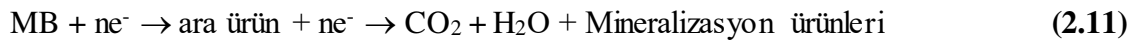
ZVI yardımıyla organik kirleticilerin giderilmesi, Fe^0 'ın oksidasyonu ve ardından organik kirleticilerin indirgenmesiyle gerçekleşir (Li vd., 2006; Crane ve Scott, 2012; Sun vd., 2015). Elektronlar, ZVI çözünmesi sonucu salıverilir.



Yukarıda görülen reaksiyonlar sonucunda Fe^{+2} 'nin Fe^0 'a indirgenmesiyle iki serbest elektron açığa çıkar. Açığa çıkan serbest elektronlar ise indirgeyici olarak işlev görür (Rahmani vd., 2010). Azo boyarmaddesinde bulunan azo bağları indirgenme reaksiyonlarına karşı savunmasızdır (Pinheiro vd., 2004). Bu nedenle azo bağlarında meydana gelen tahrip boyarmaddenin giderilmesiyle sonuçlanır (Feng vd., 2000).

2.5.4.2. Ayrışma

Boyarmaddelerin ayrışmasının ilk adımı, boyarmadde molekülünün ZVI yüzeyine adsorbe edilmesi, ikinci adımı ise boyarmadde içerisindeki kromoforların indirgenerek parçalanmasıdır. İkinci adım renk giderimine neden olur ve daha sonra boyarmaddenin mineralizasyonu ile devam eder. Örneğin metilen mavisi (MB) için ayrışma denklemi aşağıdaki gibi yazılabilir:

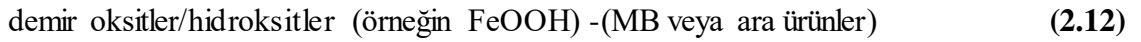
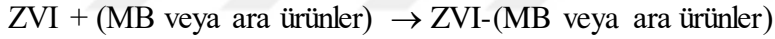


Bu reaksiyonlar ZVI yüzeyinde gerçekleşir ve ZVI yüzeyinde oluşan demir oksit tabakası vasıtasıyla elektron transferini kapsar. ZVI boyarmaddeye elektron verir ve H_2O veya H^+ ile Fe^0 'ın reaksiyonu H atomlarını oluşturur ve kromoforların bölünmesine sebep olur (Bigg ve Judd, 2001; Moon vd., 2011; He vd., 2012; Sun vd., 2015). ZVI, tarafından üretilen bazı indirgenmiş ara ürünler sırasıyla CO_2 , H_2O ve mineralizasyon ürünlerine mineralize edilir. Ara maddelerin bazıları biyolojik ayrışma proseslerine karşı daha duyarlıdır (Sun vd., 2015).

2.5.4.3. Adsorpsiyon

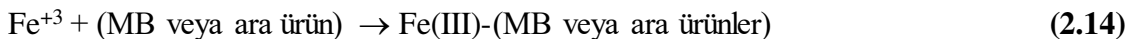
Metilen mavisi boyarmaddesinin adsorpsiyon ile giderilmesi mekanizması, ZVI korozyonu sırasında ZVI yüzeyinde oluşan demir(II) ve demir(III) oksitler/hidroksitler ile metilen mavisi komplekslerinin ve ara ürünlerin adsorplanmasıdır (Sun vd., 2015). Boyarmaddenin adsorpsiyonunu kontrol eden ana fiziksel parametreler; boyarmadde içerisindeki Van der Waals ve hidrojen bağları, polarite, dipol-dipol etkileşimidir (Yagub vd., 2014).

Chatterje vd. (2010)'nin yaptıkları çalışmada nötr pH'da Reaktif Siyah 5 boyarmaddesinin gideriminin çoğunlukla ZVI partikülleri üzerinde oluşan FeOOH'ın boyarmadde moleküllerini adsorbe etmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Korozyona uğramış ZVI'nın yüzeyindeki heterojen reaksiyonlar komplekstir ve boyarmadde ve ara ürünler için çeşitli potansiyel adsorpsiyon yüzeyi oluşturur. pH'daki değişim boyarmaddenin ve demir oksit/hidroksit yüzeylerindeki ara ürünlerin adsorpsiyon davranışını önemli derecede etkiler. Çözelti pH'sının yüzey yükü üzerindeki etkisi tipik olarak pH_{zpc} ile karakterize edilir (Sun vd., 2015).



2.5.4.4. Çökelme

Sun vd. (2015) metilen mavisi ve toplam organik karbon gideriminin çökelme yoluyla da gerçekleştiğini, metilen mavisi ve ara ürünlerin çökmesinin hem ZVI yüzeyinde hem de demir (II) ve demir (III) oksit/hidroksit yüzeylerinde gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Gerçekleşen reaksiyon sonucunda demir (II) veya demir (III) - (MB veya ara ürün) çökeltisi oluşur. Oluşan çökelti ise renk ve TOK'un giderilmesine sebep olur.



2.6. Literatür Özeti

Darinka ve Alenka (2003) sulu çözelti içinde altı vinilsülfon reaktif boyarmaddenin (C.I. Reaktif Sarı 15, C.I. Reaktif Kırmızı 22, C.I. Reaktif Mavi 28, Remazol Siyah N %150, C.I. Reaktif Mavi 220 ve C.I. Reaktif Siyah 5) giderimini ultrason ve ultrason/hidrojen peroksit indirgemesini kullanarak araştırmışlardır. Çalışmada hidrojen peroksit iki farklı konsantrasyonda kullanılmış ve sonuçlar çözeltinin absorbansı 415 ve 609 nm arasında değişen 6 farklı dalga boyunda okunarak elde edilmiştir. Boyarmadde başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L olduğunda yalnızca ultrason kullanılarak yapılan giderim çalışmalarında 7 saatin sonunda giderim verimi sırasıyla %91, %81.5, %57.4, %74.9, %70.4 ve %96.2, iken ultrason/hidrojen peroksit kullanılarak yapılan giderim çalışmalarında 4 saat sonunda bu giderim verimlerinin %96.1, %96.7, %91, %92.2, %93.4 ve %98.6'ya yükseldiği görülmüş ve renk giderimi için ultrason/hidrojen peroksit prosesinin kısa sürede daha fazla etkili olduğu görülmüştür.

Lin vd. (2008) nano/mikro boyutlu sıfır değerlikli demir (ZVI) ile AB 24 boyarmaddesinin giderimini araştırmışlardır. Çalışma sonuçlarına göre giderim verimi ZVI konsantrasyonu ve sıcaklık artışı ile doğru orantılı olarak artmış; fakat ZVI'nın partikül boyutu ile azalmıştır. Ayrıca hız sabiti de ZVI konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak artmış, partikül boyutu ile azalmıştır. AB 24 boyarmaddesinin ZVI ile indirgenmesi reaksiyonu endotermik bir reaksiyon olup aktivasyon enerjisi 72.3 kJ/mol olarak bulunmuştur. Ayrıca bu çalışmada renk giderimi için iki mekanizma önerilmiştir: pH<6 ise indirgeme reaksiyonu, pH>9'da ise adsorpsiyon etkili olmuştur. Yapılan çalışmanın yalancı birinci dereceden kinetik modeline uyduğu görülmüştür.

Chang vd. (2009) antrakinon Reaktif Mavi 4 (RB 4) ve azo Reaktif Siyah 5 (RB 5), boyarmaddelerinin azot gazlı sistemde sıfır değerlikli demir (Fe^0/N_2 prosesi) ve havalı sistemde sıfır değerlikli demir ile (Fe^0 /hava prosesi) giderimini araştırmışlardır. Giderim çalışmasında pH 3, ZVI dozajı 50 g/L, hava akış hızı 5 L/dk seçilirken başlangıç boyarmadde konsantrasyonları 100 mg/L seçilmiştir. Reaksiyon süresi sonunda Fe^0 /hava işleminin Fe^0/N_2 işlemine kıyasla daha yüksek bir renk giderdiği görülmüştür. Fakat 21 dakikalık reaksiyon süresince Fe^0/N_2 prosesinde KOİ giderimi %17'nin altında kalırken, Fe /hava işleminde 9 dakikalık reaksiyon süresi sonunda RB 4 için %87 ve RB 5 için %43 KOİ giderimi elde edilmiştir.

Wang vd. (2010) yaptıkları çalışmada sıfır değerlikli demir (Fe^0) ile boyarmadde giderimi üzerine çözülmüş oksijen konsantrasyonlarının etkilerini araştırmıştır. Bu çalışmada Asit Turuncu 7 (AO 7, monoazo), Reaktif Kırmızı 120 (RR 120, diazo) ve Asit Mavi 9 (AB 9, trifenil-metan) model boyarmaddeler olarak seçilmiştir. Anoksik şartlar altında boyarmadde giderim sırası AO 7>RR 120>AB 9 şeklinde olmuştur. Boyarmadde konsantrasyonu 100 mg/L, ZVI konsantrasyonu ise 30 mg/L olarak seçilmiştir. 6 mg/L çözülmüş oksijen varlığında 12 dakika sonunda her üç boyarmadde için giderim verimi %99'un üzerinde olmuş ve yüksek KOİ giderimi gerçekleşmiştir (AO 7 için %97, RR 120 için %87 ve AB 9 için %93). Çözülmüş oksijen konsantrasyonundaki artış toksisiteyi azaltmıştır. Gaz debisindeki artış Fe^0 ile boyarmadde ve KOİ giderimini arttırmıştır.

Shu vd. (2010) Asit Mavi 113 (AB 113) azo boyarmaddesinin giderilmesi için katyon değiştirici reçineyle desteklenen nano ölçekli sıfır değerlikli demiri (nZVI) önermişlerdir. Bu çalışmada pH, reaksiyon süresi, ZVI dozajı ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun giderim üzerindeki etkisi incelenmiştir. Boyarmaddenin başlangıç konsantrasyonu 50 ila 600 mg/L arasında ve nZVI konsantrasyonu 20 g/L olduğunda ilk 2 dakikada yaklaşık olarak %50-70 arasında giderim gerçekleşmiş ve ilk 10 dakikada giderim verimi kesin bir şekilde artmıştır. 10 dakikadan sonra ise giderim veriminde bir değişikliğin olmadığı görülmüştür. Bu aşamada 100 mg/L olan boyarmadde konsantrasyonu 10 dakika sonunda 6.1 mg/L'ye kadar düşerek %93.9'luk bir giderim verimi elde edilmiştir. Giderim sırasında 4 dakika içerisinde pH'nın 5.6'dan 8'e yükseldiği, daha sonra ise 6.8'e düştüğü görülmüştür. Boyarmadde giderimi üzerinde nZVI konsantrasyonunun incelendiği aşamada ise boyarmadde konsantrasyonu 100 mg/L seçilmiş, nZVI dozajı ise 4.9 ile 50.8 mg/g arasında seçilmiştir. Bu aşamada seçilen 4.9, 19.9 ve 50.8 mg/g'lık üç farklı ZVI dozajı için giderim verimlerinin 60 dakika sonunda sırasıyla %11.8, %75.6 ve %100 olduğu görülmüştür. Reçine üzerindeki nZVI yükleriyle reaktif nZVI bölgelerinin miktarının orantılı olarak arttığı görülmüştür. pH'nın etkisinin incelendiği aşamada pH 2 ile 12 arasında değiştirilmiş ve pH'nın artışı ile giderim veriminin azaldığı görülmüştür. Sonuçlar TOK gideriminin boyarmadde gideriminden daha zor olduğunu göstermiş ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonu 100 mg/L olduğunda TOK gideriminin sadece %12.6 olduğu görülmüştür. Yapılan çalışma sonunda boyarmadde gideriminin yalancı birinci derece reaksiyon modeline uyum sağladığı görülmüştür.

He vd. (2012) Parlak Kırmızı K-2G (RBR) (azo boyarmadde), Reaktif Parlak Mavi KN-R (RBB) (antrakinon boyarmadde) ve Malakit Yeşil (MG) (trifenilmetan boyarmadde) boyarmaddelerinin ZVI ile giderimini karşılaştırmalı olarak incelemiştir. Bu çalışmada ZVI, sıvı fazda indirgemenin modifiye edilmiş metodu kullanılarak sentezlenmiş ve makromolekül dengeleyici polivinilpirolidon ilave edilmiştir. pH, ZVI dozajı ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonu gibi farklı parametrelerin giderim verimine etkisi incelenmiştir. Sonuçlar giderim verimi üzerinde pH'nın etkisinin düşük olduğunu göstermektedir. Artan ZVI dozajı ile birlikte giderim verimi artmış; fakat indirgeme kapasitesi ve reaksiyon süresi azalan eğilimler göstermiştir. Optimum pH'da RBR için 2 dakikada 698.24 mg/L, RBB için 10 dakikada 691.69 mg/L, MG için 30 dakikada 686.10 mg/L konsantrasyonlarında yüksek renk giderim verimleri (%95.74-%99.22) elde edilmiştir. Deneysel veriler birinci derece reaksiyon modeline uymuştur. UV-vis spektrumu ve FTIR spektrum analizleri, boyarmaddenin kromoforlarının bozunduğunu, amino ve aromatik halka gibi bazı fonksiyonel grupların renk giderme prosesinde dönüştürüldüğünü göstermiştir.

Moon vd. (2011) laboratuvarında sentezlenen nano ölçekli sıfır değerlikli demir (nZVI) ile azo boyarmadde sınıfından olan Turuncu II boyarmaddesinin indirgeyici ayrışmasını araştırmışlardır. nZVI ile indirgeme işlemi azo boyarmaddesinin gideriminde etkili olsa da organik bileşiklerin mineralize edilmesinde sınırlı olduğu görülmüştür. Oksidasyon prosesi ile birleştirilen entegre nZVI indirgeme prosesi (nZVI-H₂O₂) Turuncu II çözeltisinden hem tamamen renk giderimini hem de mineralizasyonu sağlamak amacıyla kullanılmıştır. Entegre tekniklerde, nZVI uygulanması ve oksidasyon prosesi eş zamanlı ve ardışık olarak gerçekleştirilmiştir. Eşzamanlı ve ardışık nZVI/ H₂O₂ prosesinin TOK giderim verimleri sırasıyla %39 ve %53 olarak bulunmuştur. TOK giderim verimlerinin kıyaslanmasına dayanılarak, ardışık nZVI indirgemesi ve oksidasyon prosesinin eş zamanlı prosteden daha etkili olduğu görülmüştür. pH'nın giderim verimine etkisinin incelendiği aşamada, pH 2 ile 9 arasında seçilmiş ve 10 dakika sonunda giderim verimleri sırasıyla %39, %52, %38, %22, %16, %16, %11 ve %10 olarak bulunmuştur. Farklı ZVI konsantrasyonları (5, 10 ve 20 mg/L) için yapılan deneyler sonucunda ise 60 dakika sonunda renk giderim verimleri sırasıyla %30, %53 ve %98 olarak bulunmuştur. ZVI dozajının 20 mg/L'den yüksek değerleri için %95'e kadar benzer özellikler göstermesi sonucu optimum deney koşulları pH 3 ve ZVI dozajı 20 mg/L olarak seçilmiştir. Aynı deney koşullarında nZVI ve H₂O₂ işlemleri sırasıyla yapıldığında 60 dakika sonunda TOK giderimi %53 olarak bulunmuştur.

Chen vd. (2011a) sıfır değerlikli demir (ZVI) nanopartiküllerinin biraraya gelerek reaktivitesinde meydana gelecek kaybı engellemek için sentezlenmiş bentonit destekli nano ölçekli sıfır değerlikli demiri (B-nZVI) sulu çözeltiden azo boyarmadde olan metil turuncu boyarmaddesini gidermek için kullanmışlardır. Metil turuncu boyarmaddesinin indirgenmesi üzerinde pH, boyarmaddenin başlangıç konsantrasyonu, dozaj ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelerin etkisini araştırmışlardır. SEM analizi sonucunda B-nZVI'nın reaktivitesini arttırdığını ve bentonitin varlığında demir nanopartiküllerinin birikmesinde azalma olduğu doğrulanmıştır. 10 dakikalık reaksiyon süresi sonunda 100 mg/L boyarmadde konsantrasyonu ve pH 6.5'da nZVI'nın boyarmadde giderim verimi %40.03 iken, B-nZVI için bu verimin %79.46 olduğu görülmüştür. Ayrıca B-nZVI ile boyarmadde reaksiyonu sonucu demir oksitlerin oluştuğu görülmüştür. Kinetik çalışmalar metil turuncu boyarmaddesinin ayrışmasının yalancı birinci derece reaksiyon modeline uygun olduğu görülmüştür. Son olarak gerçek atıksudan metil turuncu boyarmaddesinin giderimi B-nZVI kullanıldığında %99.75 olmuştur.

Chen vd. (2011b) sonikasyon ile kombine edilmiş sıfır değerlikli demirle (US-ZVI) azo boyarmadde Direkt Gök Mavisi 5B'nin giderilmesini inceledikleri çalışmada, giderim veriminin sıfır değerlikli demir dozunun artması ve pH değerinin azalması ile birlikte arttığı görülmüştür. ZVI dozajının giderim verimine etkisinin incelendiği aşamada pH 3, sıcaklık 25 °C, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu 20 mg/L ve ZVI dozajı 0 ila 4 g/L arasında seçilmiştir. 1, 2 ve 4 g/L ZVI konsantrasyonlarında 15 dakika sonunda giderim veriminin sırasıyla %74.4, %92.5 ve %96.2 olduğu görülmüştür. Bunun nedeni Fenton reaksiyonundan dolayı Fe⁰ ilavesinin artmasıyla daha fazla OH• radikalının üretilmesi olarak açıklanmıştır. pH'nın etkisinin incelendiği aşamada ise 2 ile 12 arasında değişen pH'larda, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu 20 mg/L ve ZVI konsantrasyonu ise 2 g/L olarak seçilmiştir. Yapılan çalışma sonuçlarına göre en yüksek verimin pH 3'de gözlenmiştir ve Fenton reaksiyonu için uygun pH aralığının 3 ile 3.5 arasında olduğu görülmüştür. Kinetik çalışma sonuçlarından, Direkt Gök Mavisi 5B'nin gideriminin yalancı birinci derece kinetiklere uyduğu ve hız sabitlerinin ise 0.0206 l/dk ve 0.169 1/dk olduğu bulunmuştur.

