

**SYNOZOL GOLDEN YELLOW AZOBOYAR MADDESİNİN
ELEKTRO İLERİ OKSİDASYON TEKNİKLERİ İLE
OKSİDASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KÜBRA ÇINAR

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA
ANABİLİM DALI**

**MERSİN
NİSAN- 2018**

**SYNOZOL GOLDEN YELLOW AZOBOYAR MADDESİNİN
ELEKTRO İLERİ OKSİDASYON TEKNİKLERİ İLE
OKSİDASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KÜBRA ÇINAR

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



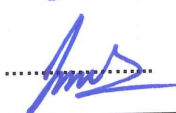
**KİMYA
ANABİLİM DALI**

**Danışman
Doç. Dr. Belgin GÖZMEN SÖNMEZ**


**MERSİN
NİSAN- 2018**

ONAY

Kübra ÇINAR tarafından Doç. Dr. Belgin GÖZMEN SÖNMEZ danışmanlığında hazırlanan "Synozol Golden Yellow Azoboyar Maddesinin Elektro İleri Oksidasyon Teknikleri ile Oksidasyonu" başlıklı çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından 25 Nisan 2018 tarihinde yapılan Tez Savunma Sınavı sonucunda oy birliği ile Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

| Görevi | Ünvanı, Adı ve Soyadı | İmza |
|--------|-------------------------------|---|
| Başkan | Doç. Dr. Belgin GÖZMEN SÖNMEZ |  |
| Üye | Prof. Dr. Arif HASANOĞLU |  |
| Üye | Doç. Dr. Özgür SÖNMEZ |  |

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 29.06.2018 tarih ve 2018.27/966 sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Doç. Dr. Cahit BİLİM
Fen Bilimleri Enstitü Müdürü

Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, tablo ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

ETİK BEYAN

Mersin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğinde belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlâk kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
 - Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak kullandığımı,
 - Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
 - Bu tezin herhangi bir bölümünü Mersin Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı,
 - Tezin tüm telif haklarını Mersin Üniversitesi'ne devrettiğimi
- beyan ederim.

ETHICAL DECLARATION

This thesis is prepared in accordance with the rules specified in Mersin University Graduate Education Regulation and I declare to comply with the following conditions:

- I have obtained all the information and the documents of the thesis in accordance with the academic rules.
- I presented all the visual, auditory and written informations and results in accordance with scientific ethics.
- I refer in accordance with the norms of scientific works about the case of exploitation of others' works.
- I used all of the referred works as the references.
- I did not do any tampering in the used data.
- I did not present any part of this thesis as an another thesis at Mersin University or another university.
- I transfer all copyrights of this thesis to the Mersin University.

25 Nisan2018 / 25 April 2018

Kübra ÇINAR

ÖZET

SYNOZOL GOLDEN YELLOW AZOBOYAR MADDESİNİN ELEKTRO İLERİ OKSİDASYON TEKNİKLERİ İLE OKSİDASYONU

Tekstil boyar maddeler çok farklı sektörlerde kullanılır. Sentetik olarak üretilen azoboyar maddeler ise kullanımı en yüksek olan çeşididir. Arıtma tesislerinde genelde tekstil atıksularının renk giderimi sağlanır ve bozunma ürünleri yer üstü sularına karışarak ppm düzeyde varlıklarını sürdürür. Özellikle azoboyar maddelerin arıtılması biyolojik yöntemlerle mümkün değildir ve toksik özellikli ara ürünlerin oluşumu ile sonlanır. Elektro ileri oksidasyon teknikleri ile azoboyar maddelerin hem renk giderimi hem de mineralizasyonu sağlanır. Bu çalışmada synozol golden yellow (reaktif sarı 145) azoboyar maddesinin sulu çözeltisinin oksidasyonunda elektro-Fenton, anodik oksidasyon, elektro-persülfat ve elektro/Fe²⁺/persülfat elektro ileri oksidasyon yöntemleri ve farklı elektrot türlerinin etkinlikleri incelenmiştir. Kullanılan yöntemlerin etkinlik sıralaması şu şekilde bulunmuştur: elektro/Fe²⁺/persülfat > anodik oksidasyon > elektro-Fenton > elektro-persülfat. Elektro/Fe²⁺/persülfat yönteminde 5 mM persülfat ve 0,2 mM Fe²⁺ iyonu kullanılarak pH ayarlaması yapılmadan 3 ve 5 saatlik işlem sonrası sırasıyla % 78 ve % 93 TOK giderimi sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Azoboya, elektro-Fenton, anodik oksidasyon, mineralizasyon

Danışman: Doç. Dr. Belgin GÖZMEN SÖNMEZ, Mersin Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Mersin

ABSTRACT

THE OXIDATION OF SYNOZOL GOLDEN YELLOW AZODYE BY ELECTRO ADVANCED OXIDATION TECHNIQUES

Textile dyes are used in many different sectors. Synthetically produced azodyes are the most used variety. In treatment plants, the color of textile wastewaters is generally provided and the degradation products mix with the surface waters and maintain their presence at ppm level. In particular, the treatment of azodyes are not possible with biological methods and results in the formation of toxic intermediates. Electro advanced oxidation techniques provide both color removal and mineralization of azodyes. In this study, electro-Fenton, anodic oxidation, electro-persulfate and electro / Fe^{2+} / persulfate electro advanced oxidation methods and the activities of different electrode types were investigated in the oxidation of aqueous solution of synozol golden yellow dye (reactive yellow 145). The order of activity of the electro advanced oxidation methods used is as follows: electro / Fe^{2+} / persulfate > anodic oxidation > electro-Fenton > electro-persulfate. In the electro / Fe^{2+} / persulfate method, 78 % and 93 % of TOC removal were achieved after 3 and 5 hours, respectively, without pH adjustment using 5 mM of persulfate and 0.2 mM of Fe^{2+} ion.

Key words: Azodyes, electro-Fenton, anodic oxidation, mineralization

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Belgin GÖZMEN SÖNMEZ, Department of Chemistry, Faculty of Art and Science, Mersin University

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimde bilgi ve deneyimleri ile bana yol göstererek desteğini ve emeğini hiç esirgemeyen, her konuda gösterdiği sabır ve özveri ile yanımda olan değerli danışman hocam sayın Doç. Dr. Belgin GÖZMEN SÖNMEZ' e,

Öğrenim hayatım boyunca maddi manevi her türlü imkan ve olanakları sağlayan, hayatımın her anında yanımda olan fedakar annem Tenzile BOYRAZ' a, kıymetli babam İbrahim BOYRAZ' a, canım kardeőlerim Enes BOYRAZ' a ve Ayőegül BOYRAZ' a,

Her zaman ve her konuda beni yürekten destekleyip yardımlarını benden esirgemeyen, her türlü fedakarlığı gösteren, sevgisini ve güvenini hiç eksik etmeyen değerli eőim Yıldıray ÇINAR' a,

Son olarak minicik yüreği, kocaman sevgisiyle hayatıma anlam katan biricik kızım Almıla Zehra ÇINAR' a

En samimi duygularımla teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

| | Sayfa |
|--|-----------|
| İÇ KAPAK | i |
| ONAY | ii |
| ETİK BEYAN | iii |
| ÖZET | iv |
| ABSTRACT | v |
| TEŞEKKÜR | vii |
| İÇİNDEKİLER | viii |
| TABLolar DİZİNİ | x |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | xi |
| KISALTMALAR ve SİMGELER | xii |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI | 2 |
| 2.1. Boyar Madde Tanımı | 2 |
| 2.2. Boyar Madde İçeren Atıksuların Çevre Üzerine Etkisi | 2 |
| 2.3. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler | 3 |
| 2.4. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması | 4 |
| 2.4.1. Azoboyar Maddeler | 5 |
| 2.4.2. Azoboyar Maddelerin Elde Edilmesi | 6 |
| 2.5. Tekstil Atıksuyu Arıtım Yöntemleri | 6 |
| 2.5.1. Fiziksel Yöntemler | 7 |
| 2.5.1.1. Adsorpsiyon yöntemleri | 7 |
| 2.5.1.2. Membran filtrasyon | 7 |
| 2.5.1.3. İyon değişimi | 8 |
| 2.5.2. Biyolojik Yöntemler | 8 |
| 2.5.2.1. Biyolojik arıtım | 8 |
| 2.5.2.2. Anaerobik arıtım | 8 |
| 2.5.2.3. Aerobik arıtım | 9 |
| 2.6. Kimyasal Yöntemler | 9 |
| 2.6.1. Kimyasal Floklaştırma ve Çöktürme | 9 |
| 2.7. İleri Oksidasyon Yöntemleri | 9 |
| 2.7.1. Ozon | 12 |
| 2.7.2. Ozon/UV | 12 |
| 2.7.3. Ozon/Hidrojen Peroksit (H ₂ O ₂) | 12 |
| 2.7.4. Hidrojen Peroksit (H ₂ O ₂)/ UV | 13 |
| 2.7.5. Sonoliz Yöntemi | 13 |
| 2.7.6. Fenton ve Foto-Fenton (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV) | 13 |
| 2.7.6.1. Fenton prosesinin mekanizması | 15 |
| 2.8. Elektro İleri Oksidasyon Yöntemleri | 16 |
| 2.8.1. Elektrokoagülasyon Yöntemi | 16 |
| 2.8.2. Elektro-Fenton Yöntemi | 16 |
| 2.8.2.1. Fenton yöntemini etkileyen parametreler | 19 |
| 2.8.2.2. Elektro-Fenton yönteminin avantaj ve dezavantajları | 20 |
| 2.8.3. Anodik Oksidasyon | 20 |
| 2.8.4. Elektro Persülfat ve Elektro/Fe ²⁺ /Persülfat Yöntemi | 23 |
| 3. MATERYAL ve YÖNTEM | 24 |
| 3.1. Materyal | 24 |
| 3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler | 24 |
| 3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler | 24 |
| 3.1.3. Boya Çözeltisi | 25 |
| 3.2. Yöntem | 25 |
| 3.2.1. Elektro-Fenton Yöntemi | 25 |

| | Sayfa |
|--|--------------|
| 3.2.2. Anodik Oksidasyon Yöntemi | 26 |
| 3.2.3. Elektro/Fe ²⁺ /Persülfat Yöntemi | 26 |
| 3.2.4.Boya Çözeltileri Derişiminin Analizi | 27 |
| 3.2.5. Toplam Organik Karbon Analizi | 27 |
| 4. BULGULAR ve TARTIŞMA | 28 |
| 4.1. Elektro-Fenton Deneyleri | 28 |
| 4.2. Anodik Oksidasyon Deneyleri | 30 |
| 4.3. Elektro/Fe ²⁺ /Persülfat Deneyleri | 32 |
| 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER | 35 |
| KAYNAKLAR | 37 |
| ÖZGEÇMİŞ | 41 |



TABLolar DİZİNİ

| | Sayfa |
|--|--------------|
| Tablo 2.1. Boyarmadde sınıflandırılması | 5 |
| Tablo 2.2. Azoboya sentez yöntemleri | 6 |
| Tablo 2.3. Tekstil atıksuyunda renk gideriminde yaygın olarak kullanılan İOT lerin avantaj ve dezavantajları | 11 |
| Tablo 2.4. Fenton prosesinin avantajları ve dezavantajları | 19 |
| Tablo 2.5. Elektro-Fenton yönteminin avantaj ve dezavantajları | 20 |
| Tablo 4.1. Elektro-Fenton yönteminde akıma bağlı %TOK giderimleri | 28 |
| Tablo 4.2. Anodik oksidasyon yöntemi ile % TOK giderimi | 30 |
| Tablo 4.3. Elektro-Persülfat yöntemi ile % TOK giderimi | 33 |



ŞEKİLLER DİZİNİ

| | Sayfa |
|--|--------------|
| Şekil 2.1. Kromofor grupları | 4 |
| Şekil 2.2. Azoboyar maddelerin kimyasal yapısı | 5 |
| Şekil 2.3. Farklı ileri oksidasyon tekniklerinin uygulanma aralığı | 11 |
| Şekil 2.4. Elektrokimyasal katalitik hidroksil radikali oluşturulması | 18 |
| Şekil 3.1. Synozol Golden Yellow azo boyar maddesi | 25 |
| Şekil 3.2. Elektro-Fenton çalışma hücresi | 26 |
| Şekil 3.3. Derişim ölçümü için kalibrasyon eğrisi | 27 |
| Şekil 4.1. Elektro-Fenton yönteminde uygulanan akım miktarının mineralizasyona etkisi | 28 |
| Şekil 4.2. Elektro-Fenton yöntemi ile renk giderimi | 30 |
| Şekil 4.3. Anodik oksidasyon yöntemi ile Synozol Golden Yellow çözeltilsinin zamana bağlı renk giderimi ve mineralizasyonu | 31 |
| Şekil 4.4. Anodik oksidasyon yönteminde akım ve Na ₂ SO ₄ miktarının mineralizasyona etkisi | 32 |
| Şekil 4.5. Persülfat ve Fe ⁺² iyon derişiminin mineralizasyona etkisi | 33 |

KISALTMALAR VE SİMGELER

| Kısaltma/Simge | Tanım |
|----------------|-------------------------------------|
| EİOT | Elektro İleri Oksidasyon Teknikleri |
| İOT | İleri Oksidasyon Teknikleri |
| EF | Elektro-Fenton |
| TOK | Toplam Organik Karbon |
| BOİ | Biyolojik Oksijen İhtiyacı |
| KOİ | Kimyasal Oksijen İhtiyacı |
| FEF | Fotoelektro-Fenton |
| BDD | Bor Doplanmış Elmas |
| UV | Ultraviyole |



1. GİRİŞ

Kullanılan bitki ve canlı kaynaklı boyar maddeler dışında sentetik üretilen boyaların %70'i azoboyar maddelerdir [1]. Kumaş, deri, plastik üretimi gibi sektörlerde yaygın olarak genellikle sentetik olarak üretilen azoboyar maddeleri kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisinde yıkama işlemi sonrası fazla boyarmaddeler arıtım tesislerine ulaşır. Uygulanan fiziksel ve kimyasal işlemlerle arıtılamayan bu kimyasal grup arıtma işlemi sonunda daha toksik ara ürünlere dönüşerek yüzey sularına karışmaktadır. Kullanılan sektöre bağlı olarak boyar madde türü, çözücü ve eklenen kimyasallar nedeniyle tekstil atıksuları değişik pH ve kimyasal bileşime sahip olan atıksulardır. Biyolojik olarak arıtımı kolay olmayan bu atıksuların yüzey sularına katılımı sonucu ekolojik sisteme, sucul yaşama karşı yüksek oranda risk oluşturmaktadır [2].

Biyolojik bozunmaya dirençli azoboyar maddeleri içeren tekstil atıksularının arıtımında daha etkili arıtım yöntemlerine ihtiyaç duyulur. Bu ihtiyaç nedeniyle ileri oksidasyon yöntemlerinin araştırmaları gün geçtikçe artmaktadır. İleri oksidasyon yöntemleri oksidasyon gücü yüksek radikal türlerin üretimine dayalı yöntemlerdir. Kullanılan başlıca ileri oksidasyon yöntemleri arasında Fenton, fotokatalitik oksidasyon, ozonlama, persülfat, ıslak hava oksidasyonu yöntemleri sayılabilir [3].

İleri oksidasyon teknikleri kimyasal tekniklere kıyasla daha az kimyasalın kullanıldığı daha çevreci ve etkili mineralizasyonun sağlandığı yöntemlerdir. Elektro ileri oksidasyon yöntemleri, ileri oksidasyon yöntemlerinde karşılaşılan bazı engelleyici durumlarda üstünlükler sağlar. Fenton yöntemi ilk defa 1894 yılında Henry John Horstman Fenton tarafından kullanılan oksidasyon yöntemidir [4]. Fenton reaktiflerini Fe^{2+} tuzu ve hidrojenperoksit oluşturur. Fenton oksidasyonunda en büyük problem kullanılan demir tuzuna bağlı çamur oluşumudur. Elektro ileri oksidasyon yöntemlerinden biri olan elektro-Fenton yönteminde Fe^{2+} / Fe^{3+} dönüşümü sağlandığından daha az miktarda demir iyonu kullanımı sağlanmakta ve çamur oluşumu en az düzeye indirilebilmektedir. Anodik oksidasyon yöntemi anot yüzeyinde oluşturulan hidroksil radikallerine dayalı bir yöntemdir. Persülfat oksidasyonunda ise persülfatın $UV/ısı/Fe^{2+}/OH\cdot$ ile bozunması sonucu oldukça oksidatif etkisi yüksek sülfat radikalleri oluşumuna dayalı bir yöntemdir.

Bu çalışmada Synozol Golden Yellow azoboyar maddesinin (Reaktif Sarı 145) sulu çözeltisinin oksidasyonunda elektro-Fenton, anodik oksidasyon ve elektro/ Fe^{2+} /persülfat, elektro-Persülfat yöntemleri ile oksidasyon etkinlikleri incelenmiştir. Elektrot türünün etkisi, çözelti pH'sının etkisi ve mineralizasyon etkinlikleri kıyaslanarak incelenmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. Boyarmadde Tanımı

Boyarmadde cisimlerin (kumaş, elyaf) renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelerdir. Dünya’da ve ülkemizde kullanım alanları artan bitkilerden, hayvanlardan, birçok maddenin karışımından ve sentetik yollardan elde edilen boyar maddeler genellikle tekstil sanayisinde, yün, pamuk, ipek gibi ipliklerin boyanması için kullanılmaktadır. Tekstil sanayisinin dışında üretilen sentetik boyar maddelerin diğer yaygın kullanımları deri sanayi, gıda sanayi, sentetik lif üretim sanayi, plastik sanayi, lastik sanayi, kereste sanayi, selüloz ve kâğıt sanayi, kozmetik sanayi, ilaç sanayi, inşaat sanayii, cam ve porselen sanayii, otomotiv sanayi, makine sanayi, matbaacılık, güzel sanatlar, vb. olarak sıralanabilir [5].

Boyarmadde üretiminde benzen, ftalik asit anhidriti, toluen, ksilen, naftalin, fenol gibi aromatik yapıli hidrokarbonlar kullanılır. Bu kimyasalların üretim kaynağını kömür ve petrol oluşturmaktadır [6].

Boyar maddeler uygulandığı substrat üzerine tutunma eğilimi gösteren renkli maddelerdir. Çoğunluğu iyonlaşabilen aromatik organik bileşikler grubundandır ve temelde benzen halkası yapısındadır. Bu benzen halkası görünürde renksiz bir akışkandır. Renk verici maddeler, elektromanyetik spektrumun 400-700 nm (nanometre) dalga boyu aralığını kapsayan görünür bölgesindeki ışığı soğururlar. Boyar maddenin yapısına ve kimyasal bileşimine bağlı olarak boyar maddenin elyafa tutunması değişmektedir. Boyar madde-elyaf bağlanmasının kuvvetli olması için, boya ve elyafın zıt yüklere sahip olduğu elektrostatik etkileşime girmesi veya kovalent bağ oluşturmaları gerekmektedir [7]. Tekstil boyaması, boyama prosesine dahil edilecek çok sayıda yardımcı kimyasalın kullanılmasını içerir. Bazı kimyasallar prosese özeldir bazıları ise genel olarak tüm proseslerde kullanılırlar. Örneğin dispersant ajanlar gibi yardımcı boya formülasyonu içinde yer alırken diğer yardımcı kimyasalların çoğu boya likörünün içine eklenir. Boyama işleminin kesikli, yarı-kesikli ya da sürekli proseslerle gerçekleşir. Proses seçimi boya tipine, ekipman ve maliyete göre belirlenir [8].

2.2. Boyar Madde İçeren Atıksuların Çevre Üzerine Etkisi

Endüstriyel atıksuların arıtılmasında renk, üzerinde durulan bir parametre olmaya başlamıştır. Arıtılmış suların yeniden kullanım ihtiyacı günümüzde önem taşıdığından artık renk parametresi de etkin hale gelmiştir [9]. Boyar madde içeren atıksuların doğrudan alıcı ortama verilmesi nedeniyle sucul ortamda anaerobik şartlar altında toksik ve karsinojenik aromatik aminler oluşmakta ve sucul yaşama besin zinciri ile de insan hayatına tehdit oluşturmaktadır

[10]. Düşük konsantrasyonlar da bırakılan tekstil atık suları alıcı ortama deşarj edildiklerinde istenmeyen estetik problemlere yol açarlar [11].

Boyar maddeler organik bileşiklerdir ve kimyasal yapılarından dolayı görünür ışığı (450-750 nm dalga boyunda) absorbe eder bu nedenle ortam sıcaklığını etkileyebilirler [12]. Sentetik boyar madde yapılarının çoğu kompleks kimyasal yapılarından dolayı biyolojik olarak ayrıştırılmaya karşı direnç gösterirler [13]. Bazı azoik boyalar anaerobik olarak parçalanabilir ancak oluşan aromatik amin ara ürünleri çevre üzerine oldukça olumsuz etkiler gösterir [14]. Ne yazık ki uzun süre ülkemizdeki kanun ve yönetmeliklerde renk parametresi yer almamıştır. Avrupa birliği ülkelerinde ithalatçılar ISO 9000, ISO 14000 ve EKOTEKS 100 gibi standartlar ve ekolojik etiketler nedeniyle tekstil ürünleri ihraç eden işletmeleri, atık suların renk giderimi işlemlerine zorlamaktadır.