Luo vd. (2013) destek malzemesi olarak doğal rektorit içine nano ölçekli sıfır değerlikli demirin (nZVI) eklenmesi suretiyle nano ölçekli sıfır değerlikli demir-rektorit (nZVI-R) kompozitini sentezlemişler ve bu kompozit ile Turuncu II boyarmaddesinin indirgenmesini araştırmışlardır. Sentezlenen nZVI-R kompoziti 0.2 g'lık dozajda Turuncu II için çok iyi

renk giderimi sağlamış ve 10 dakikadan daha kısa sürede Turuncu II'yi tam olarak gidermiştir. Bu sonuçların ışığında kompozit nZVI-R kompozitinin organik boyarmaddeler veya halojen bileşikler gibi çevresel kirleticileri gidermek için kullanılabilir.

Weng vd. (2013) ultrasonla birlikte ileri Fenton prosesinin (Fenton/US) reaktif azo boyarmadde olan Reaktif Siyah 5 (RB5)'in giderimini incelemişlerdir. Katalizör olarak ZVI kütlelerini kullanan Fenton/US prosesi Fe^0 ve Fenton sistemlerine kıyasla RB5'in sinerjistik ayrışmasını sağlayabilir. Renk giderim verimleri başlangıç pH'ı, ZVI dozajı, H_2O_2 dozajı, ultrasonik giriş gücü ve reaksiyon çözeltisi içindeki tuzların mevcudiyeti ile güçlü şekilde etkilenmiştir. Giderim çalışmaları sonunda optimum deney şartları pH 3, ZVI 1 g/L, H_2O_2 1.03×10^{-2} mol/L ve ultrasonik ışıma yoğunluğu 60 kHz'de 120 W/L olarak belirlenmiş ve 10 dakika sonunda giderim verimi %99 olarak bulunmuştur. RB 5'in renk giderimi üzerinde çeşitli inorganik anyonların engelleyici etkisi $H_2PO_4^- > Cl^- > ClO_4^- \approx NO_3^- \approx SO_4^{2-}$ sırasını takip etmiştir.

Dutta vd. (2016) reaktif azo boyarmadde olan Remazol Parlak Turuncu 3RID (RBO3RID) ve antrakinon boyarmadde olan Reaktif Mavi MR (RBMR)'nin nano ölçekli sıfır değerlikli demir (nZVI) partikülleri ile indirgenmesini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada nZVI dozajları (0.15-0.3 g/L), başlangıç boyarmadde konsantrasyonları (100-500 mg/L) ve farklı pH (2-12) değerleri gibi farklı deneysel şartlarda nZVI partikülleri ile %97'ye kadar boyarmadde giderimi sağlanmıştır. Yapılan çalışma sonucunda 1 gr nZVI'nın 2757 mg RBO3RID ve 2207 mg RBMR boyarmaddesini ilk 15 dakika sonunda %80'den fazla giderdiği görülmektedir. Ayrıca FT-IR analizi indirgeme sonucu oluşan ara ürünün amin olduğu görülmüştür.

Pourfadakari vd. (2016) Reaktif Kırmızı 198 boyarmaddesinin giderilmesinde sulu çözeltiden sıfır değerlikli demir (ZVI) ve çok duvarlı karbon nano tüplerin (MWCNT) kombinasyonlarının etkisini laboratuvar şartlarında incelemiştir. Yapılan bu çalışmada renk giderimi üzerinde, temas süresi, pH, adsorbent dozajı, demir tozu dozu, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ve sıcaklık gibi çeşitli faktörlerin etkisi araştırılmıştır. Denge adsorpsiyon verileri üç yaygın adsorpsiyon modeli (Langmuir, Freundlich ve Temkin) kullanılarak analiz edilmiştir. Yapılan çalışmanın sonuçlarına göre 100 mg/L boyarmadde konsantrasyonunda, pH 3, temas süresi 100 dk, ZVI dozajı 5g/L, MWCNT dozajının ise 0.6 g/L olduğu durumda adsorpsiyon veriminin %99.16'ya yükseldiği gözlenmiştir. Adsorpsiyon kinetikleri en iyi ikinci dereceden reaksiyonlar modeli ile tanımlanmıştır.

Denge verileri Freundlich izotermine ($R^2:0.97$) uymuştur. Çalışma sonucunda elde edilen negatif ΔG (-103.65 kJ/mol) ve pozitif ΔS (91.76 kJ/mol) değerleri ise adsorpsiyon işleminin kendiliğinden ve endotermik olduğunu göstermektedir.

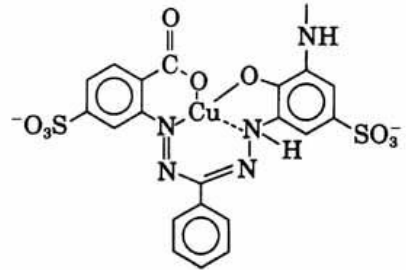
Niyaz vd. (2006) Reaktif Mavi 8 (RB 8) ve Reaktif Mavi 220 (RB 220) reaktif boyarmaddelerinin immobilize edilmiş TiO_2 kullanarak UV/ TiO_2 / H_2O_2 ile fotokatalitik indirgenmesini araştırmışlardır. Fotokatalitik parçalanma işlemleri 5 L'lik boyarmadde çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada boyarmaddelerin başlangıç konsantrasyonları 50 mg/L, ışık kaynağı ise iki adet 15 wattlık UV-C lambasıdır. Renkli sentetik sular, hidrojen peroksitin çeşitli konsantrasyonlarında, UV ışınlamasından sonra nispeten kısa bir süre içinde renksizleştirilmiştir. Yapılan indirgeme çalışması sonunda ara maddelerin asetat, oksalat ve glioksilat anyonları olduğu ve bunların da yavaş yavaş CO_2 'ye oksitlendiği görülmüştür. H_2O_2 konsantrasyonunun RB 220 boyarmadde için 450 mg/L, RB 8 boyarmadde için 300 mg/L'ye kadar artırılması sırasında giderim veriminin arttığı; ancak daha sonra kabul edilebilir bir artış göstermediği gözlenmiştir. Ayrıca yapılan kinetik çalışmalarında her iki boyarmaddeninde yalancı birinci dereceden modele uygun olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar ışığında UV/ TiO_2 / H_2O_2 işleminin sulu çözeltiden reaktif boyarmaddelerin (RB 8 ve RB 220) gideriminde etkili olduğu ve mineralizasyon yeteneğine sahip olduğu kanıtlanmıştır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Reaktifler

Çalışmada kullanılan formazan grubundan Reaktif Mavi 220 (RB 220) boyarmaddesi piyasadaki bir firmadan tedarik edilmiştir. RB 220 boyarmaddesinin maksimum dalga boyu ($\lambda_{\max}$) 610 nm olarak ölçülmüştür. RB 220 boyarmaddesinin diğer özellikleri Tablo 3.1’de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Reaktif Mavi 220 (RB 220) boyarmaddesinin özellikleri

Boyarmadde	Moleküler formül	Moleküler ağırlık, g/mol	Kimyasal yapı
Reaktif Mavi 220	$C_{22}H_{15}CuN_4Na_2O_{12}S_3$	733.10	

3.2. Sıfır Değerlikli Mikro Ölçekli Demir (mZVI) Hazırlanması

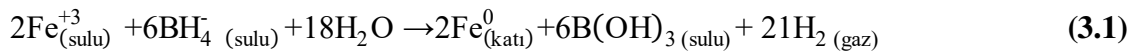
Deneylerde kullanılan sıfır değerlikli mikro ölçekli demir tozu ticari (Aldrich) olarak elde edilmiştir. mZVI deneylerde kullanılmadan önce oksitlenmeyi engellemek için asit ile bir ön işleme tabi tutulmuştur. mZVI öncelikle, 6 M HCl, beş kez deiyonize su, üç kez etanol ve daha sonra da 3 kez asetonla yıkanarak yaklaşık 45 dakika boyunca azot gazı altında kurutulmaya bırakılmıştır. Bu işlemlerin ardından mZVI anaerobik poşet içinde bekletildikten sonra 45 °C’lik etüvde 1 saat kurutulmaya bırakılmıştır.

3.3. Sıfır Değerlikli Nano Ölçekli Demirin (nZVI) Hazırlanması

Sentezlenme şartları nZVI partiküllerinin karakteristiğini doğrudan etkilediğinden oldukça önemlidir (Liou vd., 2006). Öncelikle çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan destile su yaklaşık 30 dk süreyle azot gazından geçirilmiştir (Lin vd., 2008). Deneylerde kullanılan sıfır değerlikli nano ölçekli demir (nZVI) Hwang vd. (2011) tarafından verilen yöntem kullanılarak elde edilmiştir. Bu sentezde öncül madde olarak 500 mL'lik 71.7 mM Fe⁺³, FeCl₃ kimyasalından (Merck), indirgen madde olarak da 500 mL'lik 358.5 mM BH₄⁻ NaBH₄'den (Merck) hazırlanmıştır. Böylece iki maddenin konsantrasyonları oranı (1:5) olarak ayarlanmıştır. nZVI, dört açık boyunlu 500 ml'lik balon içinde sentezlenmiştir. Bu balonun bir boynundan karıştırıcı, diğer boynundan NaBH₄ geçirilirken geride kalan 2 boynundan ise azot gazının giriş ve çıkışı sağlanmıştır. Sentez işleminde, çözeltiler 250 rpm'de kuvvetli şekilde karıştırılırken, indirgen madde 20 mL/dk hızla ortama verilmiştir (Şekil 3.1). İndirgenme reaksiyonu Denklem (3.1)'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. nZVI sentez çalışması



Elde edilen gri-siyah nZVI çözeltisi vakumla süzülerek toplanmıştır. Toplanan nZVI partikülleri etanol ile 3 kez yıkanıp anaerobik ortamda kurutulmaya bırakılmıştır.

3.4. Boyarmadde Giderim Çalışmaları

RB 220 giderim çalışmaları sırasında, 100 ml'lik boyarmadde çözeltileri hazırlanmış ve 250 ml'lik erlenlere konulmuştur. Çözeltilerin hazırlanmasında destile su kullanılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan boyarmadde çözeltisine istenilen dozajda nZVI ve mZVI eklenmiştir. Daha sonra ise süspansiyon belirlenen sıcaklıkta orbital karıştırıcıda 250 rpm'de karıştırılmıştır. Belirli reaksiyon süreleri sonunda alınan numuneler spektrofotometrede analizlenmiştir. Çalışmada pH, ZVI partikül dozajı, çözeltinin başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin etkisi kesikli sistemde incelenmiştir. Çalışmadaki deney serilerinde izlenen aşamalar şu şekildedir:

- a. Farklı pH değerleri: 2-9 arasında değişen farklı başlangıç pH değerlerinde giderim verimleri incelenmiştir.
- b. Farklı miktarlarda ZVI dozajı: Bu aşamada mZVI için 0.02-0.16 g/L, nZVI için 0.02-0.1 g/L arasında değişen farklı miktarlarda ZVI ilave edilerek giderim verimi incelenmiştir.
- c. RB 220 boyarmaddesinin farklı başlangıç konsantrasyonları: 20-100 mg/L arasında değişen farklı başlangıç konsantrasyonlarında giderim verimi incelenmiştir.
- d. Farklı reaksiyon sıcaklıkları: 25, 35 ve 45 °C aralığında değişen sıcaklıklarda giderim verimi incelenmiştir.

Boyarmadde giderim verimi Denklem (3.2)'ye göre hesaplanmıştır.

$$\text{Giderim Verimi: } \frac{C_o - C_t}{C_o} \times 100 \quad (3.2)$$

C_o : Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu (mg/L)

C_t : Herhangi bir andaki boyarmadde konsantrasyonu (mg/L)

3.5. Analitik Yöntemler

mZVI ve nZVI partiküllerinin yüzey morfolojilerinin belirlenmesi için SEM ve EDX analizleri elektron mikroskobu (Jeol-JSM-7001F) ile yapılmıştır. Boyarmadde analizleri UV/Vis spektroskopisi (Perkin Elmer Lambda 25 UV/Vis Systems) ile, TOK analizi TOC-V (Shimadzu) ile yapılmıştır. Çözeltilerin pH değeri, pH metre (Orion 3 STAR) ile ölçülmüştür.

3.6. Kinetik Çalışmaları

Kimyasal kinetik, bir reaksiyonun nasıl, ne kadar hızlı ve hangi mekanizma ile yürüdüğü; ayrıca reaksiyon hızının hangi faktörlerden etkilendiği hakkında bilgi veren, kimyanın çalışma alanlarından biridir. Bir başka ifade ile kimyasal kinetik; bir reaksiyonun başladığı andan dengeye ulaşmaya kadar geçen süredeki zamana bağlı olarak değişen nicelikleri belirlemeye çalışır (Türk, 2009).

3.6.1. Reaksiyon Hızı ve Hız Sabiti

Reaksiyon hızı, birim zamanda bir reaksiyona giren maddenin ya da ürünün konsantrasyonunun değişimi olarak tanımlanır (Türk, 2009).



Burada A ve B tepkenleri, C ve D ise ürünleri göstermektedir. a, b, c ve d ise tepken ve ürünlerin stokiometrik katsayılarıdır. Bir tepkime hızının tepken değişimleri ile ilişkisi hız ifadesi ile verilir ve bir tepkimeye ait hız ifadesi daima deneysel olarak belirlenir. Yukarıdaki genel tepkime için hız ifadesi Denklem (3.4)'deki gibidir (Türk, 2009).

$$\text{Reaksiyon Hızı} = k [A]^m [B]^n \quad (3.4)$$

Hız ifadesindeki k sabitine hız sabiti denir. Hız sabitinin sayısal değeri, sıcaklık sabit kalmak koşulu ile tepkimeye giren veya çıkan ürün derişimlerdeki değışikliklerden etkilenmez. Ayrıca, tepkime hızı zamana bağı olarak değışirken, k sabitinin değeri tüm tepkime süresince sabittir. k sabiti tepkime hızı ile ilgili oldukça önemli bilgiler verir. Hızlı tepkimelerin k sabiti büyük, yavaş tepkimelerin ise küçüktür. Hız ifadesindeki m ve n üsleri tepkime hızının A ve B tepkenlerinin derişimlerine de bağı olduğunu göstermektedir. Ayrıca m ve n değeri sırasıyla A ve B'ye göre tepkime derecelerini göstermektedir (Türk, 2009).

3.6.1.1. Sıfıncı Dereceden Reaksiyonlar

Sıfıncı dereceden bir tepkimenin hız ifadesi, reaksiyon hızının konsantrasyondan bağımsız olduğu anlamına gelir. Bu durum iki farklı şekilde ortaya çıkabilir: Birincisi, türlerin ortamda bol miktarda bulunması durumunda, reaksiyon sırasında konsantrasyon neredeyse sabittir. İkinci durumda ise oranın konsantrasyona bağımlılığı tespit edilemez (Smith, 1981).

$$\text{Reaksiyon Hızı} = - \frac{dC_A}{dt} = k \quad (3.5)$$

$C_A = C_{A0}$ olması durumunda Denklem (3.5)'e integrasyon uygulanırsa, Denklem (3.6) elde edilir (Smith, 1981; Olajire ve Olajide, 2014).

$$C_A - C_{A0} = - k_0 t \quad (3.6)$$

Burada;

C_A : Herhangi bir t zamanındaki kirletici konsantrasyonu (mg/L)

C_{A0} : Başlangıçtaki kirletici konsantrasyonu (mg/L)

k: Reaksiyon hız sabiti (1/dk)

Sıfırıncı dereceden reaksiyonların ayırt edici özelliği, tepkimeye giren maddenin konsantrasyonunun zamanla lineer olarak azalmasıdır. Denklem (3.6)'ya göre ürün konsantrasyonu (C) ile zaman (t) arasında çizilen grafiğin eğimi k sabitini vermektedir.

3.6.1.2. Birinci Dereceden Reaksiyonlar

Birinci dereceden bir reaksiyonun hızı sadece bir tepkenin konsantrasyonuna bağlıdır.



reaksiyonunda, reaksiyona giren maddenin başlangıç konsantrasyonu C_{A0} ve herhangi bir t anındaki konsantrasyonu C_A olduğuna göre reaksiyon hızı Denklem (3.8)'deki gibi yazılır (Smith, 1981; Olajire ve Olajide, 2014; Yoon vd., 2016).

$$\text{Tepkime Hızı} = - \frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (3.8)$$

$C_A = C_{A0}$ olması durumunda Denklem (3.8)'e integrasyon uygulanırsa, Denklem (3.9) elde edilir.

$$-\ln \frac{C_A}{(C_A)_0} = k t \quad (3.9)$$

Burada;

C_A : Herhangi bir t zamanındaki kirletici konsantrasyonu (mg/L)

C_{A0} : Başlangıçtaki kirletici konsantrasyonu (mg/L)

t: Zaman (dk)

k: Reaksiyon hız sabiti (1/dk)

Elde edilen denklemin eğiminden k sabiti bulunurken y kayması da $(\ln C_{A0})$ 'ı verir (Shu vd., 2007; Chatterjee, 2010; Olajire ve Olajide, 2014; Yoon vd., 2016).