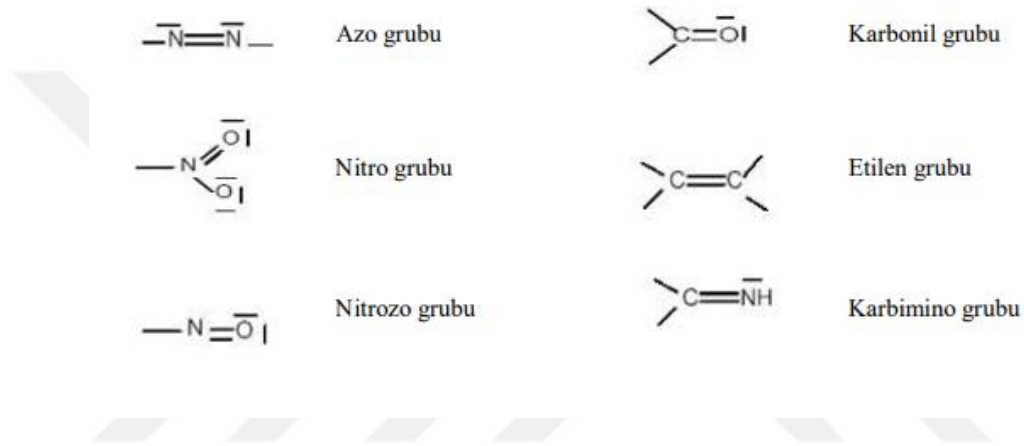
Tekstil endüstrisi atık suları terbiye işlemleri sırasında ortama eklenen asit, baz ve tuzların yanında indirgen maddeler, oksidasyon maddeleri ve yağ esaslı maddeler nedeniyle değişim gösterir [15]. Bu nedenle tekstil endüstrisi atık sularında pH farklılıkları meydana gelir ve bu diğer bir dezavantajdır. Boyar madde yapısı ve kullanılan kimyasallar nedeniyle atık suyun pH'sı 2 -12' aralığında değişebilir. Bu nedenle uygun pH ayarlaması tekstil atık sularının arıtılması sürecinde önemli bir yere sahiptir [16].

2.3. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler

Tekstil endüstrisinde elyafı renklendirmek için boyama prosesinde oldukça çeşitli boyar maddeler kullanılmaktadır. Boya, renk ve organik bileşiklerin temel kaynağıdır. Kimyasal yapıya veya uygulanacağı ipliğin cinsine göre sınıflandırılmış çeşitli boyar maddeler bulunmaktadır. Boyar maddeler çevrede kalıcıdır. Tekstil endüstrisi atık suları farklı boya yapıları, yüzey aktif maddeleri ve tekstil yardımcı maddeleri içerdiklerinden değişiklik gösterirler. Elyafa tutunmadığı için atık suya karışan boyar maddeler arıtılmadan çevreye verildikleri zaman renk oluşturmada, hem estetik açıdan görünümü bozmada, hem de yoğun renk bulanıklığına sebep olarak suyun ışık geçirgenliğini azalttığı için fotosentezi engellemekte ve çözünen oksijen miktarı düştüğü için sudaki yaşamda doğal denge bozulmaktadır. Ayrıca boyar maddelerin çevre için zehirli etkisinin olması insanlar için mutajenik ve kanserojenik etki göstermesine sebep olmakta ve bu da arıtılmalarını zorunlu kılmaktadır [17]. Eğer bu atık sular arıtılmadan çevreye karışırsa yüksek oranda ekotoksik risk meydana getirirler [18]. Besin zincirine kadar gelen boyalar besin maddesiyle birlikte, suda yaşayan canlıların yanında insan vücuduna kadar girdiği gözlenmiştir. Boyar maddeler sucul ortamda indirgenerek kanserojen özellikli aromatik aminler üretir ve ekosisteme yayılır. Özellikle azo bağının indirgenmesiyle oluşan benzidin aromatik amin, fenilendiamin insan sağlığı açısından zararlı bileşikler arasındadır.

Boyama bir tekstil materyali üzerinde, substrata boyanın uygulanarak renklendirilmesi işlemidir. Boyar madde ise ışıkla etkileşerek renk izlenimi verebilme yeteneğine sahip bir kromoforik grup (konjuge sistem) ve kromofor grubunun özelliklerini pekiştiren oksokromlardan meydana gelmektedir [19]. Boyar maddeye rengini veren atom, atom grubu veya elektronlara kromofor denir. Yaygın olarak kullanılan kromofor grupları; azo (-N=N-), karbonil (-C=O), metil (-CH=) ve nitro (NO₂) gruplarıdır.

Bir veya daha fazla azo bağı (-N=N-) ihtiva eden azo boyar maddeler en yaygın kullanılan boyar maddelerdir. Azo bağları boya içinde en aktif bağıdır. Kısaca kromoforlar yer değiştirmiş elektronları içeren atomik moleküllerdir. En yaygın kromofor gruplar Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Kromofor grupları

Yapısında kromofor gruplar ile aromatik bir yapı bulunan, ancak oksokrom gruplar içermeyen aromatik halkalı bileşiklere ise 'kromojen' adı verilir. Boyarmadde moleküllerinde renk koyuluğunu arttıran ve moleküle elektrolitik çözünme özelliği veren oksokrom gruplar vardır. Kromojenler normal durumda soluk renklidirler, oksokromlar eklendiği zaman boyar maddenin boyama özellikleri etkilenir ve rengin koyulaşmasını sağlarlar. En önemli oksokromlar, amin (-NH₃), karboksil (-COOH), sülfonat (-SO₃H) ve hidroksil (-OH)'dir. Oksokrom grupları kromojene bağlanarak elektronlar aktif hale geçer ve daha uzun dalga boyundaki ışınları soğurabilme yetisi kazanırlar ve bu sayede kırmızı, mavi ve yeşil renkler oluşur.

2.4. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

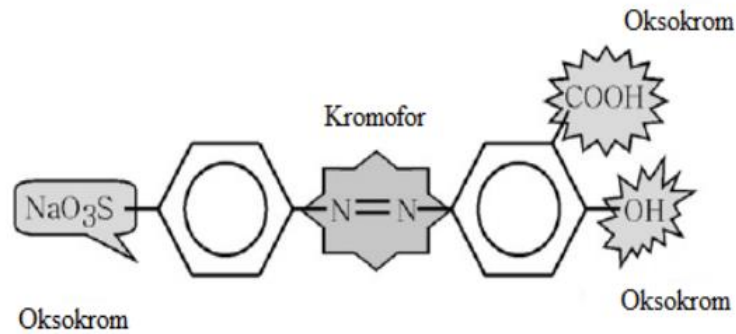
Boyar maddelerin çözünürlük, boyama özellikleri ve kimyasal yapı gibi çeşitli karakteristik özelliklere göre sınıflandırılması Tablo 2.1'de verilmiştir [19].

Tablo 2.1. Boyarmadde sınıflandırılması.

| Özellik | Sınıflar |
|----------------------|---|
| Çözünürlük | <ul style="list-style-type: none"> • Suda çözünen boyarmaddeler • Suda çözünmeyen boyarmaddeler • Substratta çözünen boyarmaddeler |
| Kimyasal yapı | <ul style="list-style-type: none"> • Azo boyarmaddeler • Nitro ve nitrozo boyarmaddeler • Polimetin boyarmaddeler • Arilmetin boyarmaddeler |
| Boyama işlemi | <ul style="list-style-type: none"> • Bazık (katyonik) Boyarmaddeler • Asit Boyarmaddeler • Direkt Boyarmaddeler • Reaktif Boyarmaddeler • Sülfür Boyarmaddeler • Küpe Boyarmaddeler • Mordan Boyarmaddeler • Metal-Kompleks Boyarmaddeler • Pigment Boyarmaddeler • Dispers Boyarmaddeler |

2.4.1. Azoboyar Maddeler

Azo boyalar, iki çözüner bileşiğin bir araya gelerek çözünmeyen renk molekülü oluşturmak için lif molekülüne emdirilmesi şeklinde uygulanmaktadır. Boyar maddenin içerdiği azo bağların ayrılması sonucunda toksik özellikli aminler meydana gelmektedir. Boyalar bu aromatik karakterlerinden ötürü giderime karşı daha dirençli olmaktadır buna bağlı olarak da atık suda daha uzun süre kalabilmektedir. Boyar maddeler arasında en çok tercih edilen azo boyalardır. Kromofor ve oksokrom ekler Şekil 2.2.'de gösterilmektedir.

**Şekil 2.2.** Azoboyar maddelerin kimyasal yapısı.

Organik boyarmaddelerin içerisinde azoboyar maddeler önemli bir yer tutar. Azo grupları küpe ve kükürt boyarmaddeleri dışında, hemen hemen tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyarmaddelerin yapısında yer alır. Azoboyar maddeler yapılarında azo ($-N=N-$) kromofor grubunu içerir. Bu yapıda azot ile karbon arasındaki bağ sp^2 hibritleşmesi yapar. Genellikle azo grubuna bağlı karbon atomundan biri aromatik veya heterosiklik halka ile enolleşebilecek alifatik bir zincire bağlı olur. Ve sonuçta molekülde en az bir aril grubu yer alır. Alifatik grup içeren azoboyar maddelerinin renk şiddetleri düşüktür. Azoboyar maddelerin renk skalası geniştir. Doğal boyarmaddelerin hiçbirinde azo grubu bulunmaz sentetik olarak üretilirler. Azoboyar maddeler molekülde ki azo grubuna göre sınıflandırılır. Üç ya da daha çok azo grubu bulunanlar poliazoboyarmaddesi olarak isimlendirilir [20].

2.4.2. Azoboyar Maddelerin Elde Edilmesi

Azoboyar maddelerinin sentezinde iki yöntem uygulanır. İlkinde azo grubu oluşturulurken diğerinde azo grubu bulunan yapılardan yola çıkılır. Bazı sentez türleri Tablo 2.2'de verilmiştir [21].

Tablo 2.2. Azoboya sentez yöntemleri.

| Sentez Yöntemleri | |
|--|---|
| Azo grubunun oluşturulması | Azo grubu içeren bileşiklerin kullanıldığı |
| 1) Kenetlenme Reaksiyonu | 1) Korunmuş amino gruplarının açılması |
| 2) Aminlere nitro bileşiklerin katılması | 2) Amino Azo bileşiklerinin açılması |
| 3) Nitro bileşiklerin indirgenmesi | 3) Fenolik hidroksi gruplarının açılması veya |
| 4) Amino bileşiklerin oksidasyonu | alkillenmesi |
| | 4) Metal kompleks oluşturulması |

2.5. Tekstil Atıksuyu Arıtım Yöntemleri

Tekstil endüstrilerinde boyama ve diğer işlemlerde kullanılan organik ve inorganik maddelerin farklılığı sonucu oluşan atıksuların özellikleri de birbirinden farklıdır. Kompleks kimyasal yapıları ve sentetik üretim bileşenleri nedeniyle bu maddelerin giderilmesi oldukça zordur. Günümüzde boyar maddelerin arıtımı büyük ölçüde fiziksel, kimyasal, biyolojik arıtım ve elektrokimyasal yöntemlerle gerçekleştirilmektedir.

2.5.1. Fiziksel Yöntemler

2.5.1.1. Adsorpsiyon yöntemleri

Adsorpsiyon teknikleri etkili, kolay ve maliyeti nedeniyle geleneksel metotlar içinde oldukça ilgi gören bir yöntemdir. Adsorpsiyon yönteminde önemli olan giderilecek boya ile adsorban etkileşimi, pH, temas süresi, kullanılan adsorban malzemesinin yüzey alanı gibi fizikokimyasal özelliklerdir. En çok kullanılan adsorban maddesi aktif karbondur. Aktif karbon katyonik ve asit boyalar için etkili sonuçlar verir. Ancak dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyalar için daha az bir renk sağlanır. Adsorpsiyon yönteminin başarısı kullanılan karbon tipi ve atıksu karakteri ile değişiklik gösterebilir. Kullanılmış aktif karbonun rejenerasyon işlemi gerçekleştirilebilir ama bu işlem performansta azalmaya neden olur. Yöntem ne kadar kolay olsa da aktif karbon pahalı bir malzemedir [22].

Çiçek ve ark., tarafından un fabrikasından bir yan ürün olarak kalan buğday kepeği üzerinde Reaktif Mavi 19 (RB 19), Reaktif Kırmızı 195 (RR 195) ve Reaktif Sarı 145 (RY 145) boyaalarının adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Başlangıç pH, sıcaklık, başlangıç boya derişimi, adsorban konsantrasyonu ve adsorban boyutu test edilmiştir. RB 19, RR 195 ve RY 145'in buğday kepeği üzerine adsorpsiyonu, sıcaklık ve başlangıç boya derişiminin artması ile artarken, RB19, RR 195 ve RY 145 adsorpsiyonu pH ve adsorban derişiminin artmasıyla azalmıştır. RB 19, RR 195 ve RY 145 boyaaları için buğday kepeğinin adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 60 °C'de 117,6; 119,1 ve 196,1 mg / g olarak elde edildi. Buğday kepeğinin reaktif boya adsorpsiyon kapasitesinin RY 145> RB 19> RR 195 sırasına göre azaldığı gözlenmiştir [23].

2.5.1.2. Membran Filtrasyonu

Bu yöntem kullanılarak boya atıksuyunun sürekli arıtılması sağlanır, boya madde ortamdan ayrılarak deriştirilmesi ile uzaklaştırılır. Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında bu yöntem sıcaklığa, çevresel etkilere ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençlidir. Ters osmoz membranları kullanarak iyonik türler için %90 gibi yüksek bir başarı sağlanabilir. Ancak yüksek ozmotik basınç farklılığı ters osmoz uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Nanofiltrasyon membranları yüzey yüklerinin negatif olmasından dolayı iyon seçicidirler ve çok değerlikli anyonlar tek değerlikli anyonlara göre daha sıkı tutulurlar. Bu nedenle boyalı atıksularda bulunan bir kısım yardımcı kimyasallar membrandan geçebilmektedir [24]. Membran teknolojilerinde ki problem ayırma işlemi sonrası oluşan konsantrasyon atığının giderilmesi aşamasıdır. Diğer dezavantajları ise membranın gözeneklerinin zamanla tıkanması ve yenilenme gerekliliğidir [22].

2.5.1.3. İyon Değişimi

İyon değiştiriciler çok yaygın kullanılmamakla birlikte yine uygulanabilir yöntemler arasında yer alır. Fazla kullanılmamasının nedeni uygulanabilir boya türlerinin sınırlı olmasıdır. Bu yöntemle katyonik ve anyonik boyalar arıtılabilir. Atıksu, iyon değiştirici reçinelerden doygunluğa ulaşıncaya kadar geçer. Yöntemin avantajları, rejenerasyon sayesinde adsorbanın tekrar kullanılabilirliğidir. En büyük dezavantaj ise yöntemin maliyetidir. Nedeni organik çözücülerin pahalı oluşudur.

2.5.2. Biyolojik Yöntemler

2.5.2.1. Biyolojik Arıtım

Biyolojik arıtım yöntemleri, fiziksel ve kimyasal arıtım yöntemleri ile karşılaştırıldığında daha ekonomik bir yöntemdir. Biyolojik arıtım yöntemlerinde çeşitli mikroorganizma türleri kullanılarak tekstil atık sularının renk giderimi sağlanır azo grubu içermeyen diğer boya türlerinin giderilmesi gerçekleştirilebilir. Teorik olarak biyolojik arıtım sistemleri kimyasal ve fiziksel arıtım yöntemlerine göre daha az çamur üretmesi, maliyetinin daha düşük olması, zararlı yan ürünlerin nedeniyle tekstil endüstrisi atıksularının arıtımı için ideal çözüm olarak kabul edilmektedir. Biyolojik arıtım aerobik veya anaerobik şartlarda gerçekleştirilir [22]. Ancak azoboyalar gibi biyolojik bozunurluğu düşük yapılar için yetersiz kalmaktadır.

2.5.2.2. Anaerobik Arıtım

Anaerobik arıtım oksijensiz ortamda gerçekleştirilir, organik maddeler metan, karbondioksit ve suya dönüştürülür. Bu yöntemle kullanılarak tekstil atıklarının %60-70'inde yer alan azoboyalar ve diğer çözünür boyaların renk giderimi sağlanabilir. Anaerobik sistemin bir avantajı arıtım işlemi sırasında üretilen biyogazdır. Oluşan biyogaz ısı ve güç kaynağı olarak yeniden kullanılabilir ve enerji maliyetini düşürür. Bu yöntem birçok atıksu çeşidi için uygulanabilir, enerji gerektirmediği gibi enerji üretmesi, teknoloji gereksinimi olmaması ve düşük maliyeti nedeniyle yaygın kullanıma sahiptir. Anaerobik arıtım yöntemi aerobik ya da diğer çeşit arıtımlarda bir ön arıtım olarak uygulanabilir. Bu sayede hem verim artar hem de toksik ara ürünlerin oluşumu engellenebilir. Anaerobik işlem sonrasında ortamda bulunabilen aromatik aminler sitotoksik, mutajenik ve kanserojen etkiye sahip olabilirler. Bu nedenle arıtım işlemlerinde anaerobik ve aerobik sistemler kombine kullanılabilir. İlk basamakta etkili bir renk

giderimi sağlanırken, anaerobik ortamda dirençli olan aromatik aminler aerobik basamakta giderilebilmektedir [24].

2.5.2.3. Aerobik Arıtım

Aerobik arıtımda en fazla kullanılan yöntem aktif çamur yöntemidir. Aktif çamur yönteminde dengeleme, havalandırma, çöktürme ve dezenfeksiyon basamakları yer alır. Kolloidal çözülmüş maddeler mikroorganizmalar ile çökebilir biyolojik floklara dönüştürülür ve havalandırma havuzu içinde mikroorganizmalar askıda tutulurlar. Biyolojik arıtma ünitesinde havalandırma sonrası oluşan askıdaki floklarda büyüyen mikroorganizmalar organik maddeleri oksitler. Oksitlenen organik maddeler biyokütleyle dönüşür. Arıtma işlemi sonrası oluşan biyokütlenin bir kısmı çöktürme kademesinde fazla çamur olarak sistemden atılırken, bir kısmı havalandırma ünitesine geri verilir. Suda iyi çözünen bazik, direkt ve bazı azoboya atıklarının varlığında etkin oksidasyon sağlanamayabilir. Toplam organik karbon içeriği yüksek olan atık suların arıtımında aktif çamur kullanımı aşırı enerji ihtiyacından dolayı pratik değildir. Bu nedenle aktif çamur yöntemini anaerobik arıtmadan sonra ikinci kademe olarak kullanılmak daha ekonomik olacaktır [25].

2.6. Kimyasal Yöntemler

Arıtımda kullanılan kimyasal yöntemleri Kimyasal floklaştırma ve çöktürme ve ileri oksidasyon yöntemleri (oksidatif yöntemler) olarak iki başlık altında toplamak mümkündür.

2.6.1. Kimyasal Floklaştırma ve Çöktürme

Bu yöntemde floklaşma ve çökeltme işlemlerinde çeşitli kimyasal maddeler kullanılır. Bu yöntemde en çok kullanılan kimyasallar arasında, $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ ve kireç sayılabilir [26].

2.7. İleri Oksidasyon Yöntemleri

Tekstil atıksularının arıtımı için çoğunlukla fiziko-kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Ancak bu atıksuların sahip olduğu yüksek KO_2 (Kimyasal oksijen ihtiyacı), düşük BO_2 (biyokimyasal oksijen ihtiyacı) ve yüksek renk değerleri nedeniyle bu yöntemlerle arıtılması yetersiz kalmaktadır. Hatta azoboyar maddelerin anaerobik parçalaması sonucu daha renksiz fakat çevre açısından daha fazla risk taşıyan kanserojenik aminlerin oluşabilmektedir. Başlıca azoboyar maddeler içeren atıksuların etkili arıtım yöntemleri ile toksik olmayan kararlı son

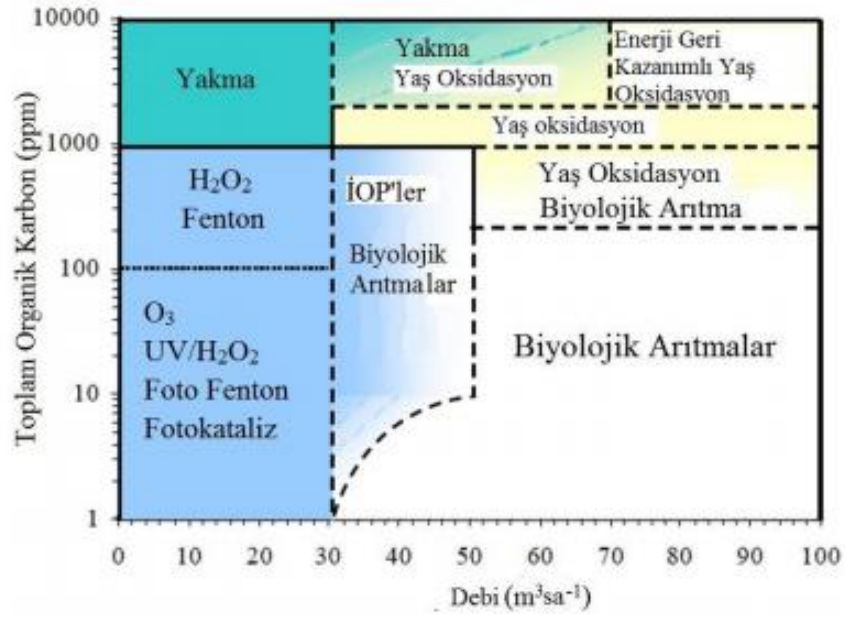
ürünlere dönüştürülmesi bu sayede elde edilen suyun tesis içinde veya sulama suyu olarak yeniden kullanılabilir duruma getirilmesi gereklidir [27]. İleri oksidasyon yöntemleri ile etkin sonuçların sağlanabilmesi, bu yöntemlerin seçici olmaması ve geniş kirletici türlerine uygulanabilirliği nedeniyle son zamanlarda dikkatleri üzerine toplamaktadır [28].