3.6.1.3. İkinci Dereceden Reaksiyonlar

İkinci dereceden bir tepkimenin hızı, iki farklı tepkenin her birine birinci dereceden bağlı olan veya bir tepkenin konsantrasyonuna ikinci dereceden bağlı olan tepkimelerdir (Türk, 2009). İkinci dereceden bir reaksiyonun hızı, bir bileşenin veya iki bileşenin konsantrasyonuna bağlıdır ve hız denklemi Denklem (3.10)'daki gibidir (Smith, 1981).

$$\text{Tepkime Hızı} = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 \quad (3.10)$$

A'nın başlangıç konsantrasyonu ile herhangi bir t anındaki konsantrasyonu için bu denklemin integrali alındığında Denklem (3.11) elde edilir (Smith, 1981).

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{(C_A)_0} = kt \quad (3.11)$$

Burada;

C_A : Herhangi bir t zamanındaki kirletici konsantrasyonu (mg/L)

C_{A0} : Başlangıçtaki kirletici konsantrasyonu (mg/L)

k: Reaksiyon hız sabiti (1/dk)

Elde edilen denklemin eğiminden k sabiti bulunurken y kayması da $(1/C_0)$ 'ı verir (Olajide ve Olajide, 2014; Yoon vd., 2016).

3.6.2. Aktivasyon Enerjisi

Kimyasal tepkimelerin hızı sıcaklık artışı ile artar. Daha yüksek sıcaklıkta daha yüksek hız elde edilmesi, sıcaklık artışıyla tepkime hız sabitinin artmasından kaynaklanmaktadır. Tepkime hız sabiti ile sıcaklık arasındaki ilişki ilk olarak Arrhenius tarafından ortaya konmuş ve onun adı ile anılan aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmiştir. Denklem (3.12)'de Arrhenius Denklemi verilmiştir (Türk, 2009).

$$\ln k = - \frac{E_a}{R T} + \ln A \quad (3.12)$$

Burada;

E_a : Aktivasyon enerjisi

A: A sabiti

R: Gaz sabiti

t: Zaman (dk)

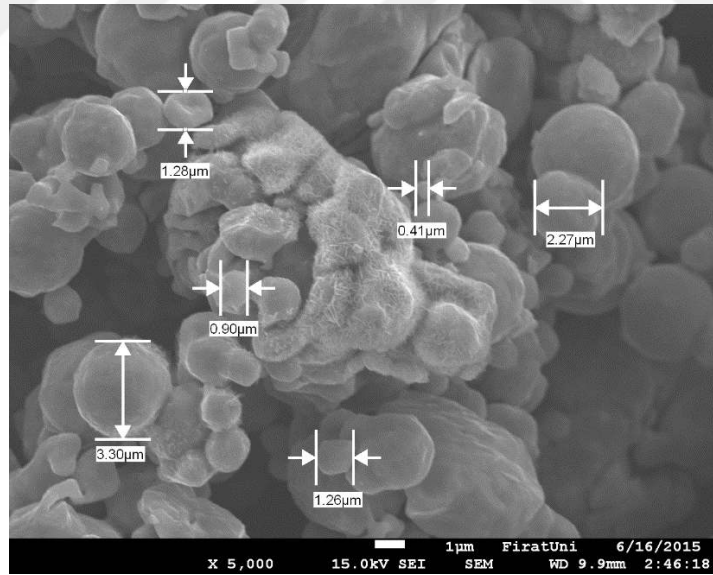
k: Reaksiyon hız sabiti (1/dk)

$\ln k$ 'ya karşı sıcaklığın tersi ($1/T$) grafiğe geçirildiğinde ortaya çıkan doğrunun eğiminden E_a , y kaymasından A elde edilir (Türk, 2009).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. mZVI Partikülünün Karakterizasyonu

Mikro ölçekli sıfır değerlikli demir (mZVI) partikülünün morfolojisi ve partikül boyutu ile ilgili SEM görüntüsü Şekil 4.1’de verilmiştir. mZVI’nın ortalama partikül boyutu 0.41-3.30 μm arasında değişirken, yüzey alanı ise 5,2 m^2/g ’dır. Belirlenen partikül boyutları, diğer araştırmacılar tarafından belirlenen mZVI boyutlarıyla kıyaslandığında uyumlu olduğu görülmektedir. Örneğin Lin vd. (2008), mZVI’nın partikül boyutunu 460-615 nm, Velimirovic vd. (2012) ise partikül boyutunu 22-62 nm arasında, yüzey alanını ise 94 m^2/kg bulmuşlardır. mZVI partikülünün EDX analiziyle tespit edilen elemental yapısına göre Fe elementi ağırlıkça %100 olarak tespit edilmiştir (Tablo 4.1).



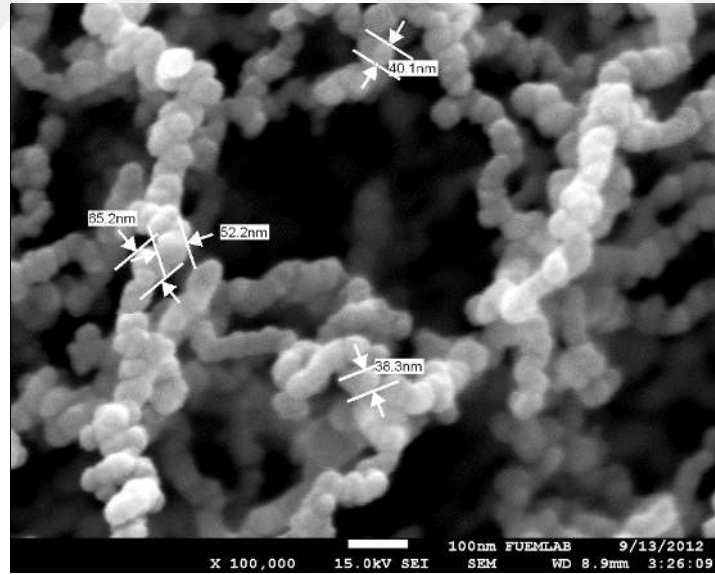
Şekil 4.1. mZVI partikülünün SEM görüntüsü

Tablo 4.1. mZVI partikülünün elemental içeriği

Element	Ağırlık % 'si	Atomik % 'si
Fe	100	100

4.2. nZVI Partikülünün Karakterizasyonu

Nano ölçekli sıfır değerlikli demir (nZVI) partikülünün morfolojisi ve partikül boyutu Şekil 4.2’de verilmiştir. nZVI’nın ortalama partikül boyutu 38.3-65.2 nm arasında değişirken, yüzey alanı ise 60.1 m²/g’dır. Lien ve Zhang (2001) partikül boyutunu 1-100 nm ve yüzey alanını 35 m²/g, Nurmi vd. (2005) partikül boyutunu 10-100 nm, Lin vd. (2008) partikül boyutunu 90-120, Shih ve Tai (2010) partikül boyutunu 20-40 nm ve yüzey alanını 52 m²/g, Shih vd. (2011) partikül boyutunu 50-100 nm ve yüzey alanını 40,3 m²/g ve Fang vd. (2011) partikül boyutunu 20-60 nm ve yüzey alanını 35 m²/g olarak belirlemişlerdir. Şekil 4.2’de görüldüğü gibi nZVI partikülleri yumaklı yapıda olup, birbirine bağlı zincir görüntüsüne sahiptir. Benzer zincir görüntüsü Chompuchan vd. (2009)’nin nZVI ile Reaktif Siyah 5 ve Reaktif Kırmızı 198 boyarmaddelerinin giderimini inceledikleri çalışmada elde edilmiştir. nZVI’nın elemental analizi sonucunda, Fe elementi ağırlıkça %100 olarak tespit edilmiştir (Tablo 4.2).



Şekil 4.2. nZVI partikülünün SEM görüntüsü

Tablo 4.2. nZVI partikülünün elemental içeriği

Element	Ağırlık %'si	Atomik %'si
Fe	100	100

4.3. Reaktif Mavi 220 Giderimi Üzerine İşletim Parametrelerinin Etkisi

4.3.1. Çözelti pH'ının Etkisi

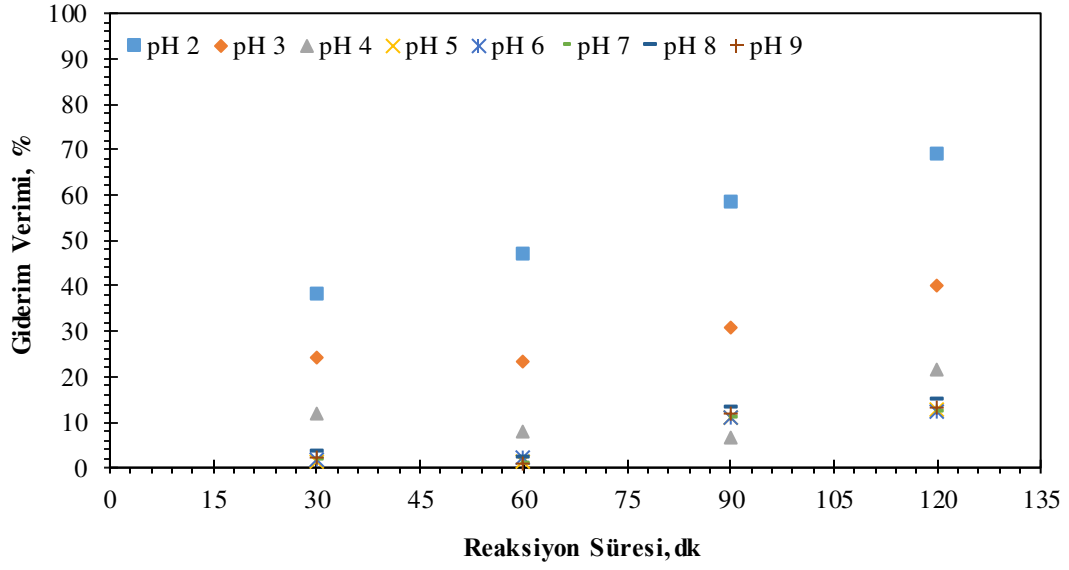
Çözeltinin pH değeri, sıfır değerlikli demir ile boyarmadde giderimini etkileyen önemli parametrelerden biridir. RB 220 boyarmaddesinin ZVI partikülleri ile giderilmesi üzerinde pH'ın etkisinin incelendiği aşamada pH 2-9 arasında, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu 50 mg/L, sıcaklık 25 °C ve ZVI dozajları 0.02 g/L olarak seçilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.3 (a, b)'de gösterilmiştir. nZVI ve mZVI ile boyarmadde giderim verimleri incelendiğinde pH arttıkça verimin azaldığı ve en yüksek verimin pH 2'de elde edildiği görülmüştür. 120 dk'lık reaksiyon sonunda pH 2'de mZVI ve nZVI partikülleri için giderim verimleri sırasıyla %70 ve %85 iken, pH 9'da bu verimlerin sırasıyla %13.27 ve %59.58'e düştüğü görülmektedir. Benzer sonuçlar ZVI ile boyarmadde giderimini inceleyen diğer çalışmalarda da elde edilmiştir (Satapanajaru vd., 2011; Chen vd., 2011a; Moon vd., 2011; Li vd., 2016; Fujioka vd., 2016).

mZVI'nın pH_{zpc} 'si 5.73 olarak bulunurken, nZVI'nın pH_{zpc} 'si 5.38 olarak bulunmuştur. Sulu çözelti pH'sının pH_{zpc} 'den düşük olması durumunda ZVI yüzeyi pozitif olur ve negatif yüke sahip boyarmaddeler ZVI tarafından çekim kuvveti ile çekilir. Bunun boyarmadde molekülleri ile ZVI arasındaki bozunma reaksiyonunun kolayca elde edilmesine ve boyarmadde gideriminin yüksek olmasına sebep olur (Satapanajaru vd., 2011).

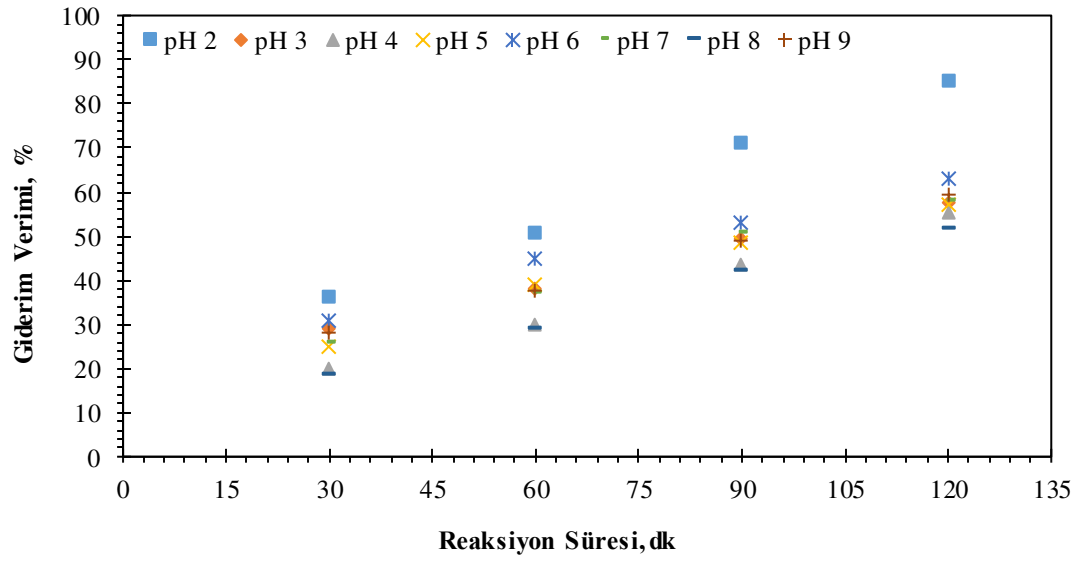
Lin vd. (2008)'nin çalışmasında renk giderimi $pH < 7.4$ iken büyük ölçüde boyarmadde moleküllerinin ZVI ile indirgenmesiyle gerçekleşirken, $pH > 7.4$ iken ZVI partikülleri üzerinde oluşan demir oksit üzerine boyarmadde moleküllerinin adsorpsiyonuyla gerçekleştiği belirtilmiştir. Ayrıca birçok boyarmadde için (diklorotriazin reaktif gruplar, özellikle antrakinin reaktif boyarmaddeler) pH'daki artış moleküller arası hidrojen bağının artmasına ve giderim veriminin düşmesine sebep olur (Epolito vd., 2008).

Li vd. (2006)'ne göre çözelti pH'ı izoelektrik noktanın üzerindeyse demir oksit yüzeyi negatif yüklü olur ve katyonlar ile yüzey kompleksleri oluştururlar. Bu nedenle çözelti içerisinde ZVI, elektron verici olarak davranış sergiler.

Bu bilgiler ışığında RB 220 boyarmaddesinin giderim veriminin en yüksek değerinin pH 2'de olması renk gideriminin ZVI ile indirgenme sonucu elde edildiğini göstermektedir.



(a)



(b)

Şekil 4.3. RB 220 giderim verimi üzerine çözeltinin başlangıç pH'nın etkisi, mZVI (a), nZVI (b) (Koşullar: RB 220 konsantrasyonu: 50 mg/L, mZVI ve nZVI dozaı: 0.02 g/L, T: 25 °C)

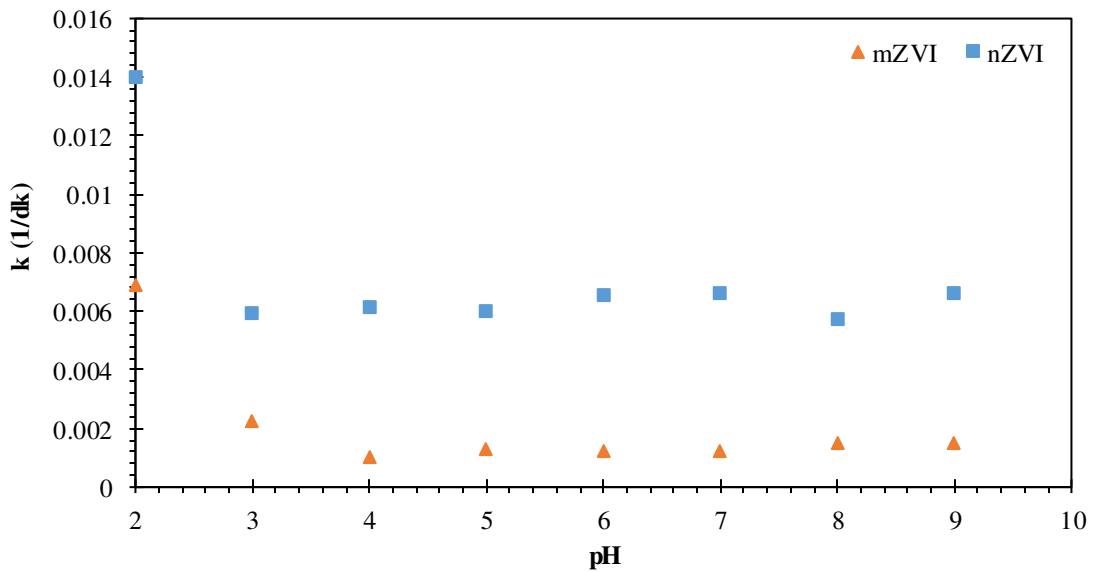
ZVI ile renk giderme proseslerinde boyarmadde konsantrasyonu ile ilişkili olarak birinci derece reaksiyon gözönüne alınır (Chatterjee vd., 2010). Bu amaçla deneysel çalışmanın farklı aşamalarında elde edilen sonuçlar birinci derece kinetiğe göre incelenmiştir.