İleri oksidasyon teknikleri ile yüksek oksidasyon potansiyeline sahip hidroksil radikalleri ($\cdot\text{OH}$) oluşumu sağlanmaktadır. Bu radikaller ortamdaki organik ve inorganik bileşenler ile hızlı ve seçici olmadan reaksiyona girmektedir. Bu konuda yapılan çeşitli çalışmalar, bu yöntemler kullanılarak tekstil atıksularının tamamen renk gideriminin sağlandığı, toksisitesinin azaltıldığını, kısmi veya tam organik madde giderimi sağladığını kanıtlamıştır.

Şekil 2.3.'de atıksu debisi ve atıksuyun sahip olduğu toplam organik karbon miktarına bağlı olarak ileri oksidasyon sistemlerinin uygulanabilirliği verilmiştir. UV ışımaya ve ozonlama tekniği genelde debisi ve organik kirleticisi düşük atıksularda tercih edilirken, yüksek TOK içeriğine sahip atıklarda yakma veya ıslak oksidasyon tercih edilmelidir. Biyolojik arıtım yöntemi ise yüksek debili fakat düşük organik madde içerikli atıksular için uygundur.

İleri oksidasyon tekniklerinin (İOT) hemen hemen hepsi tekstil atıksularının etkili ve hızlı renk giderimini sağlar ve çamur oluşumu düşüktür. Renk gideriminin sebebi oluşan hidroksil radikalının öncelikle renk oluşumunu sağlayan kromofor gruplara saldırarak bu bağların kırılmasının gerçekleşmesidir. Sisteme oksidant maddenin sürekli verilmesi sonucu oksidasyon işlemi sürece mineralizasyon işlemi gerçekleştirilecektir. İleri oksidasyon yöntemlerinin etkinliği atıksu içerisinde yer alan bazı inorganik kimyasalların varlığı nedeniyle azalabilir. Bu kimyasal maddelerde oksidant ile reaksiyona girerek verimi düşürecektir. Atık su içerisinde bulunan sülfid, nitrit gibi inorganik yapılar renk giderimi için kullanılan ozon gibi oksidantları tüketir. Nişasta, basit şekerler, yüzey aktif maddeler ve diğer organik maddeler de oksitleyici maddeyi tüketeceğinden, renk giderimi için daha fazla oksidant kullanılması gerekecektir. Bu nedenle maliyet artacağından ileri oksidasyon yöntemlerinin atıksuyun biyolojik, kimyasal arıtımı sonrası uygulanması daha ekonomik olacaktır.

Atıksu oksidasyonunda kullanılan bazı ileri oksidasyon tekniklerinin avantaj ve kısıtları Tablo 2.3'de verilmiştir.



Şekil 2.3. Farklı ileri oksidasyon tekniklerinin uygulanma aralığı [29].

Tablo 2.3. Tekstil atıksuyunda renk gideriminde yaygın olarak kullanılan İOT'lerin avantaj ve dezavantajları.

| İOP | Avantaj | Dezavantaj | Referans |
|----------------------------------|---|--|--|
| UV/O ₃ | Gaz formunda beslenir, özellikle reaktif boyar madde olmak üzere hemen hemen tüm boyar maddelerde etkili renk giderir, çamur oluşturmaz, kısa reaksiyon süresinde etkili renk giderimi sağlar, arıtılan suyun geri kullanılması durumunda ozon kararsız olduğu için problem olmaz | Nötr veya bazik pH değerinde etkili, disperse boyalar için renk giderimi zayıf, kullanım alanı yakınında üretim gerekliliği(ozon kararsızdır),zehirli bir gazdır, çalışma ortamı iyi havalandırılmalıdır, yüksek maliyet(ozon jeneratörü,UV,sıvı oksijen/hava), bulanıklık artışı | Fu ve Viraraghavan, 2001, Robinson vd., 2001 |
| UV/H ₂ O ₂ | Çamur oluşturmaz, kısa reaksiyon süresi, KOİ giderimi, sıvı formda ve kararlı, tekstil endüstrisinde kullanılması | Tüm boyar maddeler için uygulanamaz, radikal üretimi için UV, ozon veya metal ile kullanılmasının gerekliliği, etkili UV nüfuzu için AKM gideriminin gerekliliği, düşük pH larda daha etkili, etkili UV nüfuzu için UV lambanın quartz ceket içinde atıksuya daldırılma ve soğutma gerekliliği | Marachel vd., 1997, Gogate ve Pandit, 2004 |

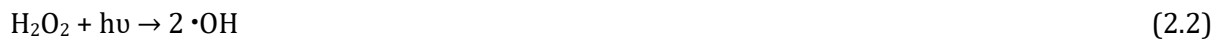
| İOP | Avantaj | Dezavantaj | Referans |
|------------------------|--|--|-----------------------------------|
| Fenton reaktifi | Suda çözünen ve çözünmeyen boyalarda etkili renk giderimi, yüksek AKM konsantrasyonlarında etkili, basit ve kolay ekipman/uygulama, yüksek KOİ | Dar pH aralığında etkili pH<3,5 , çamur oluşumu (T>65° şartlarında çok düşük, 1-2 mg/l ilavesi ile çamur oluşumu önlenabilir), uzun reaksiyon süreleri | Hao vd., 2000, Tang ve Chen, 1996 |
| Ultrases | Giderimi (reaktif boyalar hariç), radikal üretimi için kimyasal madde ilavesine gerek yoktur, çamur oluşumu yoktur | Çözünmüş gaz beslenmelidir, yüksek maliyet, uzun reaksiyon süresi | İnce vd., 2001 |

2.7.1. Ozon

Ozon atıksuda renk gideriminde etkili bir yöntemdir. Ozon endüstriyel kirleticilerin yükseltgenmesinde seçici davranır. Ozon, oksijen molekülünün kararsız oksijen atomu ile reaksiyonu sonrası oluşur. Atmosferde yer alan doğal bir oksidanttır. Ozon kuru hava veya saf oksijenden UV ışığa veya corona-discharge gibi metotlar kullanılarak üretilir. Daha pahalı olmasına rağmen, oksijenden ozon üretimi daha fazladır. Ozon doğrudan kullanımı yanı sıra hidroksil radikalinin üretildiği kombine sistemlerinin kullanımı daha yaygındır.

2.7.2. Ozon/UV

Ozonun suda UV ışığıyla fotolizi sonucu hidrojen peroksit oluşur, oluşan hidrojen peroksitin fotolizi ile de hidroksil radikalleri açığa çıkar.



Oluşan bu $\cdot OH$ radikalleri boyar madde ile reaksiyona girerek renk giderimini sağlayacaktır.

2.7.3. Ozon/Hidrojen Peroksit (H_2O_2)

Hidrojen peroksitin ozonla başlayan ve $\cdot OH$ radikalinin oluşumu ile sonuçlanan reaksiyonu tetiklediği belirtilmektedirler. Reaksiyonda temel olarak kullanılan H_2O_2 aynı zamanda yüksek dozlarda reaksiyonu bozucu etki de göstermektedirler.

2.7.4. Hidrojen Peroksit (H₂O₂)/UV

Hidrojen peroksit tek başına etkili bir oksidant değildir. Kullanılan UV radyasyonu ile hidrojen peroksitin O-O bağı fotokimyasal olarak homolitik olarak kırılır ve hidroksil radikali oluşumuna neden olur. Oluşan •OH de atıksuda renk giderimini sağlamaktadır.



2.7.5. Sonoliz Yöntemi

Sonoliz, solüsyonlardaki organik maddeleri bozmak için kullanılan gelişmiş bir oksidasyon işlemidir. Fenton işleminin aksine, en önemli avantajı arıtma çamurunu üretmemesidir. Sıvı ortama ultrasonik ışınlama kavitasyon kabarcıkları oluşumu, gelişimi ve çöküşü ile sonuçlanır. Baloncukların çökmesi sırasında, H•, •OH, O• ve H₂O₂ gibi oksitleyici maddeler üretilir. Kirletici maddelerin ultrasonik sistemle bozundurulmaları uçuculuk, çözünürlük gibi kimyasal yapılarına bağlıdır. Kirleticiler temel olarak iki mekanizma ile ayrışır: kabarcıklardaki uçucu bileşiklerin doğrudan pirolizi ve uçucu olmayan bileşiklerin oksidatif ajanlarla üretilen oksitleyici ajanların oksidasyonu [30].

Kavitasyon oluşumu akustik, hidrodinamik, optik ve partikül kavitasyon olarak gerçekleştirilebilir. Arıtım uygulamalarında kimyasal reaksiyonlar üzerinde yalnızca hidrodinamik ve akustik kavitasyon etkilidir. Akustik kavitasyonda 16 kHz ile 100 mHz frekans aralığında ses dalgaları su ortamında oluşturulur. Bir sıvıda oluşturulan ses dalgalarının sebep olduğu mikro kabarcıklar, çok küçük zaman aralıklarında çok büyük miktarda enerji açığa çıkartarak büyür ve kabarcıkların patlaması sonrası su molekülünün herhangi bir kimyasal madde veya ışık şiddetine gerek kalmadan parçalanarak başta •OH olmak üzere, birçok radikal oluşturması sağlanır. Bu sistemde oluşturulan radikaller organik madde ile reaksiyona girerek mineralizasyonu gerçekleştirirken çamur problemi de yaratmaz [31].



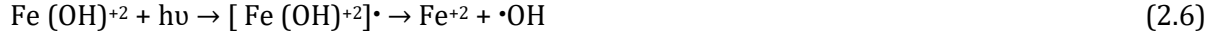
2.7.6. Fenton ve Foto Fenton (H₂O₂ /Fe²⁺/UV)

Fenton reaksiyonunda hidrojen peroksit Fe²⁺'nin katalitik etkisiyle bozularak •OH radikallerini oluşturur.



Fenton reaktifi ile renk giderim verimi hidrojen peroksit konsantrasyonu, demir iyonu konsantrasyonu, pH ve atıksu sıcaklığına bağlıdır.

Işık kaynağı kullanılmayan Fenton reaksiyonunda kullanılan Fe^{2+} 'nin tamamen Fe^{3+} 'e dönüşmesinden sonra hidroksil radikali üretimi yavaşlar. UV varlığında yani Foto-Fenton uygulamalarında ise, Fe^{3+} fotolitik olarak yeniden Fe^{2+} iyonlarını indirgeneceğinden ortamda daha fazla radikal oluşturmak mümkündür.



Özdemir ve ark., reaktif yellow 145 (RY 145) ve polivinil alkol içeren sentetik tekstil atıksuyunun Fenton ve sono-Fenton yöntemleri ile oksidasyonunu incelemiştir. Uygulanan yöntemlerde başlangıç pH'sı, Fe^{2+} ve H_2O_2 derişimi, başlangıç boya derişimi, sıcaklık ve karıştırma hızının renk ve KOİ giderimine etkilerini incelemişler. Optimum çalışma koşulları Fenton yöntemi için: $[Fe^{2+}] = 20$ mg/L, $[H_2O_2] = 20$ mg/L, pH = 3 ve sono-Fenton için $[Fe^{2+}] = 20$ mg/L, $[H_2O_2] = 15$ mg/L, pH = 3, 35 kHz frekans ve 80 W ultrasonik güç olarak belirlendi. Renk ve KOİ giderim sonuçları ise Fenton ve sono-Fenton yöntemleri için sırasıyla 91% - 47% ve 95 % - 51% olarak elde edilmiştir [32].

Swaminathan ve ark., Red M5B ve Blue MR, H-asit boyaların renk giderimi için Fenton metodu kullanmıştır. Boyanın giderimi üzerine pH, H_2O_2 , Fe^{+2} 'nin etkileri araştırılmıştır. Fenton oksidasyonu süresince renk giderimi parçalanmadan daha hızlıdır. Oksidasyon hızı pH, H_2O_2 , Fe^{+2} 'den etkilenmiştir. Optimum koşullar; pH= 3,0, Fe^{+2} konsantrasyonu: 10-25 mg/L ve H_2O_2 dozu 400-500 mg/L olarak belirlenmiştir. Red M5B için 120 dakikada KOİ giderimi 0,78, Blue MR için 0,82 olarak bulunmuştur. Sonuçlara göre boyaların parçalanma sırası H-asit> Red M5B> Blue MR şeklindedir [33].

Ramirez ve ark., Fenton yöntemi kullanarak Orange II azoboyar maddesinin Fenton oksidasyonunu gerçekleştirmiştir. Oksidasyon verimine kullanılan H_2O_2 derişimi, sıcaklık, Fe^{2+} : H_2O_2 oranı ve pH'nın etkilerini incelemiştir. Optimum renk giderimi (%99,0) ve TOC giderimi (%72,3) için koşullar: pH 3, boyarmadde derişimi 0,3 mM, 50 °C, 15,0 mM H_2O_2 ve $Fe^{2+}/H_2O_2 = 0,05$ olarak belirlenmiştir [34].

Kang ve ark., tekstil atıksuyundan $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ (pH=4), H_2O_2/UV (pH=4), $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ (pH=7), ve Fe^{2+}/H_2O_2 (pH=4) yöntemlerini kıyaslamışlar ve oksidasyon verimlerini sırasıyla %93, %82, %73 ve %64 olarak bulmuşlardır [35].

Kurbus ve ark., altı vinilsülfon reaktif boyası ile 3 oksidasyon prosesi (H_2O_2/UV , H_2O_2/O_3 ve H_2O_2/Fe^{+2}) kullanılarak renk giderimini çalışmışlardır. Renk giderimi verimliliğini, renk giderme zamanı, absorbans, KOİ ve TOK parametreleriyle ölçmüşler ve oksidasyon yöntemlerini karşılaştırılmışlardır. Renk giderimini 20-120 dk da başarmışlar, C.I. Reaktif Blue 220 renk gideriminin en zor, C.I. Reaktif Yellow 15'in ise renk gideriminin en kolay olduğunu bulmuşlardır. H_2O_2/UV ile 60 dk, H_2O_2/O_3 ile 90 dk, H_2O_2/Fe^{+2} ile 20 dakikada renk giderimini başarmışlardır. H_2O_2/Fe^{+2} , H_2O_2/UV , H_2O_2/O_3 işlemlerinde KOİ miktarı sırasıyla 670, 190, 300 mg/L bulmuşlardır. TOK ise her üç proste yüksek çıkmıştır [36].

Szpyrkowicz ve ark., dispers boyalar üzerinde uyguladıkları Fenton prosesi ile KOİ değerini 1400 mg/L den 100 mg/L'ye düşürmüşler. Bu verim için belirlenen optimum pH 3,0 olurken, hidrojen peroksit ve demir sülfid dozları ise sırasıyla 600 ve 550 mg/L olarak bulunmuştur [37].

2.7.6.1. Fenton prosesinin mekanizması

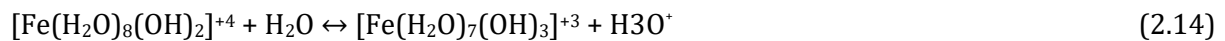
Asidik ortamda Hidrojen peroksit ve demir iyonları daha karardır. Asidik şartlar altında, aşırı demir iyonlarının bulunduğu ve organik madde içeren sulu bir sisteme hidrojen peroksit ilave edilirse aşağıdaki redoks reaksiyonlar meydana gelir. Fe⁺² iyonunun hidrojen peroksit ile tepkimesi sonucu hidroksil radikalleri oluşmaktadır. Demir iyonu, H₂O₂'in ayrışmasını başlatır, kataliz eder ve hidroksil radikalleri oluşur. Radikallerin oluşumu sulu çözeltilerde bir kompleks tepkime zinciri şeklindedir [38].



Oluşan hidroksil radikali ($\cdot\text{OH}$) RH doymamış boya molekül gibi organik maddeleri parçalayarak boya molekülündeki kromofor veya kromojen yapıyı yok eder. Böylece bu boyalar kimyasal olarak bozunarak renksiz hale gelirler. Demir iyonları, hidrojen peroksitle ferrik hidroksi kompleksler oluşturmak üzere tepkimeye girerler ve aşağıdaki pıhtılaştırma tepkimeleri meydana gelir [39].



pH 3,5 – 7 aralığında yukarıdaki kompleksler aşağıdaki komplekslere dönüşmektedir [30].



Fenton yönteminde kullanılan Fenton reaktiflerinin uygulama dozajı büyük önem taşır.

Hidrojen peroksit dozu: Hidrojen peroksit derişiminin artmasıyla hidroksil radikal üretimi artış gösterir ve kirleticilerin bozunma hızı artar [35]. Ancak, kullanılan hidrojen peroksit miktarı optimum miktarın üzerinde kullanıldığında ortamda oluşan hidroksil radikalleriyle reaksiyona girer ve bir radikal yakalayıcısı olarak davranır. Hidrojen peroksitin aşırı kullanımı atıksuyun KOİ değerinin artmasına da neden olmaktadır.

Demir iyonu derişimi: Demir iyonu derişiminde ki artış oksidasyon verimini arttırırken, hidrojen peroksit kullanımına benzer olarak fazla kullanılması durumunda bir radikal yakalayıcısı olarak davranacağından verim düşecektir. Ayrıca fazla demir iyonunun kullanılması atıksu çıkışında çözünmüş veya askıdaki demir miktarı artmaktadır[40].

2.8. Elektro İleri Oksidasyon Yöntemleri

2.8.1. Elektrokoagülasyon Yöntemi

Elektrokoagülasyon (EC) yönteminde elektroliz sonucu kurban anodun çözünmesiyle atıksu içerisinde metal hidroksit flokları oluşturulan bir prosestir. Elektrokoagülasyon işleminde üç aşama gerçekleşir. Birinci aşamada koagülantlar oluşur, daha sonra askıdaki partiküllerin destabilizasyonu ve emülsiyonların kırılması gerçekleşir. Üçüncü aşamada ise flokları oluşturmak için destabilize fazların birleşmesi ya da toplanması gerçekleşir[41].

EC yöntemi ile çok küçük kolloidal tanecikler uzaklaştırılabilir, nispeten daha az çamur oluşur, biyolojik olarak bozunmayan organik maddeleri uzaklaştırılır ya da biyolojik arıtıma hazır hale getirilir. Bu yöntemde koagülant dozajı kontrol edilebilir, hidroksitler şeklindeki çökelekler veya floklar üzerinde adsorpsiyonla ağır metal iyonlarını uzaklaştırabilmesi sağlanır, sürekli pH kontrolü gerektirmez, kısa sürede ve yüksek maliyet gerekmeksizin %90 civarında yüksek verim elde edilebilir [42].

Reaktif azoboyaların arıtımında elektrokimyasal yükseltgeme, elektrokoagülasyon, elektro-Fenton ve anodik oksidasyon gibi elektrokimyasal yöntemler önemli bir yere sahiptir [42-45].

2.8.2. Elektro-Fenton Yöntemi

Elektro-Fenton (EF) prosesi, elektrooksidasyon ve elektrokoagülasyonun bir arada gerçekleştiği bir sistemdir ve kirlilik yükü yüksek atıksuların arıtımında oldukça iyi sonuçlar vermektedir [46]. Son yıllarda, elektrokimyasal ileri oksidasyon tekniklerinin (EİOT) su ve atıksu arıtımı uygulamalarında bir artış vardır. Elektrokimyasal proses, iki oksidasyon faaliyetine sahiptir: Bunlar direkt ve indirekt oksidasyondur. Direkt oksidasyon anodik yüzeylerde meydana

gelirken, indirekt oksidasyon elektrokimyasal proseslerde ortaya çıkan güçlü oksidantlarla gerçekleşmektedir.

Elektro-Fenton yönteminde, katodik oksijenin indirgenmesi ile elektrokimyasal hidrojen peroksit oluşturulur ve Fe²⁺ iyonunun ilave edilmesi ile oksidasyon gerçekleştirilir.



Elektro-Fenton yönteminde hidrojenperoksit üretimi ve buna bağlı hidroksil radikali oluşumu daha kontrollü gerçekleştirilir. Sistemde hidrojen peroksitin sürekli üretilirken, Fenton tepkimesi sonucu oluşan Fe³⁺ iyonunun indirgenmesi ile hidroksil radikali üretiminin sürekliliği sağlanır [47].

Bu yöntemde, H₂O'nun Fe³⁺ iyonlarıyla katalizlenmesi yolu ile •OH radikallerinin oluşturulması amaçlanır. Serbest hidroksil radikalleri oldukça reaktif, hidrokarbonlardan hidrojen koparma kabiliyetli, yüksek oksidasyon gücüne sahip (E°=2,80V) reaktiflerdir. Element halindeki florndan sonra ikinci yüksek oksidasyon gücüne sahip radikallerdir. Bu özelliklerinden dolayı da bütün organik bileşiklerle reaksiyona girmektedirler. Hidroksil radikalleri (•OH) ile organik maddelerin oksidasyonu genel olarak aşağıda verilen zincir reaksiyonlar sayesinde gerçekleşir.



EF yönteminde gerçekleşen diğer bir olay elektrokoagülasyondur. Elektrokoagülasyonda, uygun anot kullanımına bağlı olarak üretilen Fe²⁺ ve Fe³⁺ bileşenleri ortam pH'sına bağlı olarak Fe(OH)₃'ün yapılarına dönüşerek flok yapılarını oluşturur ve organik kirleticileri polaritelerine bağlı olarak ortamdan uzaklaştırır [48].