Birinci derece reaksiyon hız katsayısı (k) ile pH arasındaki ilişki Şekil 4.4’de verilmiştir. pH yükseldikçe k değeri azalan bir eğilim göstermiştir. Bu durum en ideal giderimin düşük pH’larda gerçekleştiğini göstermektedir. Benzer sonuçlar ZVI ile boyarmadde giderimini inceleyen diğer araştırmacılar tarafından da elde edilmiştir.

Hou vd. (2007), Turuncu II boyarmaddesinin sıfır değerlikli demir ile giderimini araştırdıkları çalışmanın pH aşamasında pH 4 ile 7.2 arasındaki k değerlerini karşılaştırmışlardır. Turuncu II boyarmaddesi için pH 4’de k 0.119 1/dk iken pH 7.2’de ise bu değerin 0.0359 1/dk’ya düştüğü görülmüştür.

Samarghandi vd. (2012), Asit Kırmızı 14 ve Asit Kırmızı 18 boyarmaddelerinin ZVI ile giderilmesini araştırdıkları çalışmada, pH 3 ile 11 arasında k değerlerini karşılaştırmışlardır. pH 3’de k değerleri sırasıyla 0.028 1/dk ve 0.022 1/dk iken bu değerlerin pH 11’de 0.003 1/dk ve 0.001 1/dk’ya düştüğü görülmüştür.

Lin vd. (2008), Asit Siyah 24 boyarmaddesi için pH 3 ile 10 arasında değişen değerlerde k değerlerini incelemiş ve pH yükseldikçe k değerinin 0.031 1/dk’dan 0.012 1/dk’ya düştüğünü belirlemişlerdir.



Şekil 4.4. pH ile birinci derece reaksiyon hız katsayısı (k) arasındaki ilişki

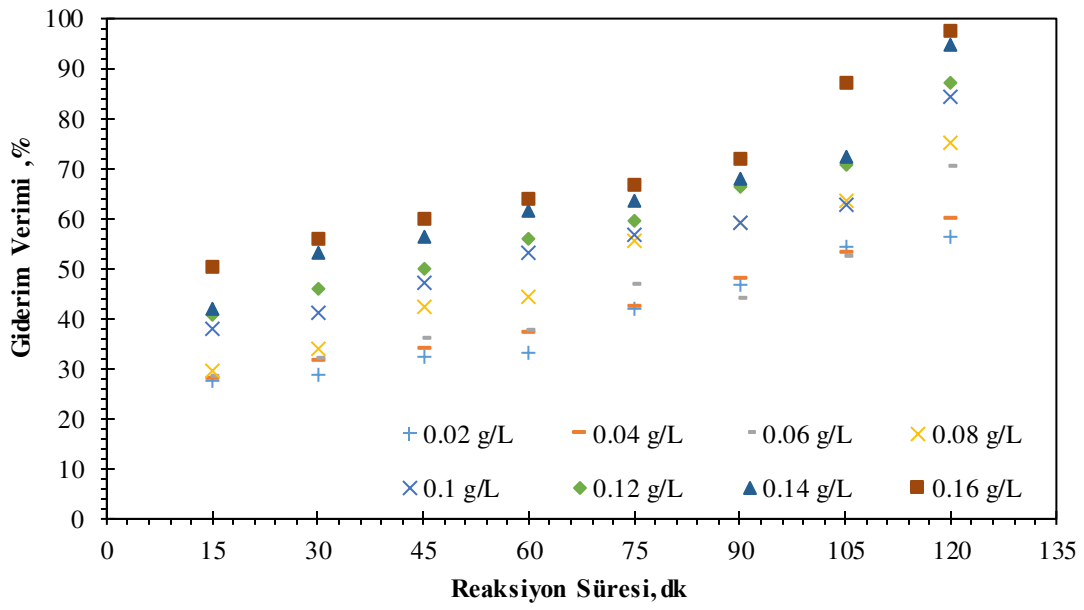
4.3.2. ZVI Dozajının Etkisi

Çalışmanın bu aşamasında RB 220 boyarmaddesinin giderim verimi mZVI için 0.02-0.16 g/L, nZVI için ise 0.02-0.1 g/L arasında değişen dozajlarda incelenmiştir (Şekil 4.5 (a, b)). Bu aşamada RB 220 çözeltisinin pH değeri, önceki aşamada elde edilen en uygun pH değerine (pH 2) ayarlanmış ve deneyler yürütülmüştür. Şekil 4.5 (a, b)'de görüldüğü gibi ZVI dozajı arttıkça RB 220 giderim veriminin de arttığı görülmüştür. RB 220 boyarmaddesinin giderimindeki bu artış partikül yüzey alanının dozajla birlikte artmasıyla ilişkili olmasına bağlanabilir. Shu vd. (2007)'ne göre yüksek ZVI konsantrasyonu, boyarmadde ile etkileşime girebilecek daha fazla yüzey alanı olacağı anlamına gelir. Düşük konsantrasyonlarda ZVI yüzeyinin düşük olması sebebiyle giderim verimi düşüktür.

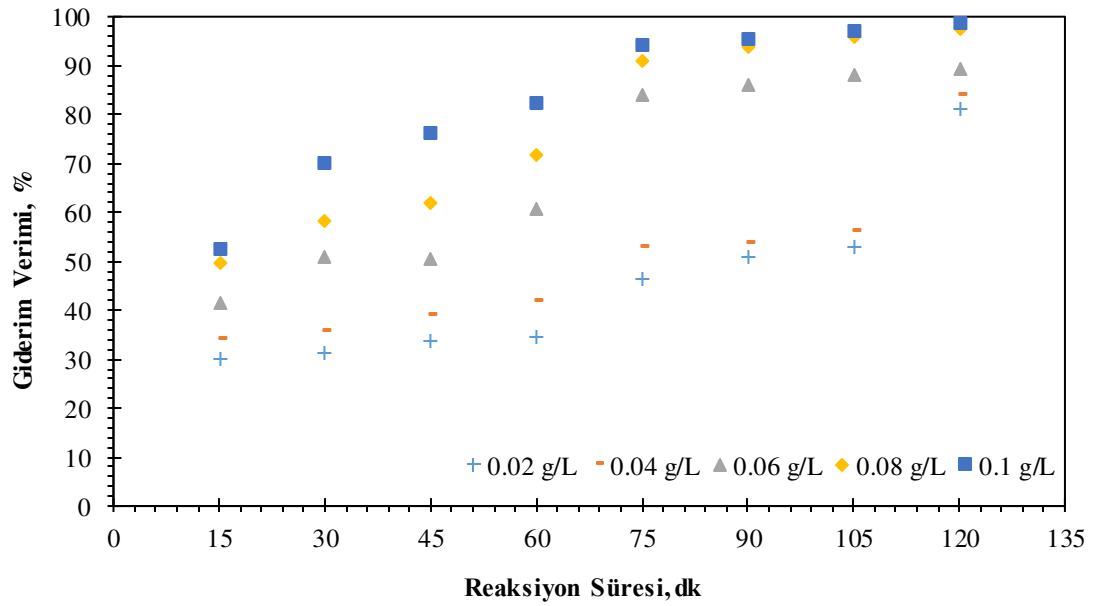
Yapılan çalışmada 0.02 g/L mZVI dozajında verim %56.69 iken, mZVI dozajının 0.16 g/L'ye yükselmesiyle verimin de %97.81'e yükseldiği görülmüştür. Benzer olarak 0.02 g/L nZVI dozajında verim %81.07 iken 0.1 g/L nZVI dozajında ise verimin %98.82'ye yükseldiği görülmüştür. Ayrıca benzer ZVI dozajında (0.1 g/L), mZVI'nın giderim verimi %84.68 iken nZVI'nın giderim verimi ise %98.82'dir. Giderim verimlerindeki bu fark nZVI'nın yüzey alanının mZVI'nın yüzey alanından fazla olmasıyla açıklanmaktadır. Benzer sonuçlar ZVI ile boyarmadde giderimini inceleyen diğer çalışmalarda da elde edilmiştir (Lin vd., 2008; Pourfadakari ve Mahvi, 2014; Fan vd., 2009; Chen vd., 2011a; Shu vd., 2007).

Shu vd. (2007), Asit Siyah 24 boyarmaddesinin nZVI ile giderilmesini incelediği çalışmada, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu 100 mg/L olarak seçilmiş ve 0.0335 ile 0.3348 g/L arasında değişen 5 farklı nZVI dozajı kullanılmıştır. 60 dakikalık deney süresi sonunda 0.0335 g/L nZVI'da boyarmadde giderim verimi %20.3 iken, nZVI dozajının 0.335 g/L'ye yükseltilmesiyle verimin %97.3'e yükseldiği görülmüştür.

Almeelbi ve Bezbaruah (2012), nZVI ile fosfat giderimini 5 mg/L fosfat konsantrasyonunda, 0 ile 560 mg/L arasında değişen nZVI dozajında incelemişler; 400 mg/L nZVI dozajının üstündeki değerler için giderim veriminin değişmediğini bildirmişlerdir. Yapılan deney serilerinin sonucunda nZVI dozajının 560 mg/L olarak seçilmesi ile %100'lük fosfat giderimi sağlanmıştır. Bununla birlikte nZVI dozajının 80 mg/L'den 560 mg/L'ye yükseltilmesiyle de yaklaşık %78'lik giderim artışı gözlenmiştir.



(a)



(b)

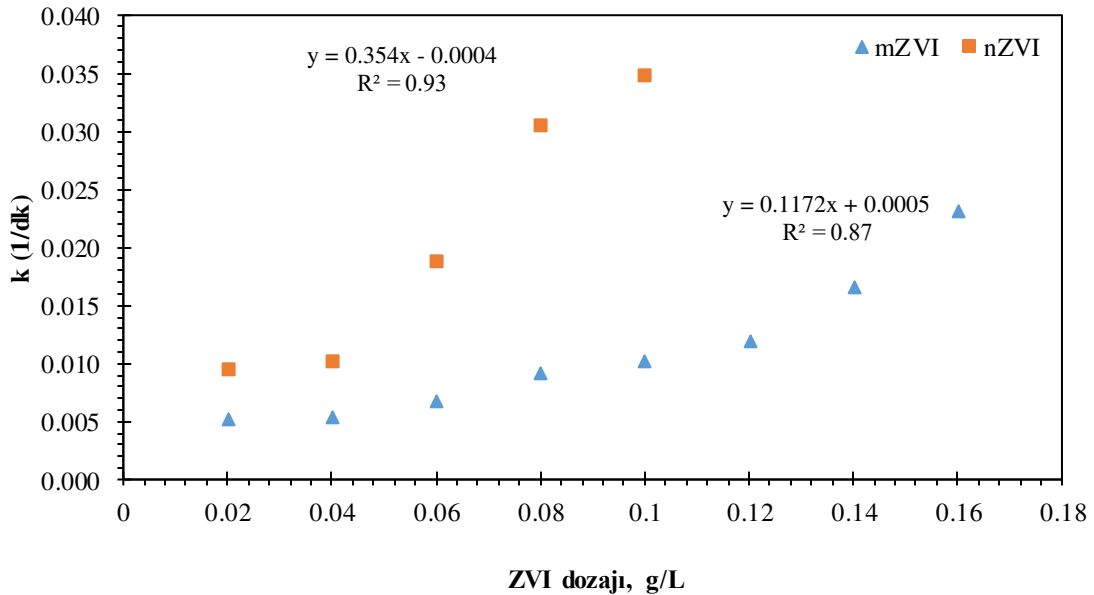
Şekil 4.5. RB 220 giderim verimi üzerine ZVI dozajının etkisi, mZVI (a), nZVI (b) (Koşullar: pH:2, RB 220 konsantrasyonu:50 mg/L, T:25 °C)

ZVI dozajı ile birinci derece reaksiyon hız katsayısı (k) arasındaki ilişki Şekil 4.6'da verilmiştir. k değeri ZVI konsantrasyonunun artmasıyla birlikte artan bir eğilim göstermiştir. Benzer sonuçlar Turuncu I ve II (Hou vd., 2007) ve Asit Turuncu 7 (Liu vd., 2007) boyarmaddelerinin ZVI ile gideriminin incelendiği çalışmalarda da elde edilmiştir.

Chang vd. (2006), Asit Siyah 24 boyarmaddesinin giderimini inceledikleri çalışmada ZVI dozajının 50 mg/L'den 100 mg/L'ye yükselmesiyle birlikte k değerinin de 0.0619 1/dk'dan 0.2152 1/dk'ya yükseldiğini belirtmişlerdir.

Weng ve Huang (2015), Metilen Mavisi boyarmaddesinin geliştirilmiş Fenton prosesi ile giderimini inceledikleri çalışmada, ZVI dozajının 0.1 g/L'den 1 g/L'ye yükseltilmesiyle k değerinin de benzer şekilde arttığını göstermişlerdir. Bu artışın sebebini, artan ZVI konsantrasyonuyla birlikte ortamda bulunacak OH• radikallerinin artmasına bağlamışlardır.

Sonuçlara bakıldığında giderim verimlerinin çok fazla değişkenlik göstermemesinden dolayı RB 220 boyarmaddesinin giderilmesinde ZVI konsantrasyonlarının mZVI için 0.12 ile 0.16 g/L arasında, nZVI için 0.06 ile 0.1 g/L arasında seçilmesinin uygun olacağı düşünülmektedir.



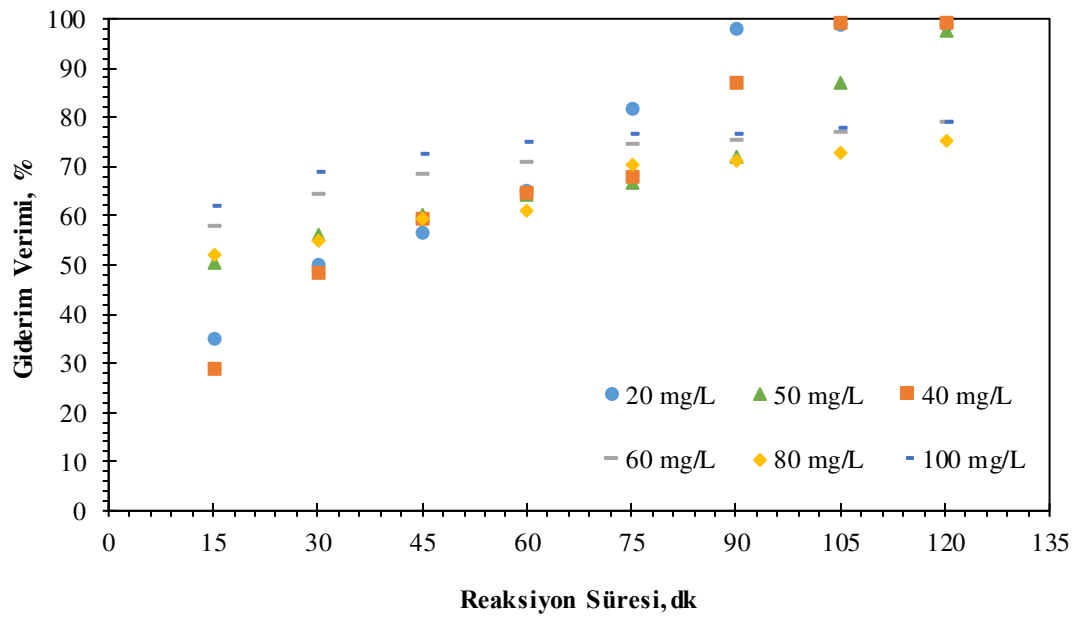
Şekil 4.6. ZVI dozajı ile birinci derece reaksiyon hız katsayısı (k) arasındaki ilişki

4.3.3. Boyarmaddenin Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

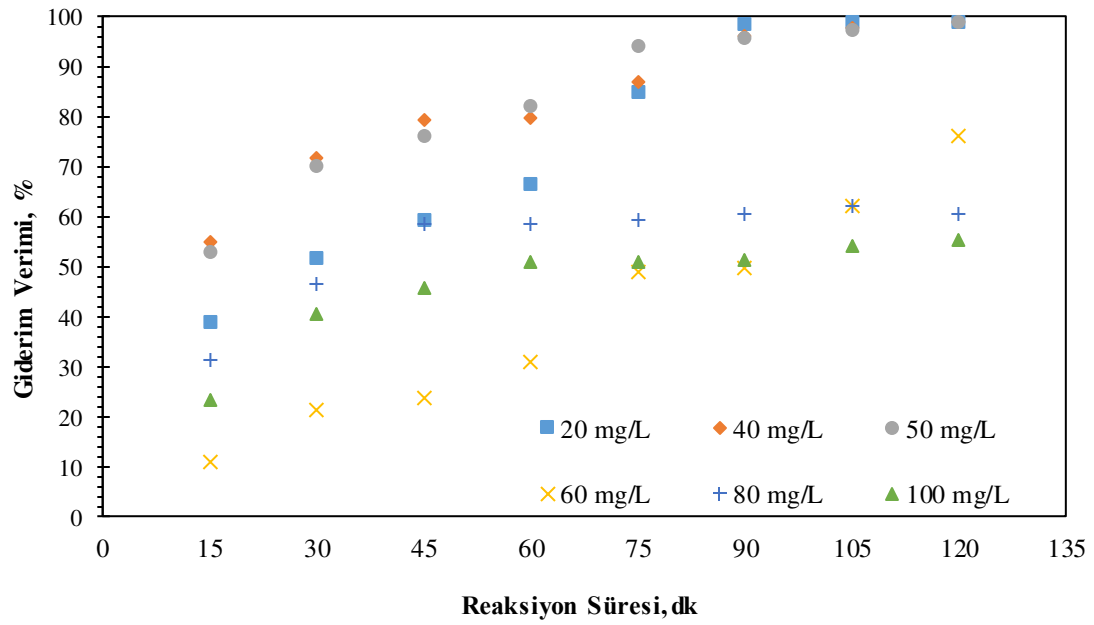
RB 220 boyarmaddesinin giderim verimi üzerine başlangıç konsantrasyonunun etkisi daha önceki aşamalarda elde edilen optimum şartlarda ve 20-100 mg/L arasındaki boyarmadde konsantrasyonlarında incelenmiştir. Şekil 4.7 (a, b)'de görüldüğü gibi RB 220 başlangıç konsantrasyonu arttıkça, RB 220 giderim veriminin azaldığı görülmüştür. RB 220 giderim verimindeki bu azalma ZVI partikül yüzey alanı sabit kalırken; RB 220 konsantrasyonunun artmasından kaynaklanmaktadır. RB 220 konsantrasyonunun 20 mg/L seçilmesi durumunda 90 dakikalık reaksiyon sonunda %100'e yakın giderim sağlanırken, RB 220 konsantrasyonu 100 mg/L'ye yükseltildiğinde 120 dakikalık reaksiyon sonunda giderim veriminin %61.45'lere kadar düştüğü görülmektedir.