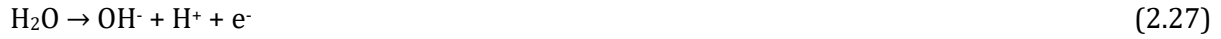


Elektro-Fenton yönteminde bu reaksiyonlar gerçekleşirken elektrokimyasal hücrede yöntemin verimini sınırlandıran istenmeyen reaksiyonların meydana gelmesi de mümkündür. Özellikle, sistemde üretilen •OH radikalleri ve dışarıdan eklenen H₂O₂, bu verimi düşüren reaksiyonların oluşması mümkündür [49].

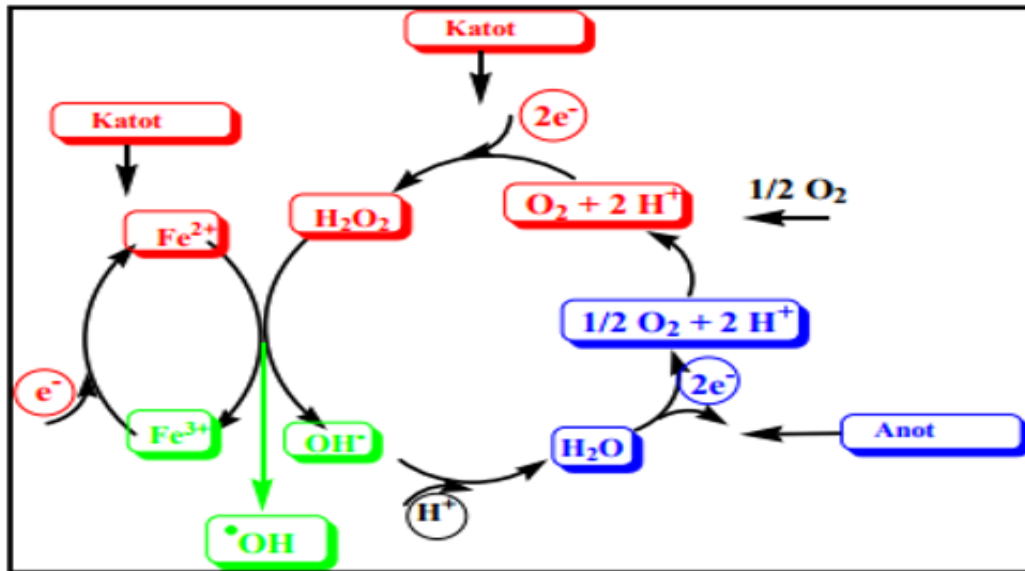




Bu reaksiyonlar, genellikle reaktörde sağlanacak uygun Fe(II)/H₂O₂ ve Fe(III)/H₂O₂ molar oranları ve pH ile azaltılabilmektedir. İstenmeyen reaksiyonların yanında, yüksek akım uygulamalarında, aşağıda verilen iki reaksiyonunun diğer elektrot reaksiyonları tarafından engellenmesi mümkündür. Bu durum, EF reaktöründeki organik madde giderimini azaltan bir diğer önemli faktör olarak kabul edilmektedir [50].



EF yönteminde kimyasal reaksiyonlar oldukça karmaşık ve kontrolü oldukça güçtür. Bu nedenle, optimum uygulama koşullarının belirlenerek verimin artırılması büyük önem taşır. Elektro-Fenton yöntemiyle $\cdot\text{OH}$ radikallerinin üretim şeması Şekil 2.4'de verilmiştir. Elektro-Fenton yönteminde çözeltiliye katalizör olarak Fe²⁺ iyonları eklenir. Uygulanan elektriksel potansiyelle bir taraftan oksijenin indirgenmesi ile H₂O₂ oluşurken diğer taraftan Fe³⁺ tekrar Fe²⁺'ya indirgenerek olayın katalitik bir şekilde yürümesi sağlanır.



Şekil 2.4. Elektrokimyasal katalitik hidroksil radikali oluşturulması[47].

2.8.2.1. Fenton yöntemini etkileyen parametreler

Atıksu Karakteri: Fenton reaktifi özellikle yüksek renkli ve düşük çözünmüş organik madde içeren atıksuların arıtılmasında etkilidir. Yüksek miktarda organik madde ve yardımcı kimyasallarını içeren atıksularının Fenton ile arıtımı daha zayıftır.

pH: Fenton yönteminin uygulaması sadece asidik şartlarda gerçekleştirilir. Fenton prosesiyle yapılan çalışmalarda optimum pH 2,8 olarak bulunmuştur. Yüksek pH değerlerinde (>3,5) Fe⁺² nin kararsız olması, düşük pH değerlerinde ise hidrojen peroksitin hidronyum iyonu ile reaksiyonu sonucu oksonyum (H₃O₂⁺) iyonunun oluşumuna bağlı olarak verim düşmektedir[38].



Uygulanan Akım Miktarı: Elektro-Fenton yönteminde etkili diğer bir parametre ise elektrotlara uygulanan akımın büyüklüğüdür. Elektrotlara uygulanan akım miktarı arttıkça, oluşan hidroksil iyonu miktarında artış gözlenir. Ancak yüksek akım değerleri uygulandığında kullanılan enerji sarfiyatı artmaktadır. Verimde gözlenen artış bir noktadan sonra değişiklik göstermez. Maliyetteki artış nedeniyle sistemde kullanılacak akım değerinin iyi tespit edilmesi gerekmektedir.

Sıcaklık : Fenton yöntemi genellikle düşük sıcaklıklarda uygulanır. Sıcaklık 40 °C'nin üzerinde ise hidrojen peroksitin su ve oksijene parçalanması artacağından verim azalır [51]. Yapılan çalışmalar sonucunda optimum sıcaklık 30 °C olarak bulunmuştur [52]. Tablo 2.4'de Fenton prosesinin avantajları ve dezavantajları verilmektedir [53].

Tablo 2.4. Fenton prosesinin avantajları ve dezavantajları

| Avantajları | Dezavantajları |
|--|---|
| İlk yatırım maliyetinin düşük olması | İlave kimyasal maliyeti |
| Biyolojik giderimin arttırılması | Çamur oluşumu ve uzaklaştırma maliyeti |
| Toksik ve dayanıklı bileşiklerin giderilmesi | Uygun kimyasal reaksiyon şartlarının sürdürülmesinin zor olması |
| Düşük hidrolik bekletme süresi | Köpük kontrolü ihtiyacı |
| Kolay uygulanan bir proses olması | Korozyon problemi |
| Düşük çıkış KOİ değeri | - |

2.8.2.2. Elektro-Fenton yönteminin avantaj ve dezavantajları

Elektro-Fenton prosesi oksidasyon ve koagülasyon proseslerinin avantajlarına sahip olmakla beraber sudaki oksijen miktarını da arttırmaktadır. Elektro-Fenton yönteminin avantajları ve dezavantajları Tablo 2.5.'de verilmiştir [53].

Tablo 2.5. Elektro-Fenton yönteminin avantaj ve dezavantajları

| Avantajları | Dezavantajları |
|---|--|
| H ₂ O ₂ ihtiyaç duyuldukça yerinde üretilir. Nakliye ve depolama sorun olmaz. | H ₂ O ₂ katot ara yüzeyinde birikebilir ve kısmen bozunabilir. |
| Seyreltik H ₂ O ₂ çözeltisi tehlikesizdir. | Yüksek derişimde proton elektron ile yarışmalı olarak hidrojen gazı üretir. |
| Normal sıcaklık ve basınç gerekir. | İlk iki dezavantaj H ₂ O ₂ üretiminde akım verimini azaltır. |
| Fe ²⁺ katotta tekrar üretilebilir. | Normal kimyasal reaksiyonlar devam eder. |
| Reaksiyon hemen başlatılabilir. | Potansiyel korozyon problemleri vardır. |
| Çamur oluşumu düşüktür. | Anot ve katotta meydana gelen gaz kabarcıkları oluşan çamurun çökme zamanını artırır |
| Oksijen ve hava aynı zamanda çözelti karışımını sağlar. | Köpük oluşumu söz konusu olabilir. |
| Hidroksil radikallerinin kontrollü üretimi söz konusudur. | - |

2.8.3. Anodik Oksidasyon

Anodik oksidasyon yöntemi atıksu içerisindeki refrakter ve toksik özellikteki organik kirleticilerin arıtılmasında kullanılan bir elektrokimyasal metottur. Bu yöntemde, bölünmüş hücre içerisinde yaygın olarak platin veya yüksek aşırı gerilime sahip anot elektrotlar (PbO₂ veya SnO₂) kullanılır.

Elektrokimyasal oksidasyon yöntemleri, biyolojik bozunurlukları düşük olan refrakter organik maddeleri tamamen mineralize edebilen ve azot türlerini ortadan kaldıran çevre dostu bir teknolojik yöntemdir. Kirletici maddelerin elektrokimyasal oksidasyonu iki farklı yol ile gerçekleşebilir. Bunlardan birincisi (1) doğrudan oksidasyondur; bu yöntemde kirletici

maddelerin anot yüzeyinde oksidasyonu gerçekleşir. Diğer yol ise (2) dolaylı oksidasyondur; bu yöntemde ise elektrokimyasal olarak üretilmiş bir oksidant (HClO, O₃, H₂S₂O₈, vb.) oksidasyonda yer alır. Sulu atıkların elektro-oksidasyonu sırasında, her iki yolunda gerçekleşmesi mümkündür [54].

Doğrudan oksidasyonda, kirletici maddelerin elektro-oksidasyonu, fiziksel olarak adsorbe olmuş “ aktif oksijen ’ (adsorbe edilmiş hidroksil radikalleri, •OH) veya kimyasal olarak absorblanmış (kemisorbed) ‘ aktif oksijen’ (oksit kafes yapısındaki oksijen MO_{x+1}) üretilerek doğrudan anot üzerinde meydana gelebilir [55]. Fiziksel olarak adsorblanmış aktif oksijen organik bileşiklerin tamamen oksidasyonunu sağlar, kimyasal olarak absorblanmış aktif oksijen ise seçici oksidasyon ürünlerinin oluşumunda yer alır.

Anodik oksidasyon, elektrokimya ile hidroksil radikali üretmenin doğrudan bir yolunu oluşturur. Bu teknik hiçbir kimyasal madde kullanmaz: hidroksil radikalleri yüksek O₂ oluşumu aşırı gerilim anotlarında suyun oksidasyonu ile oluşur [56-59].

Doğrudan oksidasyon yönteminde en önemli parametre anot materyalidir. Öncelikle Pt ve PbO₂ anotlar kullanılmıştır ve Marselli ve ark., tarafından organik kirleticilerin oksidasyonuna dair bir mekanizma önerildi [60].



Oluşan hidroksil radikali heterojendir, anot materyali (M) üzerine adsorbe haldedir ve organik kirletici ile reaksiyona girer.