Çalışmada mZVI ile 90 dakikalık reaksiyon süresi sonunda 20 ve 40 mg/L boyarmadde konsantrasyonları için ortamda kalan boyarmadde konsantrasyonları sırasıyla 0.34 ve 1.63 mg/L iken, 50, 60, 80 ve 100 mg/L'lik boyarmadde konsantrasyonları için ortamda kalan boyarmadde konsantrasyonları ise sırasıyla 0.661, 15.01, 32.2 ve 45.82 mg/L'dir. nZVI için ise bu değerler 20 ve 40 mg/L boyarmadde konsantrasyonları için sırasıyla 0.42 ve 5.34 ve mg/L, 50, 60, 80 ve 100 mg/L'lik boyarmadde konsantrasyonları için de 1.23, 13.32, 20.02 ve 21.55 mg/L'dir. Benzer sonuçlar ZVI ile boyarmadde giderimini inceleyen diğer çalışmalarda da elde edilmiştir (Chatterjee vd., 2010; Satapanajaru vd., 2011; Epolito vd., 2008; Samarghandi, 2012; Dutta vd., 2016; Chen vd., 2011a; Li vd., 2016; Wang vd., 2015).

Chang vd. (2009), azo ve antrokinon boyarmaddelerin Fe⁰/hava prosesi ile giderimini inceledikleri çalışmada, başlangıç Reaktif Mavi 4 boyarmaddesinin konsantrasyonunun 50 mg/L olduğu durumda 3 dakika sonunda %98'lik bir giderim verimi elde ederken, boyarmadde konsantrasyonunun 100 mg/L'ye çıkarılmasıyla benzer giderim veriminin 9 dakika sonra elde edildiğini bulmuşlardır.



(a)

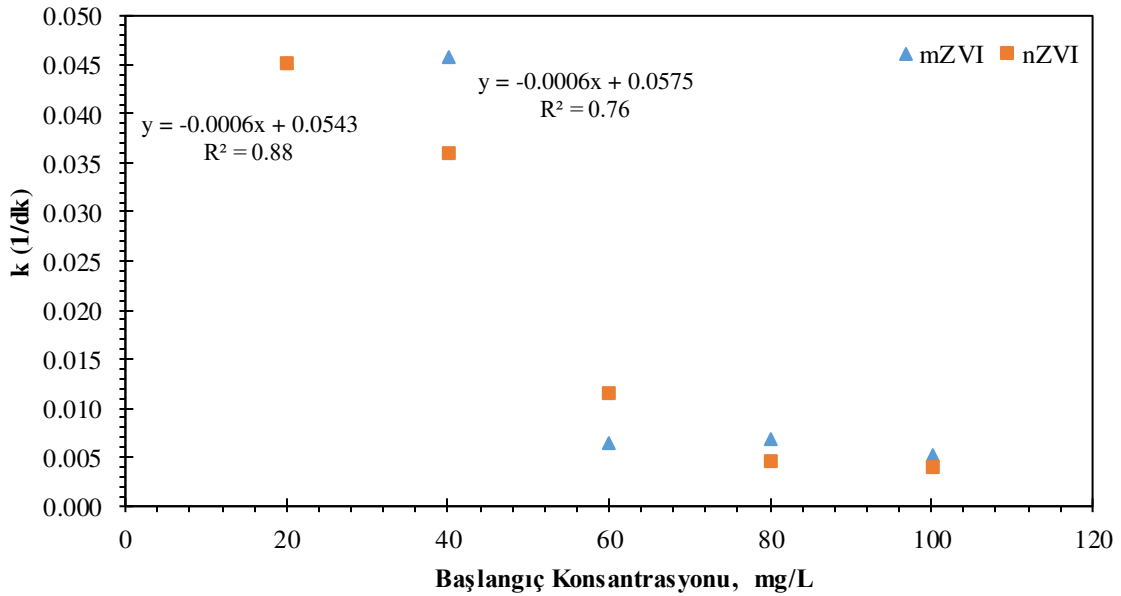


(b)

Şekil 4.7. RB 220 giderim verimi üzerine başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi, mZVI (a), nZVI (b)
(Koşullar: pH:2, mZVI dozajı:0.16 g/L, nZVI dozajı:0.1 g/L, T:25 °C)

Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ile birinci derece reaksiyon hız katsayısı (k) arasındaki ilişki Şekil 4.8’de verilmiştir. k değeri başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun artması ile birlikte azalan bir eğilim göstermiştir. Benzer sonuçlar çeşitli araştırmacıların Reaktif Kırmızı 198, Reaktif Siyah 5 (Satapanajaru vd., 2011), Reaktif Mavi 4 (Epolito vd., 2008), Asit Kırmızı 18, 14 (Samarghandi vd., 2012) ve Turuncu I, II ve Metil Turuncu (Hou vd., 2007) boyarmaddelerinin ZVI ile giderilmesini incelediği çalışmalarda da elde edilmiştir.

Elmorsi vd. (2010), H_2O_2 /UV ile foto-Fenton prosesleri yardımıyla Mordant Kırmızı 73 boyarmaddesinin giderimini inceledikleri çalışmada, 3 farklı başlangıç boyarmadde konsantrasyonunu (0.1, 0.05 ve 0.025 mM) denemiş ve 60 dakikalık reaksiyon süresi sonunda başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun artması ile birlikte k değerinin 0.0357 1/dk’dan 0.0209 1/dk’ya düştüğünü gözlemlemişlerdir. Boyarmadde giderimindeki bu azalma, artan boyarmadde konsantrasyonu ile UV ışınlarının absorplanmasının zorlaşacağına ve ortamda artış gösteren $OH^\bullet$ radikallerine bağlanmaktadır.



Şekil 4.8. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ile birinci derece reaksiyon hız katsayısı (k) arasındaki ilişki, mZVI (a), nZVI (b)

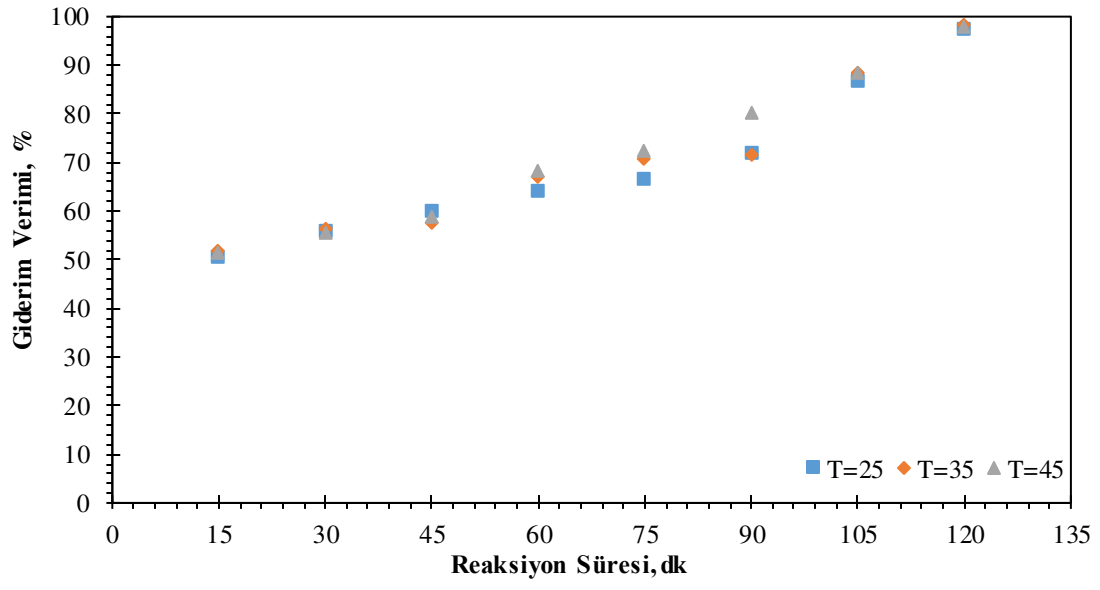
4.3.4. Sıcaklığın Etkisi

RB 220 boyarmaddesinin giderimi üzerine sıcaklığın etkisi daha önceki aşamalarda elde edilen optimum şartlarda, 25, 35 ve 45 °C arasında değişen sıcaklıklarda incelenmiştir. Şekil 4.9 (a, b)'de sıcaklığın giderim verimiyle olan ilişkisi gösterilmiştir. Genel olarak sıcaklıkla RB 220 boyarmaddesinin giderim veriminin arttığı gözlenmiştir. Giderim veriminin sıcaklık ile artışı; sıcaklıkla beraber ZVI ile boyarmadde arasındaki etkileşimin artması, aktivasyon enerjisinin sıcaklığın yükseltilmesiyle elde edilmiş olmasına bağlanmaktadır (Li vd., 2016).

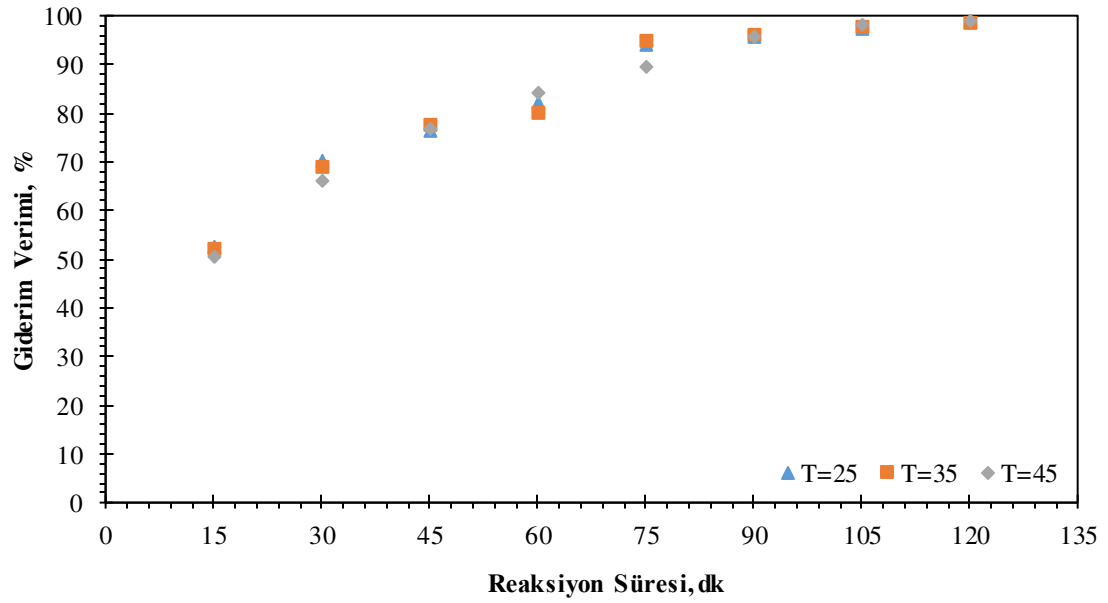
Yapılan çalışmada sıcaklık ile birinci dereceden reaksiyon katsayısı (k) arasındaki ilişki Şekil 4.10'da verilmiştir. İncelenen sıcaklıklarda artan sıcaklıkla k değerinin mZVI için 0.0231 1/dk'dan 0.0257 1/dk'ya, nZVI için ise 0.034 1/dk'dan 0.038 1/dk'ya yükseldiği görülmüştür. Hız sabitlerindeki bu artış ZVI yüzeyinde meydana gelen korozyondan ve boyarmadde ile hidroksil radikalleri arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır (Fu vd., 2010). Benzer sonuçlar ZVI ile boyarmadde giderimini inceleyen diğer çalışmalarda da elde edilmiştir (Chen vd., 2011a; Li vd., 2016; Wang vd., 2015).

Lin vd. (2008), Asit Siyah 24 boyarmaddesinin mZVI ve nZVI ile giderimini karşılaştırdıkları çalışmada, sıcaklığın boyarmadde giderimi üzerindeki etkisi için 10-50 °C arasında değişen sıcaklıklarda deneyler yürütmüşlerdir. Giderim verimleri, sıcaklık ile artmış ve k değeri 0.003 1/dk'dan 0.109 1/dk'ya yükselmiştir. Ayrıca yapılan çalışmada mZVI ile Asit Siyah 24 boyarmaddesinin giderilmesi için gerekli aktivasyon enerjisi 72.3 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Fu vd. (2010), Asit Kırmızı 73 boyarmaddesinin Fenton prosesi ile giderimini inceledikleri çalışmada, sıcaklığın giderim verimi üzerine olan etkisini 20, 30 ve 40 °C'de çalışmış ve sıcaklık artışıyla beraber giderim veriminin de arttığını göstermişlerdir. Bununla birlikte birinci dereceden reaksiyon katsayısı (k) sıcaklıkla beraber 0.1348 1/dk'dan 0.3118 1/dk'ya yükseldiği gözlenmiştir. Ayrıca çalışma sonuçlarına göre gerekli olan aktivasyon enerjisi 31.98 kJ/mol olarak bulunmuştur.

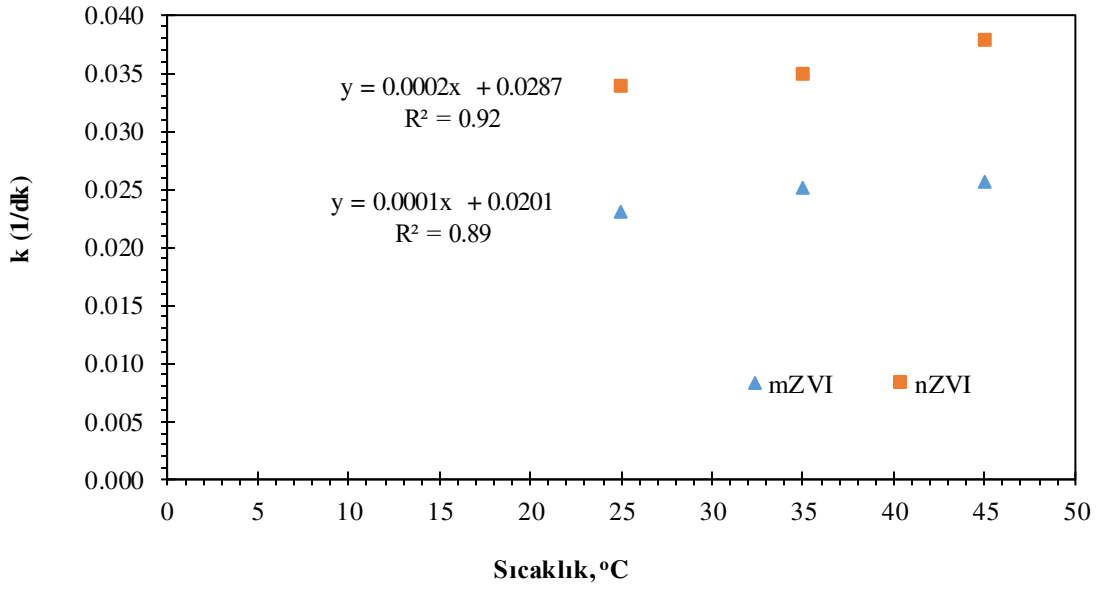


(a)



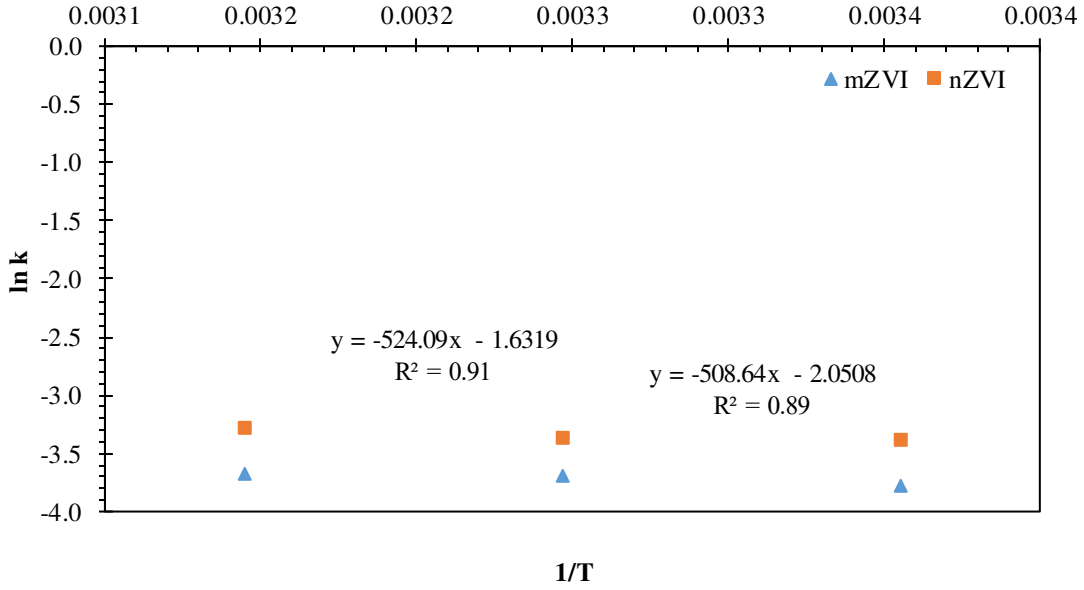
(b)

Şekil 4.9. RB 220 giderim verimi üzerine sıcaklığın etkisi, mZVI (a), nZVI (b) (Koşullar: pH:2, mZVI dozajı:0.16 g/L, nZVI dozajı:0.1 g/L, RB 220 konsantrasyonu:50mg/L)



Şekil 4.10. Sıcaklık ile birinci derece reaksiyon hız katsayısı (k) arasındaki ilişki, mZVI (a), nZVI (b)

mZVI ve nZVI ile RB 220 boyarmaddesinin giderilmesi için gereken aktivasyon enerjisi Şekil 4.11'deki grafikten elde edilen denklem yardımıyla hesaplanmış ve mZVI ve nZVI için (E_a) değerleri sırasıyla 4.228 kJ/mol ve 4.357 kJ/mol olarak bulunmuştur. Aktivasyon enerjisini Lin vd. (2008) 72.3 kJ/mol (AB 24 boyarmaddesinin giderimi), Fu vd. (2010) 31.98 kJ/mol (AR 73 boyarmaddesinin giderimi) ve Fan vd. (2009) 35.9 kJ/mol (MO boyarmaddesinin giderimi) olarak bulmuşlardır. Bu çalışmalardaki aktivasyon enerjisine kıyasla RB 220 boyarmaddesinin daha düşük aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyduğu görülmüştür. Aktivasyon enerjisinin pozitif olması sebebiyle ZVI ile RB 220 boyarmaddesi gideriminin endotermik olduğu görülmüştür (Lin vd., 2008).

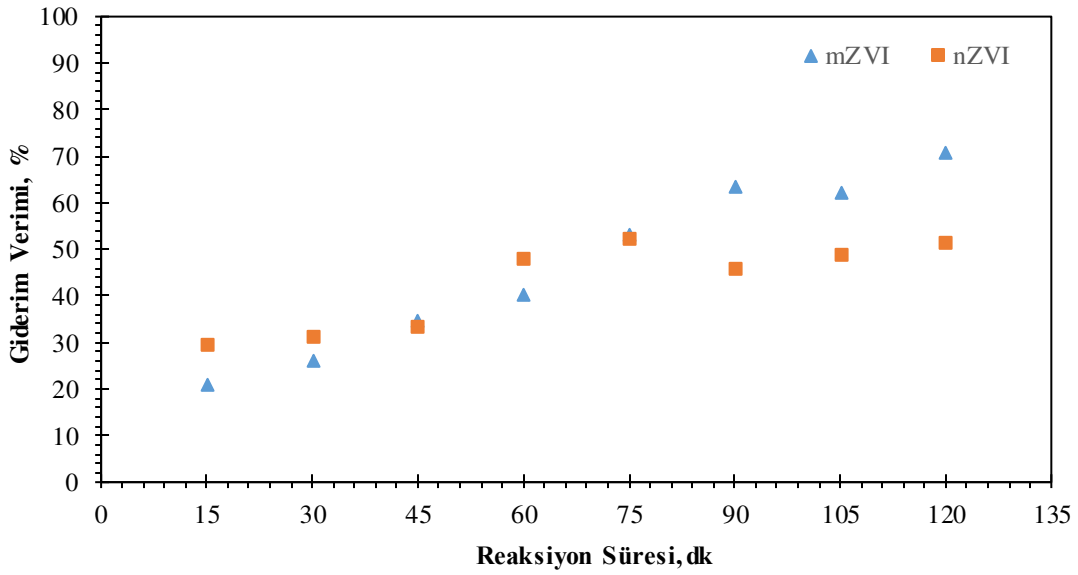


Şekil 4.11. ZVI ile RB 2220'nin giderimi için 1/T'ye karşılık lnk'nın Arrhenius eğrisi

4.4. Toplam Organik Karbon (TOK) ve Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Giderimi

Toplam organik karbon (TOK) analizinde sudaki organik maddeler katalitik olarak yüksek sıcaklıklarda yakılarak CO₂ haline getirilir. Daha sonra ise açığa çıkan CO₂ ölçülerek numunedeki toplam organik karbon miktarı belirlenir. Şekil 4.12'de verilen TOK giderim verimi incelendiğinde mZVI için TOK gideriminin ilk 90 dakikada artış gösterdiği ve giderim veriminin %23'den %74'e yükseldiği, nZVI için ise bu artışın 75. dakikaya kadar sürdüğü ve giderim veriminin %32'den %59'a yükseldiği görülmüştür. Yapılan çalışma sonunda ortamdaki TOK mZVI için 5.219 mg/L, nZVI için ise 8.15 mg/L olarak bulunmuştur. TOK gideriminin maksimum gerçekleştiği şartlarda, boyarmadde giderim verimleri mZVI için %87.13, nZVI için ise %94.06 olduğu görülmüştür.

Shu vd. (2010)'ne göre reaksiyon sırasında, TOK'un küçük bir kısmı ZVI üzerinde adsorpsiyonla azaltılır, geri kalan TOK ise ortamda çökelti olarak bulunur. Bu nedenle TOK giderim verimi ZVI yüzeyi ile sınırlıdır (Chang vd., 2006; Shu vd., 2010). Yüksek TOK giderimi sağlanması için ya ZVI dozajı artırılmalı ya da daha uzun reaksiyon sürelerinde çalışılmalıdır.



Şekil 4.12. ZVI ile TOK giderimi (Koşullar: pH:2, RB 220 konsantrasyonu: 50 mg/L, nZVI dozajı: 0.1 g/L, mZVI dozajı: 0.16 g/L, T:25 °C)

Duarte vd. (2013), katalizör olarak Fe/aktif karbon kullanılan paket yataklı reaktörde heterojen Fenton prosesle tekstil atıksuyunun arıtımını inceledikleri çalışmada boyarmaddenin %96.7 giderildiği şartlarda TOK giderimi %73.6 olmuştur. Ayrıca 2 ile 4 arasında değişen pH değerlerinde TOK gideriminin pH arttıkça azaldığı sonucuna varmışlardır.

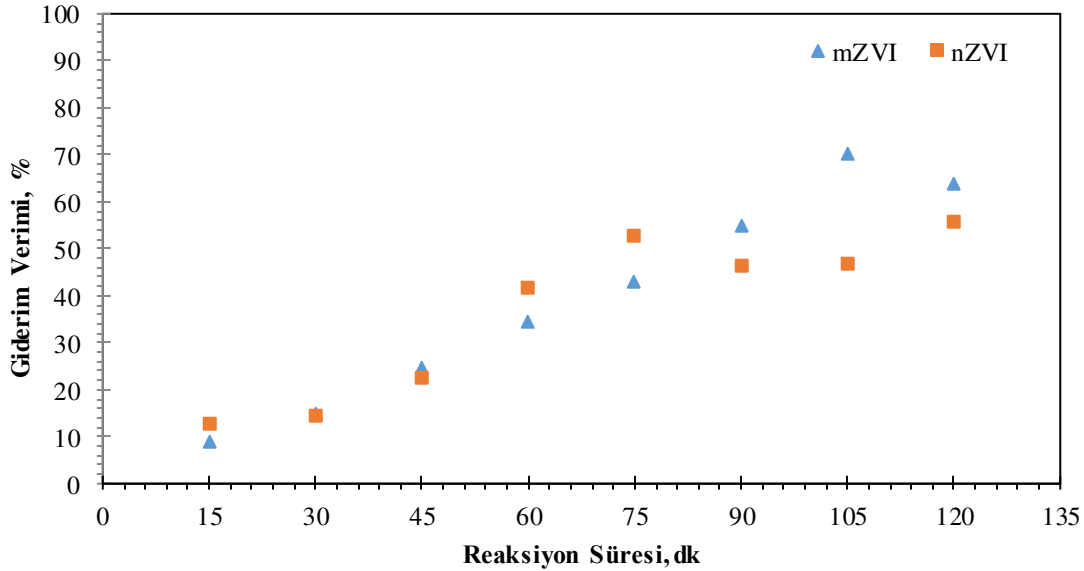
Kerkez vd. (2014), endüstriyel azo boyarmadde Rosso Zetanyl B-NG (RZ B-NG)'nin oksidatif indirgenmesi için üç çeşit kil (bentonit, kaolin ve doğal kil) destekli nano ölçekli sıfır değerlikli demir sentezlemişlerdir. Yapılan çalışmada 60 dakikalık reaksiyon sonunda TOK giderimini sırasıyla, %57.8, %57.2 ve %50.7 olarak bulmuşlardır.

Benzer sonuçlar çeşitli araştırmacıların ZVI kullanarak Asit Siyah 24 (Shu vd., 2007), Remazol Siyah B (Pereira ve Freire, 2006) ve Turuncu II (Fujioka vd., 2016) boyarmaddelerinin giderilmesini inceledikleri çalışmalarda da görülmüştür. Bozunma sırasında boyarmaddenin tam anlamıyla mineralize olmaması, boyarmaddenin sadece daha basit organik yapılara dönüşmesi nedeniyle TOK giderimi için boyarmadde giderimine kıyasla daha fazla zaman gerekmektedir. Bu nedenle aynı reaksiyon süreleri için boyarmadde giderim veriminin TOK giderim verimine kıyasla daha yüksek olacağı belirtilmektedir.

Cai vd. (2016)'nin Fenton işlemi ile birlikte hidrodinamik kavitasyon kullanarak Turuncu G giderimini inceledikleri çalışmada ilk 20 dakikada TOK giderimi hızlı bir şekilde artmış, ardından azalarak devam etmiştir. Bunun nedeni ise birincil ve ara ürünlerin mineralizasyonunun zor olmasıyla açıklanmıştır.

Şekil 4.13'de ZVI partikülleri ile boyarmadde içeren atıksuyun KOİ giderim verimleri verilmiştir. Maksimum KOİ gideriminin gerçekleştiği süre ile maksimum TOK gideriminin gerçekleştiği süreler benzerlik göstermektedir. Bu aşamada KOİ giderim verimleri sırasıyla %70.35 ve %52.74'dir. Başlangıçta KOİ değerinin 29.41 mg/L iken, mZVI için 105. dakikada 8.72 mg/L'ye, 75. dakikada nZVI için ise 13.9 mg/L'ye düştüğü görülmüştür. Benzer şartlar altında KOİ giderimi, atıksudaki boyarmadde giderim verimine kıyasla daha düşüktür. Bunun nedeni ara ürünlerin okside olmasının zor olması sebebiyle yüksek KOİ giderimlerinin elde edilmesinin uzun zaman almasıdır (Fu vd., 2010).

Chang vd. (2009), Reaktif Mavi 4 ve Reaktif Siyah 5 boyarmaddelerinin Fe^0/N_2 ve Fe^0 /hava prosesi ile giderimini inceledikleri çalışmada, boyarmadde konsantrasyonu 100 mg/L, gaz akış hızı 5 L/dk, pH 3 ve ZVI dozajı 70 g/L (RB4), 50 g/L (RB5) iken 20 dakika sonunda KOİ giderim verimi boyarmaddeler için sırasıyla %17 ve %11 olarak bulmuşlardır.



Şekil 4.13. ZVI ile KOİ giderimi (Koşullar: pH: 2, RB 220 konsantrasyonu:50 mg/L, nZVI dozajı:0.1 g/L, mZVI dozajı:0.16 g/L, T:25 °C)

Fu vd. (2010), Fenton prosesi ile Asit Kırmızı 73 boyarmaddesinin giderilmesini inceledikleri çalışmada 30 dakika sonunda boyarmadde giderim verimi %96.8 iken, aynı sürede KOİ giderim verimi ise %27'dir. Devam ettirilen KOİ giderim çalışmasında ise 60. dakikadan sonra bu verimin %38.2'ye yükseldiği görülmüştür. Bunun nedeni Asit Kırmızı 73 boyarmaddesinin ara ürünlerinin tam anlamıyla oksidasyonu için uzun süre gerekmesi şeklinde açıklanmıştır.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, yaygın olarak kullanılan bir tekstil boyarmaddesi olan RB 220'nin sulu ortamdan giderilmesi amacıyla mikro ve nano ölçekli sıfır değerlikli demir kullanılmıştır. RB 220 giderim verimi üzerine, pH, ZVI dozajı, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ve sıcaklık gibi işletim parametrelerinin etkisi incelenmiş ve giderim veriminin en yüksek olduğu optimum koşullar belirlenmiştir.

Çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenmiştir:

a. pH, boyarmadde giderimini etkileyen önemli bir parametredir. Renk giderimi asidik koşullarda yüksek olurken, pH artışı ile azalma göstermiştir. 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda başlangıç RB 220 konsantrasyonunun 50 mg/L olduğu konsantrasyonlarda pH 2'de mZVI'nın %70, nZVI'nın ise yaklaşık %98 boyarmadde giderdiği bulunmuştur. Aynı reaksiyon süresinde pH 9'da bu verimlerin sırasıyla %59 ve %13'e düştüğü görülmüştür. Ayrıca artan pH ile k değerinin de mZVI için 0.0069 1/dk'dan 0.0015 1/dk'ya, nZVI için 0.014 1/dk'dan 0.0066 1/dk'ya düştüğü görülmektedir.

b. ZVI dozajının artmasıyla birlikte hem renk giderimi hem de hız sabitinin (k) arttığı görülmüştür. Bunun nedeni ise RB 220 boyarmaddesi ile etkileşime girebilecek olan ZVI yüzeyinin dozajla birlikte artıyor olmasıdır. Benzer ZVI konsantrasyonunda (0.1 g/L) nZVI'nın giderim veriminin mZVI'dan yüksek olmasının sebebi nZVI'nın yüzey alanının mZVI'nın yüzey alanından fazla olması ile açıklanmaktadır. Ayrıca artan ZVI dozajı ile k değerinin de mZVI için 0.0053 1/dk'dan 0.02311/dk'ya, nZVI için 0.0096 1/dk'dan 0.0348 1/dk'ya yükseldiği görülmüştür.

c. Başlangıç RB 220 konsantrasyonunun arttırılması hem giderim verimini hem de hız sabitini azaltmıştır. Bunun nedeni ise ZVI yüzeyi sabit kalırken RB 220 konsantrasyonunun artmış olmasıdır.

d. Giderim verimine sıcaklığın etkisi fazla olmamakla beraber sıcaklığın artması ile verimin az da olsa arttığı görülmüştür. Bununla beraber boyama işleminin yüksek sıcaklıklarda yapılması deşarj edilen atıksuyun da yüksek sıcaklıklarda olacağını göstermektedir. Bu nedenle de sıcaklığın arttırılması için ekstra bir maliyete gerek kalmayacağı düşünülmektedir.

e. Yapılan çalışmada RB 220 boyarmadde giderim çalışmaları birinci dereceden reaksiyon modeline uygun olarak gerçekleşmiştir.

f. RB 220 boyarmaddesinin giderimi için gerekli aktivasyon enerjisi mZVI için 4.228 kJ/mol, nZVI için ise 4.357 kJ/mol olarak bulunmuştur. Hesaplanan aktivasyon enerjisinin pozitif olması ZVI ile RB 220 boyarmaddesi gideriminin endotermik olduğunu göstermektedir.

g. TOK ve KOİ giderim verimleri, boyarmadde giderim verimlerine kıyasla daha düşüktür. 120 dakika sonunda RB 220 boyarmadde giderim verimi, mZVI için %87.13, nZVI için ise %94.06 iken sırasıyla TOK giderim verimi, %74 ve %56'dır. KOİ giderim verimi ise bu süre sonunda sırasıyla %70.35 ve %52.74 şeklindedir. TOK ve KOİ gideriminin benzer sürelerde düşük çıkması ZVI yüzeyi ile ilişkilidir.

Çalışmadan elde edilen sonuçlara göre hem mikro hem de nano ölçekli sıfır değerlikli demir ile düşük ZVI dozajlarında bile RB 220'nin gideriminde yüksek verimler elde edilmiştir. Bununla birlikte nZVI ile elde edilen giderim verimi her aşamada mZVI ile elde edilenden daha yüksek olmuştur. Bu sonuçlar ışığında ZVI'nın sulu ortamlardan boyarmaddelerin gideriminde etkili olduğu kanıtlanmıştır. Ayrıca ZVI ucuz ve bol bulunması, hem de çevre dostu bir teknoloji olması nedeniyle boyarmadde içeren atıksulardan boyarmadde gideriminde potansiyel bir metot olarak göz önüne alınabilir.

KAYNAKLAR

- Aksu, Z., 2005. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review, *Process Biochem.*, **40**(3), 997-1026.
- Al-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J. and Ahmad, M.N., 2000. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Research*, **34**, 927-935.
- Ali, H., 2010. Biodegradation of synthetic dyes: A review, *Water Air Soil Poll.*, **213**(1-4), 251-273.
- Almeelbi, T. and Bezbaruah, A., 2012. Aqueous phosphate removal using nanoscale zero-valent iron, *J. Nanopart. Res.*, **14**(7), 1-14.
- Anjaneyulu, Y., Chary, N.S. and Raj, D.S.S., 2005. Decolourization of industrial effluents—available methods and emerging technologies: A review, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, **4**(4), 245-273.
- Asgher, M., 2012. Biosorption of reactive dyes: A review, *Water Air Soil Poll.*, **223**(5), 2417-2435.
- Babu, B.R., Parande, A., Raghu, S. and Kumar, T.P., 2007a. An overview of wastes produced during cotton textile processing and effluent treatment methods, *The Journal of Cotton Science*, **11**, 110-122.
- Babu, B.R., Parande, A.K., Raghu, S. and Kumar, T.P., 2007b. Textile technology cotton textile processing: waste generation and effluent treatment, *The Journal of Cotton Science*, **11**, 14.
- Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D. and Marchant R., 1996. Microbial decolorization of textile-dye containing effluents: A review, *Bioresource Technol.*, **58** (3), 217-227.
- Başer, İ. ve İnancı, Y., 1990. Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniversitesi Yayın no: 482, Teknik Eğitim Fakültesi Yıllık Dergi, İstanbul.
- Bayramoğlu, G. ve Arica, M.Y., 2007. Biosorption of benzidine based textile dyes “Direct Blue 1 and Direct Red 128” using native and heat-treated biomass of *trametes versicolor*, *J. Hazard. Mater.*, **143**(1-2), 135-143.
- Bigg, T. and Judd, S.J., 2001. Kinetics of reductive degradation of azo dye by zero-valent iron, *Process Saf. Environ.*, **79**(5), 297-303.
- Birgül, A., Kutlu, S. ve Solmaz, A., 2007. Tekstil endüstrisi atıksuları üzerinde ileri oksidasyon ve kimyasal arıtma prosesleri kullanılarak KOİ ve renk gideriminin araştırılması, *Ekoloji*, **15**(62), 72-80.

- Cai, M., Su, J., Zhu, Y., Wei, X., Jin, M., Zhang, H. and Wei, Z., 2016. Decolorization of azo dyes Orange G using hydrodynamic cavitation coupled with heterogeneous Fenton process, *Ultrason. Sonochem.*, **28**, 302-310.
- Cantrell, K.J., Kaplan, D.I. and Wietsma, T.W., 1995. Zero-valent iron for the in situ remediation of selected metals in groundwater, *J. Hazard. Mater.*, **42(2)**, 201-212.
- Cao, J., Wei, L., Huang, Q., Wang, L. and Han, S., 1999. Reducing degradation of azo dye by zero-valent iron in aqueous solution, *Chemosphere*, **38(3)**, 565-571.
- Chang, M.C., Shu, H.Y. and Yu, H.H., 2006. An integrated technique using zero-valent iron and UV/H₂O₂ sequential process for complete decolorization and mineralization of CI Acid Black 24 wastewater, *J. Hazard. Mater.*, **138(3)**, 574-581.
- Chang, M.C., Shu, H.Y., Hsieh, W.P. and Wang, M.C., 2005. Using nanoscale zero-valent iron for the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soil, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, **55(8)**, 1200-1207.
- Chang, S.H., Wang, K.S., Chao, S.J., Peng, T.H. and Huang, L.C., 2009. Degradation of azo and anthraquinone dyes by a low-cost Fe⁰/air process, *J. Hazard. Mater.*, **166(2)**, 1127-1133.
- Chatterjee, S., Lim, S. and Woo, S., 2010. Removal of Reactive Black 5 by zero-valent iron modified with various surfactants, *Chem. Eng. J.*, **160(1)**, 27-32.
- Chen, B., Wang, X., Wang, C., Jiang, W. and Li, S., 2011b. Degradation of azo dye Direct Sky Blue 5B by sonication combined with zero-valent iron, *Ultrason. Sonochem.*, **18(5)**, 1091-1096.
- Chen, Z.X., Jin, X.Y., Chen, Z., Megharaj, M. and Naidu, R., 2011a. Removal of methyl orange from aqueous solution using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron, *J. Colloid Interf. Sci.*, **363(2)**, 601-607.
- Chern, J.M. and Huang, S.N., 1998. Study of nonlinear wave propagation theory, 1. Dye adsorption by activated carbon, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 253-257.
- Chiou, M.S. and Li, H.Y., 2002. Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads, *J. Hazard. Mater.*, **93(2)**, 233-248.
- Choe, S., Chang, Y. Y., Hwang, K.Y. and Khimi J., 2000. Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron, *Chemosphere*, **41(8)**, 1307-1311.
- Chompuchan, C., Satapanajaru, T., Suntornchot, P. and Pengthamkeerati P., 2009. Decolorization of Reactive Black 5 and Reactive Red 198 using nanoscale zero valent iron, *Proceedings of the World Academy Science, Engineering and Technology*, **3(1)**, 130-134.
- Colour Index, 1971. Colour Index 3rd Edition, SDC and AATCC.

- Crane, R.A. and Scott, T.B.**, 2012. Nanoscale zero-valent iron: future prospects for an emerging water treatment technology, *J. Hazard. Mater.*, **211**, 112-125.
- Crini, G.**, 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, *Bioresource Technol.*, **97(9)**, 1061-1085.
- Darinka, B.V. and Alenka, M.M.**, 2003. Reactive dye decolorization using combined ultrasound/H₂O₂, *Dyes Pigments*, **59(2)**, 173–179.
- Dasgupta, J., Sikder, J., Chakraborty, S., Curcio, S. and Drioli, E.**, 2015. Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: A state of the art review, *J. Environ. Manage.*, **147(0)**, 55-72.
- Deveoğlu, O. ve Karadağ, R.**, 2011. Genel bir bakış: Doğal boyarmaddeler-Derleme, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, **23(1)**, 21-32.
- Dotto, G.L., Cadaval, T.R.S. and Pinto, L.A.A.**, 2012a. Use of *Spirulina platensis* micro and nanoparticles for the removal synthetic dyes from aqueous solutions by biosorption, *Process Biochemistry*, **47(9)**, 1335-1343.
- Dotto, G.L., Esquerdo, V.M., Vieira, M.L.G. and Pinto, L.A.A.**, 2012b. Optimization and kinetic analysis of food dyes biosorption by *Spirulina platensis*, *Colloids Surfaces B*, **91**, 234-241.
- Duarte, F., Morais, V., Maldonado-Hódar, F.J. and Madeira, L.M.**, 2013. Treatment of textile effluents by the heterogeneous Fenton process in a continuous packed-bed reactor using Fe/activated carbon as catalyst, *Chem. Eng. J.*, **232(0)**, 34-41.
- Dutta, S., Saha, R., Kalita, H. and Bezbaruah, A.N.**, 2016. Rapid reductive degradation of azo and anthraquinone dyes by nanoscale zero-valent iron, *Environ. Technol. Innovation.*, **5**, 176-187.
- Elliott, D.W. and Zhang, W.X.**, 2001. Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment, *Environ. Sci. Technol.*, **35(24)**, 4922-4926.
- Elmorsi, T.M., Riyad, Y.M., Mohamed, Z.H. and El Bary, H.M.A.**, 2010. Decolorization of Mordant red 73 azo dye in water using H₂O₂/UV and photo-Fenton treatment, *J. Hazard. Mater.*, **174(1)**, 352-358.
- EPA U.S.**, 1996. Best Management Practices for Pollution Prevention in the Textile Industry, Environmental Protection Agency, EPA/625R-96/004, 128-137.
- Epolito, W.J., Yang, H., Bottomley, L.A. and Pavlostathis, S.G.**, 2008. Kinetics of zero-valent iron reductive transformation of the anthraquinone dye Reactive Blue 4, *J. Hazard. Mater.*, **160(2)**, 594-600.
- Fan, J., Guo, Y., Wang, J. and Fan, M.**, 2009. Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles, *J. Hazard. Mater.*, **166(2)**, 904-910.

- Fang, Z., Chen, J., Qiu, X., Cheng, W. and Zhu, L., 2011.** Effective removal of antibiotic metronidazole from water by nanoscale zero-valent iron particles, 60-67, In *Desalination*, **268**, 1-3.
- Feng, W., Nansheng, D., and Helin, H., 2000.** Degradation mechanism of azo dye CI Reactive Red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions, *Chemosphere*, **41(8)**, 1233-1238.
- Feng, W., Nansheng, D., and Helin, H., 2000.** Degradation mechanism of azo dye CI Reactive Red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions, *Chemosphere*, **41(8)**, 1233-1238.
- Ferreira, E.S.B., Hulme, A.N., McNab, H. and Quye A., 2004.** The natural constituents of historical textile dyes, *Chem. Soc. Rev.*, **33**, 329-336.
- Foo, K.Y. and Hameed, B.H., 2010.** Decontamination of textile wastewater via TiO₂/activated carbon composite materials, *Adv. Colloid Interfac.*, **159(2)**, 130-143.
- Fu, F., Dionysiou, D. D., Liu, H., 2014.** The use of zero valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review, *J. Hazard. Mater.*, **267**, 194-205.
- Fu, F., Wang, Q. and Tang B., 2010.** Effective degradation of CI Acid Red 73 by advanced Fenton process, *J. Hazard. Mater.*, **174(1)**, 17-22.
- Fu, Y. and Viraraghavan, T., 2001.** Fungal decolorization of dye wastewaters: A review, *Bioresource Technol.*, **79(3)**, 251-262.
- Fujioka, N., Suzuki, M., Kurosu, S. and Kawase Y., 2016.** Linkage of iron elution and dissolved oxygen consumption with removal of organic pollutants by nanoscale zero-valent iron: Effects of pH on iron dissolution and formation of iron oxide/hydroxide layer, *Chemosphere*, **144**, 1738-1746.
- Gholami, M., Nasser, S., Fard, M.R.A., Mesdaghinia, A., Vaezi, F., Mahvi, A. and Naddaffi K., 2001.** Dye removal from effluents of textile industries by ISO 9888 method and membrane technology, *Iranian J. Public Health*, **30(1-2)**, 73-80.
- Gogate, P.R. and Pandit, A.B., 2004.** A review of imperative imperative technologies for wastewater treatment II: Hybrid methods, *Adv. Environ. Res.*, **8(3)**, 553-597.
- Golob, V. and Tušek, L., 1999.** VIS absorption spectrophotometry of disperse dyes, *Dyes Pigments*, **40**, 211-217.
- Gupta, V.K. and Suhas, 2009.** Application of low-cost adsorbents for dye removal: A review, *J. Environ. Manage.*, **90(8)**, 2313-2342.
- Gupta, V.K., Ali, I. and Saini, V.K., 2007.** Adsorption studies on the removal of Vertigo Blue 49 and Orange DNA13 from aqueous solutions using carbon slurry developed from a waste material, *J. Colloid Interf. Sci.*, **315(1)**, 87-93.

- He, F. and Zhao, D.,** 2005. Preparation and characterization of a new class of starc-stabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water, *Environ. Sci. Technol.*, **39**(9), 3314-3320.
- He, Y., Gao, J.F., Feng, F.Q., Liu, C., Peng, Y.Z. and Wang, S.Y.,** 2012. The comparative study on the rapid decolorization of azo, anthraquinone and triphenylmethane dyes by zero-valent iron, *Chem. Eng. J.*, **179**, 8-18.
- Ho, Y.S. and McKay, G.,** 2003. Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents, *Process Biochem.*, **38**(7), 1047-1061.
- Hosseini, S.M. and Tosco, T.,** 2013. Transport and retention of high concentrated nano-Fe/Cu particles through highly flow-rated packed sand column, *Water Res.*, **47**(1), 326-338.
- Hou, M., Li, F., Liu, X., Wang, X. and Wan, H.,** 2007. The effect of substituent groups on the reductive degradation of azo dyes by zerovalent iron, *J. Hazard. Mater.*, **145**, 305-314.
- Hu, T.L.,** 1992. Sorption of reactive dyes by *Aeromonas* biomass, *Water Sci. Technol.*, **26**(1-2), 357-366.
- Hunger, K.,** 2003. Industrial Dyes, Wiley-VCH, New Jersey, USA, 7-595.
- Hwang, Y.H., Kim, D.G. and Shin, H.S.,** 2011. Effects of synthesis conditions on the characteristics and reactivity of nano scale zero valent iron, *Appl. Catal. B-Environ.*, **105**(1), 144-150.
- Iqbal, M.,** 2008. Textile dyes. Rehbar Publishers, Karachi, 65-70.
- Jain, A.K., Gupta, V.K., Bhatnagar, A. and Jain S.,** 2003. A comparative assessment of adsorbents prepared from industrial wastes for the removal of cationic dye, *J. Indian Chem. Soc.*, **80**(4), 267-270.
- Kanel, S., Nepal, D., Manning, B. and Choi, H.,** 2007. Transport of surface-modified iron nanoparticles in porous media and application to arsenic (III) remediation, *J. Nanopart. Res.*, **9**(5), 725-735.
- Kanel, S.R., and Manning, B., Charlet, L. and Choi, H.,** 2005. Removal of arsenic (III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron, *Environ. Sci. Technol.*, **39**(5), 1291-1298.
- Karamani, A.A., Douvalis, A.P. and Stalikas, C.D.,** 2013. Zero-valent iron/iron oxide-oxyhydroxide/graphene as a magnetic sorbent for the enrichment of polychlorinated biphenyls, polyaromatic hydrocarbons and phthalates prior to gas chromatographymass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, **1271**(1), 1-9.
- Kerkez, D.V., Tomašević, D.D., Kozma, G., Bečelić-Tomin, M.R. and Prica M.D.,** 2014. Three different clay-supported nanoscale zero-valent iron materials for industrial azo dye degradation: A comparative study, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **45**(5), 2451-2461.

- Khataee, A.R., Vafaei, F. and Jannatkah, M.,** 2013. Biosorption of three textile dyes from contaminated water by filamentous green algal *Spirogyra* sp.: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies, *Int. Biodeter. Biodegr.*, **83**, 33-40.
- Kiernan, J.A.,** 2001. Classification and naming of dyes, stains and fluorochromes, *Biotech. Histochem.*, **76(5-6)**, 261-278.
- Kocaer, F.O. ve Alkan, U.,** 2002. Boyarmadde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, **7**, 47-55.
- Kocur, C.M., O'Carroll, D.M. and Sleep, B.E.,** 2013. Impact of nZVI stability on mobility in porous media, *J. Contam. Hydrol.*, **145**, 17-25.
- Kulkarni, S.V. and Ruppertsberger, J.S.,** 1985. Textile dyes and dyeing equipment: Classification, properties, and environmental aspects, US Government Printing Office.
- Kumar, K.V. and Sivanesan S.,** 2007. Isotherms for Malachite Green onto rubber wood (*Hevea brasiliensis*) sawdust: comparison Comparison of linear and non-linear methods, *Dyes Pigments*, **72(1)**, 124-129.
- Kumar, M.N.V.R., Sridhari, T.R., Bhavani, K.D. and Dutta, P.K.,** 1998. Trends in color removal from textile mill effluents, *Colorage*, **40**, 25-34.
- Lee, C., Kim, J.Y., Lee, W., Nelson, K.L., Yoon, J. and Sedlak, D.L.,** 2008. Bactericidal effect of zero-valent iron nanoparticles on *Escherichia coli*. *Environ. Sci. Technol.*, **42(13)**, 4927-4933.
- Li X. and Zhang, W.,** 2007. Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticles- A study with high resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS), *J. Phys. Chem. C*, **111(19)**, 6939 - 6946.
- Li, X., Zhao, Y., Xi, B., Meng, X., Gong, B., Li, R. and Liu, H.,** 2016. Decolorization of Methyl Orange by a new clay-supported nanoscale zero-valent iron: Synergetic effect, efficiency optimization and mechanism, *J. Environ. Sci.*
- Li, X.Q., Elliott, D.W. and Zhang, W.X.,** 2006. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects, *Crit. Rev. Solid State*, **31(4)**, 111-122.
- Lien, H. L. and Zhang, W. X.,** 2001. Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **101**, 97-105.
- Lin, Y.T., Weng, C.H. and Chen, F.Y.,** 2008. Effective removal of AB24 dye by nano/micro-size zero-valent iron, *Sep. Purif. Technol.*, **64(1)**, 26-30.
- Liou, Y.H., Lo, S.L., Kuan W.H., Lin C.J. and Weng, S.C.,** 2006. Effect of precursor concentration on the characteristics of nanoscale zerovalent iron and its reactivity of nitrate, *Water Res.*, **40(13)**, 2485-2492.

- Liu, H., Li, G., Qu, J., and Liu, H.**, 2007. Degradation of azo dye Acid Orange 7 in water by Fe⁰/granular activated carbon system in the presence of ultrasound, *J. Hazard. Mater.*, **144**(1), 180-186.
- Liu, Y., Choi, H., Dionysiou, D. and Lowry G.V.**, 2005. Trichloroethene hydrodechlorination in water by highly disordered monometallic nanoiron, *Chem. Mater.*, **17**(21), 5315-5322.
- Lowry, G.V. and Johnson, K.M.**, 2004. Congener-specific dechlorination of dissolved PCBs by microscale and nanoscale zerovalent iron in a water/methanol solution, *Environ. Sci. Technol.*, **38**(19), 5208-5216.
- Lucas, M.S., Amaral, C., Sampaio, A., Peres, J.A. and Dias, A.A.**, 2006. Biodegradation of the diazo dye Reactive Black 5 by a wild isolate of *Candida oleophila*, *Enzyme Microb. Tech.*, **39**, 51-55.
- Luo, S., Qin, P., Shao, J., Peng, L., Zeng, Q. and Gu, J.D.**, 2013. Synthesis of reactive nanoscale zero valent iron using rectorite supports and its application for Orange II removal, *Chem. Eng. J.*, **223**, 1-7.
- Luther, W.**, 2006. International strategy and foresight report on nanoscience and nanotechnology, *Technical Report*, Université Virtuelle de Tunis.
- Martinez, N.S.S., Fernandez, S.F., Segura, X.F. and Ferrer, A.S.**, 2003. Pre-oxidation of on extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent, *J. Hazard. Mater.*, **101**, 315-322.
- Matheson, L.J. and Tratnyek, P.G.**, 1994. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal, *Environ. Sci. Technol.*, **28**(12), 2045-2053.
- Mishra, G., and Tripathy, M.**, 1993. A critical review of the treatments for decolouration of textile effluent, *Colourage*, **40**, 35-38
- Mittal, A., Mittal, J., Malviya, A., and Gupta, V.K.**, 2010. Removal and recovery of Chrysoidine Y from aqueous solutions by waste materials, *J. Colloid Interf. Sci.*, **344**(2), 497-507.
- Mohan, N., Balasubramanian, N. and Basha, C.A.**, 2007. Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse, *J. Hazard. Mater.*, **147**(1), 644-651.
- Monash, P. and Pugazhenti, G.**, 2009. Adsorption of crystal violet dye from aqueous solution using mesoporous materials synthesized at room temperature, *Adsorption*, **15**(4), 390-405.
- Moon, B.H., Park, Y.B. and Park, K.H.**, 2011. Fenton oxidation of Orange II by pre-reduction using nanoscale zero-valent iron, *Desalination*, **268**(1), 249-252.
- Moussavi, G. and Mahmoudi, M.**, 2009. Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles, *J. Hazard. Mater.*, **168**(2), 806-812.

- Nidheesh, P.V., Gandhimathi, R. and Ramesh, S.T.,** 2013. Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: A review, *Environ. Sci. Pollut. R.*, **20(4)**, 2099-2132.
- Niyaz, M.M., Mokhtar, A., Nargess, Y.L. and Nooshin, S.T.,** 2006. Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO₂ photocatalytic reactor, *J. Colloid Interf. Sci.*, **295(1)**, 159–164.
- Nurmi, J.T., Tratnyek, P.G., Sarathy, V., Baer, D.R., Amonette, J.E., Pecher, K., Wang, C., Linehan, J.C., Matson, D.W. and Penn, R.L.,** 2005. Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: Spectroscopy, electrochemistry, and kinetics, *Environ. Sci. Technol.*, **39(5)**, 1221-1230.
- O'Carroll, D., Sleep, B., Krol, M., Boparai, H. and Kocur, C.,** 2013. Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation, *Adv. Water Resour.*, **51**, 104-122.
- O'Mahony, T., Guibal, E. and Tobin J.M.,** 2002. Reactive dye biosorption by *Rhizopus arrhizus* biomass, *Enzyme Microb. Tech.*, **31(4)**, 456-463.
- Ogugbue, C.J. and Oranusi, N.A.,** 2006. Toxicity of azo dyes to the freshwater shrimp (*Desmocarid trispinosa*), *Int. J. Nat. Appl. Sci.*, **1(1)**, 37-44.
- Olajire, A.A., and Olajide, A.J.,** 2014. Kinetic study of decolorization of methylene blue with sodium sulphite in aqueous media: Influence of transition metal ions, *J. Phys. Chem. Biophys.*, **4**, 136-143.
- Özacar, M. and Şengil, İ.A.,** 2005. A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust, *Process Biochem.*, **40(2)**, 565-572.
- Pandey, A., Singh, P., and Iyengar, L.,** 2007. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes, *Int. Biodeter. Biodegr.*, **59(2)**, 73-84.
- Papić, S., Vujević, D., Koprivanac, N. and Šinko, D.,** 2009. Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes, *J. Hazard. Mater.*, **164**, 1137-1145.
- Pearce, C.I., Lloyd, J.R., and Guthrie, J.T.,** 2003. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: A review, *Dyes Pigments*, **58(3)**, 179-196.
- Peralta-Zamora, P., Kunz, A., de Moraes, S.G., Pelegrini, R., de Campos Moleiro, P., Reyes, J. and Duran, N.,** 1999. Degradation of reactive dyes I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes, *Chemosphere*, **38(4)**, 835-852.
- Pereira, W.S., and Freire, R.S.,** 2006. Azo dye degradation by recycled waste zero-valent iron powder, *J. Brazil. Chem. Soc.*, **17(5)**, 832-838.

- Perkins, W.S., Joseph, J.F. and William, D.P.,** 1980a. Renovation of dye bath water by chlorination or ozonation, *Text. Chem. Color.*, **12(8)**, 27.
- Perkins, W.S., Judkins, J.F. and Perry, W.D.,** 1980b. Renovation of dye bath water by chlorination or ozonation, *Text. Chem. Color.*, **12(9)**, 64.
- Perkins, W.S., Walsh, W.K., Reed, I.E. and Namboodri, C.G.,** 1995. A demonstration of reuse of spent dyebath water following color removal with ozone, *Text. Chem. Color.*, **28(1)**, 31-37.
- Pierce, J.,** 1994. Colour in textile effluents-the The origins of the problem, *J. Soc. Dyers Colour.*, **110**, 131-134.
- Pinheiro, H.M., Touraud, E., and Thomas, O.,** 2004. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters, *Dyes Pigments*, **61(2)**, 121-139.
- Ponder, S.M., Darab, J.G. and Mallouk, T.E.,** 2000. Remediation of Cr (VI) and Pb (II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron, *Environ. Sci. Technol.*, **34(12)**, 2564-2569.
- Pourfadakari, S. and Mahvi, A.H.,** 2014. Kinetics and equilibrium studies for removal of Reactive Red 198 from aqueous solutions using zero valent iron powder, *Health Scope*, **3(2)**.
- Pourfadakari, S., Yousefi, N. and Mahvi, A.H.,** 2016. Removal of Reactive Red 198 from aqueous solution by combined method multi-walled carbon nanotubes and zero valent iron: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic, *Chinese J. Chem. Eng.*, ISSN 1004-9541.
- Prigione, V., Tigini, V., Pezzella, C., Anastasi, A., Sannia, G. and Varese, G.C.,** 2008. Decolourisation and detoxification of textile effluents by fungal biosorption, *Water Res.*, **42(12)**, 2911-2920.
- Rahmani, A.R., Zarrabi, M., Samarghandi, M.R., Afkhami, A. and Ghaffari, H.R.,** 2010. Degradation of Azo Dye Reactive Black 5 and acid orange 7 by Fentonlike mechanism, *Iran. J. Chem. Eng.*, **7(1)**, 87-94.
- Raymound, E.K. and Dunald, F.,** 1984. Encyclopedia of chemical Technology. New York: Wiley.
- Robinson, T., Chandran, B. and Nigam, P.,** 2002. Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw, *Water Res.*, **36(11)**, 2824-2830.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. and Nigam, P.,** 2001. Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresour. Technol.*, **77**, 247-255.
- Rozzi, A., Antonelli, M. and Arcari, M.,** 1999. Membrane treatment of secondary textile effluents for direct reuse, *Water Sci. Technol.*, **40**, 409-416.

- Saleh, T.A. and Gupta V.K.**, 2011. Functionalization of tungsten oxide into MWCNT and its application for sunlight-induced degradation of rhodamine B, *J. Colloid Interf. Sci.*, **362**(2), 337-344.
- Samarghandi, M.R., Zarrabi, M., Amrane, A., Sepehr, M.N., Noroozi, M., Namdari, S. and Zarei, A.**, 2012. Kinetic of degradation of two azo dyes from aqueous solutions by zero iron powder: determination of the optimal conditions, *Desalin. Water Treat.*, **40**(1-3), 137-143
- Satapanajaru, T., Chompuchan, C., Suntornchot, P. and Pengthamkeerati, P.**, 2011. Enhancing decolorization of Reactive Black 5 and Reactive Red 198 during nano zerovalent iron treatment, *Desalination*, **266**(1), 218-230.
- Seesuriyachana, P., Takenakab, S., Kuntiyaa, A., Klayraungc, S., Murakamib, S. and Aokib, K.**, 2007. Metabolism of azo dyes by *Lactobacillus casei* TIS TR 1500 and effects of various factors on decolorization, *Water Res.*, **41**, 985 – 992.
- Smith, J. M.** 1981. Chemical engineering kinetics (No. TP149 S58).
- Sharma, P., Kaur, H., Sharma, M. and Sahore, V.**, 2011. A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste, *Environ. Monit. Assess.*, **183**(1-4), 151-195.
- Shih, Y. and Tai, Y.**, 2010. Reaction of decabrominated diphenyl ether by zerovalent iron nanoparticles, *Chemosphere*, **78**(10), 1200-1206.
- Shih, Y. H., Hsu, C. Y., Su, Y. F.**, 2011. Reduction of hexachlorobenzene by nanoscale zero-valent iron: Kinetics, pH effect, and degradation mechanism, *Sep. Purif. Technol.*, **76**, 268-274.
- Shimizu, A., Tokumura, M., Nakajima, K. and Kawase, Y.**, 2012. Phenol removal using zero-valent iron powder in the presence of dissolved oxygen: Roles of decomposition by the Fenton reaction and adsorption/precipitation, *J. Hazard. Mater.*, **201–202**, 60–67.
- Shu, H.Y., Chang, M.C., Chen, C.C. and Chen, P.E.**, 2010. Using resin supported nano zero-valent iron particles for decoloration of Acid Blue 113 azo dye solution, *J. Hazard. Mater.*, **184**(1), 499-505.
- Shu, H.Y., Chang, M.C., Yu, H.H. and Chen, W.H.**, 2007. Reduction of an azo dye Acid Black 24 solution using synthesized nanoscale zerovalent iron particles, *J. Colloid Interf. Sci.*, **314**(1), 89-97.
- Slokar, Y.M., and Le Marechal, A.M.**, 1998. Methods of decoloration of textile wastewaters, *Dyes Pigments*, **37**(4), 335-356.
- Socha, K.**, 1991. Treatment of textile effluents, *Textile Month*, **12**, 52-56.
- Sponza, D., Işık, M. ve Atalay, H.**, 2000. İndigo boyar maddelerinin anaerobik artılabilirliklerinin incelenmesi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, **2**(3), 23-34

- Stolz, A.**, 2001. Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes, *Appl. Microbiol. Biot.*, **56(1-2)**, 69-80.
- Strickland, A. F. And Perkins, W.S.**, 1995. Decolorization of continuous dyeing wastewater by ozonation, *Text. Chem. Color.*, **27(5)**, 11-15.
- Sun, Q. and Yang, L.**, 2003. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle, *Water Res.*, **37(7)**, 1535-1544.
- Sun, X., Kurokawa, T., Suzuki, M., Takagi, M. and Kawase, Y.**, 2015. Removal of cationic dye methylene blue by zero-valent iron: Effects of pH and dissolved oxygen on removal mechanisms, *J. Environ. Sci. Heal. A*, **50(10)**, 1057-1071.
- Şayan, E.**, 2006. Optimization and modeling of decolorization and COD reduction of reactive dye solutions by ultrasound-assisted adsorption, *Chem. Eng. J.*, **119**, 175-181.
- Tiraferrri, A., Chen, K.L., Sethi, R. and Elimelech, M.**, 2008. Reduced aggregation and sedimentation of zero-valent iron nanoparticles in the presence of guar gum, *J. Colloid Interf. Sci.*, **324(1-2)**, 71-79.
- Tosco, T. and Sethi, R.**, 2010. Transport of non-newtonian suspensions of highly concentrated micro-and nanoscale iron particles in porous media: A modeling approach, *Environ. Sci. Technol.*, **44(23)**, 9062-9068.
- Tosco, T., Papini, M.P., Viggi, C.C. and Sethi, R.**, 2014. Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: A review, *J. Cleaner Prod.*, **77(0)**, 10-21.
- Tratnyek, P.G. and Johnson, R.L.**, 2006. Nanotechnologies for environmental cleanup, *Nano Today*, **1(2)**, 44-48.
- TTTSD, 2002.** Türkiye Tekstil Terbiye Sanayicileri Derneği, IPPC Tekstil Sanayi için En Uygun Teknikler (MET) Referans Dokümanı ve İlgili Yönetmelikler, *META Basım Matbaacılık Hizmetleri*, 747.
- Tünay, O., Kabdaşlı, I., Orhon, D. and Eremektar G.**, 1996. Color removal from textile wastewater, *Water Sci. Technol.*, **34**, 9-16.
- Türk, H.**, 2009. Genel Kimya, Anadolu Üniversitesi Matbaası, Eskişehir.
- Vecchia, E.D., Luna, M. and Sethi, R.**, 2009. Transport in porous media of highly concentrated iron micro-and nanoparticles in the presence of xanthan gum, *Environ. Sci. Technol.*, **43(23)**, 8942-8947.
- Velimirovic, M., Chen, H., Simons, Q. and Bastiaens, L.**, 2012. Reactivity recovery of guar gum coupled mZVI by means of enzymatic breakdown and rinsing, *J. Contam. Hydrol.*, **142-143(0)**, 1-10.

- Verma, A.K., Dash, R.R. and Bhunia, P., 2012.** A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters, *J. Environ. Manage.*, **93(1)**, 154-168.
- Wang, C. and Zhang, W., 1997.** Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs, *Environ. Sci. Technol.*, **31(7)**, 2154-2156.
- Wang, K.S., Lin, C.L., Wei, M.C., Liang, H.H., Li, H.C., Chang, C.H. and Chang, S. H., 2010.** Effects of dissolved oxygen on dye removal by zero-valent iron, *J. Hazard. Mater.*, **182(1)**, 886-895.
- Wang, Q., Luan, Z., Wei, N., Li, J. and Liu, C., 2009.** The color removal of dye wastewater by magnesium chloride/red mud (MRM) from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.*, **170(2)**, 690-698.
- Wang, W., Jin, Z., Li, T., Zhang, H. and Gao, S., 2006.** Preparation of spherical iron nanoclusters in ethanol–water solution for nitrate removal, *Chemosphere*, **65**, 1396 - 1404.
- Wang, X., Wang, P., Ma, J., Liu, H. and Ning, P., 2015.** Synthesis, characterization, and reactivity of cellulose modified nano zero-valent iron for dye discoloration, *Appl. Surf. Sci.*, **345**, 57-66.
- Weng, C.H. and Huang, V., 2015.** Application of Fe⁰ aggregate in ultrasound enhanced advanced Fenton process for decolorization of methylene blue, *J. Ind. Eng. Chem.*, **28**, 153-160.
- Weng, C.H., Lin, Y.T. and Yuan, H.M., 2013.** Rapid decoloration of Reactive Black 5 by an advanced Fenton process in conjunction with ultrasound, *Sep. Purif. Technol.*, **117**, 75-82.
- Willmott, N., Guthrie, J. and Nelson, G., 1998.** The biotechnology approach to colour removal from textile effluent, *J. Soc. Dyers Colour.*, **114(2)**, 38-41.
- Xiong, Z., Lai, B., Yang, P., Zhou, Y., Wang, J. and Fang, S., 2015.** Comparative study on the reactivity of Fe/Cu bimetallic particles and zero valent iron (ZVI) under different conditions of N₂, air or without aeration, *J. Hazard. Mater.*, **297(0)**, 261-268.
- Xu, Y. and Lebrun, R.E., 1999.** Treatment of textile dye plant effluent by nanofiltration membrane, *Separ. Sci. Technol.* **34**, 2501-2519.
- Yagub, M.T., Sen, T.K., Afroze, S. and Ang, H.M., 2014.** Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, *Adv. Colloid Interfac.*, **209**, 172-184.
- Yetiş, Ü., Göre, S., Kevser, C. ve Yiğit, Ö.Y., 2013.** Boyarmadde İçeren Atıksu Arıtma Tesislerinin İşletilmesine Yönelik El Kitabı, 109G083 No'lu TÜBİTAK KAMAG Projesi, Ankara.

- Yoon, I.H., Yoo, G., Hong, H.J., Kim, J., Kim, M.G., Choi, W.K. and Yang, J.W., 2016.** Kinetic study for phenol degradation by ZVI-assisted Fenton reaction and related iron corrosion investigated by X-ray absorption spectroscopy, *Chemosphere*, **145**, 409-415.
- Zaroual, Z., Azzi, M., Saib, N. and Chaînet, E., 2006.** Contribution to the study of electrocoagulation mechanism in basic textile effluent, *J. Hazard. Mater.*, **131(1)**, 73-78.
- Zhang, W., 2003.** Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview, *J. Nanopart. Res.*, **5**, 323-332.
- Zhou, W. and Zimmermann, W., 1993.** Decolorization of industrial effluents containing reactive dyes by actinomycetes. *FEMS Microbiol. Lett.*, **107(2-3)**, 157-161.

ÖZGEÇMİŞ

11.09.1988 tarihinde Elazığ'da doğdum. İlköğrenimimi Namık Kemal İlköğretim Okulu'nda, ortaöğrenimimi Mehmet Akif Ersoy Lisesi'nde tamamlayarak 2008 yılında Fırat Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nü kazandım. 2013 yılında ise Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitime başladım. Ayrıca 2015 yılında Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitime başladım. Halen Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda ve Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitime devam etmekteyim.