Son zamanlarda, anot olarak bor – doplanmış elmas (BDD) film; yüksek oksijen üretimi aşırı gerilimine sahip olması, oldukça geniş elektrokimyasal çalışma aralığı ve elektrokimyasal dayanıklılığı nedeniyle oldukça yaygın kullanılmaktadır [58]. Bu yeni anot; Pt, PbO₂, katkılı SnO₂ ve IrO₂ gibi geleneksel anotlarından çok daha yüksek O₂ aşırı gerilimine sahiptir [61]. Bu nedenle de BDD anot daha büyük miktarda fiziksel olarak anot yüzeyinde adsorplanmış •OH radikali üretir ve organik kirleticilerin etkin şekilde de oksidasyonunu sağlar [62,63].

Dolaylı oksidasyon yönteminde kirleticiler, elektrokimyasal olarak üretilen ve elektrot ile kirletici arasında elektron transferi için aracı gibi davranan bazı redoks reaktifleri aracılığıyla yükseltgenir [64]. Oksidasyon aracısı metalik bir redoks çifti (Ag(II/I), Ce(IV/III), Co(III/II), Fe(III/II) ve Mn(III/II), veya güçlü oksidasyon kimyasalları örneğin aktif klor türleri, ozon, hidrojen peroksit, persülfat, perkarbonat ve perfosfat olabilir [64].

BDD üzerindeki •OH radikalının düşük adsorpsiyon kabiliyeti nedeniyle bu radikalın dimerleşmesi sonucu H₂O₂ oluşur. Bu anodun yüksek oksidasyon gücü sonucu sudan ozon üretimi gerçekleşebilir (E° =1,51 V/SHE). Zayıf bir oksidant olan persülfat S₂O₈²⁻ iyonu ise ortamda bulunan SO₄²⁻ ve HSO₄⁻ iyonlarının oksidasyonu sonucu oluşabilir [65,66].



Laboratuvar ve deneme çalışmaları başarılı olduğu halde, bu yöntemlerin endüstriyel kullanımları, elektrokimyasal yöntemlerin nispeten yüksek enerji tüketiminden dolayı hala sınırlıdır. Bununla birlikte, yeni elektrot materyallerinin gelişmesi sayesinde, diğer teknolojilerin üzerinden belirli uygulamalar için özel avantajlardan dolayı, gelecekte elektrokimyasal oksidasyon giderek artan bir şekilde kullanılabilir. Ayrıca, enerji tüketimi, yüksek derecede oksitleyici hidroksil radikallerinin anodik ve katodik üretimi kombinasyonuna dayalı olarak adlandırılan "ileri elektrokimyasal oksidasyon prosesleri" kullanılarak azaltılabilir [64].

Organik bileşiklerin anodik oksidasyonu için iki temel prensip vardır. Birincisi elektrotta üretilen hidroksil radikalleri sayesinde yüksek anodik potansiyelde su tahliye bölgesinde elektroliz yapmaktır. Elektrot olarak kullanılan materyalin niteliği, hem proses seçiciliğini hem de etkililiğini kuvvetli bir şekilde etkiler. Özellikle, düşük oksijen üretimi aşırı potansiyeli olan grafit, IrO_2 , RuO_2 ve Pt gibi anotlar sadece kısmi organik oksidasyona izin verirken, SnO_2 , PbO_2 ve BDD (bor doplanmış elmas) gibi yüksek oksijen üretimi aşırı gerilimi olan anotlar ise, organiklerin CO_2 'e tam oksidasyonunu destekler. Bu nedenle atık su arıtımı için, bunlar ideal elektrotlardır. Bunların arasında, BDD anotları, en yüksek giderme oranını ve kararlılığını gösterdiğinden endüstriyel ölçekli atık su arıtımı için umut vadeden anotlardır. [64].

İkinci prensip ise, bir kimyasal reaktif olarak yerinde bir redoks reaktantı üreten, indirekt elektroliz (oksidasyon) ile kirleticilerin oksitlenmesidir. İnorganik aracı, %15-20'den fazla organik bileşeni olan atık madde tahliyesi için kullanılan, metalik bir redoks çifti veya kimyasal bir reaktif olabilir (klor, ozon, peroksitler gibi). Endirekt elektrolizde kitle transfer sınırlaması sorunu en az seviyededir fakat bu ya metalik redoks çiftlerinin ayrılmasını gerektirir ya da ikinci bir kirlilik meydana getirir [64].

Dos Santos ve ark., Ponceau SS diazo boyasının asidik sülfat ortamında 2,5 L sulu çözeltisinin elektrokimyasal oksidasyonunu BDD /hava difüzyon veya Pt/ hava difüzyon elektrotlu foto reaktörde gerçekleştirmişler. Renk giderimi ve mineralizasyonun uygulanan yöntemlere göre başarılaması sıralaması: elektro üretilen H_2O_2 ile elektrokimyasal oksidasyon < elektro-Fenton < fotoelektro-Fenton olarak bildirmişler. İlk iki yöntemde BDD elektrot ile daha iyi sonuç elde edilirken son yöntemde BDD ve Pt ile benzer sonuçlar elde edilmiştir [67].

2.9.4. Elektro Persülfat ve Elektro/Fe²⁺/Persülfat Yöntemi

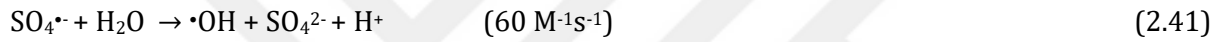
Sülfat radikali (SO₄^{•-}) hidroksil radikaline benzer şekilde güçlü bir oksalattır (E° = 2,6 V). Bu radikalin oluşumu persülfatın geçiş metali, ısı, baz, H₂O₂, UV, veya ultrases (US) kullanılarak bozunmasıyla elde edilir [68-70].



Elektro-persülfat yönteminde ise sülfat radikali persülfatın katodik indirgenmesi ile oluşur [71].



Oluşan sülfat radikali su veya baz ile reaksiyona girerek hidroksil radikallerini oluşturabilir.



Gözmen ve ark., Bazik Kırmızı 18 sulu çözeltisinin oksidasyonunda elektro-Fenton, elektro-Persülfat ve elektro/Fe²⁺/Persülfat yönteminin etkinliklerini incelemişler. Elektro persülfat yöntemi ile tam renk giderimi sağlanırken %75 TOK giderimi elde edilmiştir. 100 mg/L boya çözeltisinde maksimum mineralizasyon elektro/Fe²⁺/persülfat yöntemi ile elde edilmiş % 97 TOK giderimi için pH 5,7 de (herhangi ayarlama yapılmadan), 5 saat elektroliz süresinde, 10 mM persülfat ve 0,2 mM Fe²⁺ iyonu kullanılmıştır [72].

Da Costa Soares ve ark., boya yapısındaki farklı fonksiyonel grupların elektrokimyasal yöntemle renk giderme performansı üzerinde ki etkilerini incelemişler. Reaktif Turuncu 16, Reaktif Menekşe 4, Reaktif Kırmızı 228 ve Reaktif Siyah 5 tekstil azoboyaları, farklı fonksiyonel gruplarla aynı moleküler temel yapıya sahip olduklarından seçilmiştir. Sonuçlar, kirleticinin nükleofilikliğini azaltan fonksiyonel grupların, hidroksil radikalının elektrofilik saldırısını engellediğini göstermektedir. Ayrıca, molekülde ek bir kromofor azo bağının varlığı, azo boyalarının refrakter karakterini arttırmıştır. Daha büyük ve daha kararlı bir konjuge edilmiş pi sisteminin oluşumu, (OH)-O-merkez noktasının elektrofilik saldırısı için gerekli aktivasyon enerjisini artırarak, elektrokimyasal teknolojilerin atık renk giderimi üzerindeki performansını etkiler [73].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

- i. Doğru Akım Kaynağı (MCH DC Power Supply): Deneplerinde sabit akım kaynağı olarak kullanıldı.
- ii. Karbon keçe: Elektro - Fenton yönteminde katot olarak kullanıldı (60 cm²).
- iii. Paslanmaz çelik (304): Katot olarak kullanıldı (30 cm²).
- iv. Platin kafes: Elektro Fenton yönteminde Anot olarak kullanıldı (10 cm²).
- iv. Bor doplanmış Elmas (BDD): Anot olarak kullanıldı (30 cm²).
- v. Toplam Organik Karbon Analizörü (TOC cihazı, Shimadzu): Toplam Organik Karbon (TOK) ölçümleri için kullanıldı.
- vi. UV-Vis Spektrofotometre (Scimadzu): Boya çözeltisinin derişimi ölçüldü
- vii. pH metre: Boya Çözeltisinin pH'ını ölçmek için kullanıldı.
- viii. Manyetik karıştırıcı: Elektroliz deneylerinde kullanıldı.
- viii. 0,45 µm Şırınga filtre (Chromasil Xtra PA): Numuneler süzüldü.
- ix. Oksijen gazı: Elektro-Fenton deneylerinde kullanıldı.

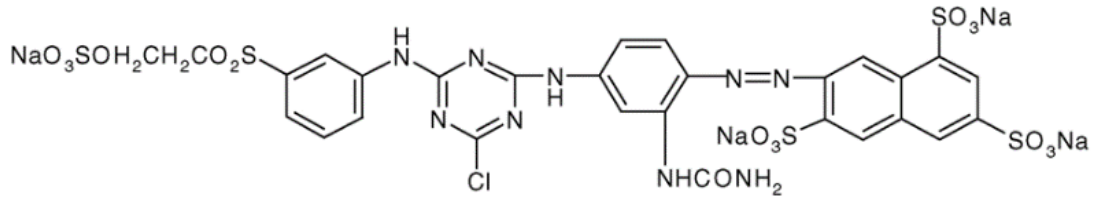
3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Yapılan çalışmada kullanılan kimyasalların listesi aşağıda verilmiştir.

- | | |
|--|-----------------------------------|
| i. Synozol Golden Yellow HF-4GR | (RY 145, EGSOY Tekstil) |
| ii. Sülfürik asit (H ₂ SO ₄) | (Merck) |
| iii. Sodyum persülfat (Na ₂ S ₂ O ₈) | (Merck) |
| iv. FeSO ₄ ·7H ₂ O | (Merck) |
| v. Na ₂ SO ₄ | (Merck) |
| vi. Ultra saf su | (Millipore Milli-Q Advantage A10) |

3.1.3. Boya Çözeltisi

Synazol Golden Yellow azoboyar maddesi Reaktif Sarı 145 olarak da isimlendirilir. Molekül formülü $C_{28}H_{20}ClN_9Na_4O_{16}S_5$ ve molekül kütlesi 1026,25 g/mol'dür ve EGSOY tekstil den temin edilmiştir. Deneylerde Synozol Golden Yellow Azo Boyar maddesinin 80 mg/L derişimde sulu çözeltileri kullanıldı. Boya yapısı Şekil 3.1 de verilmiştir.

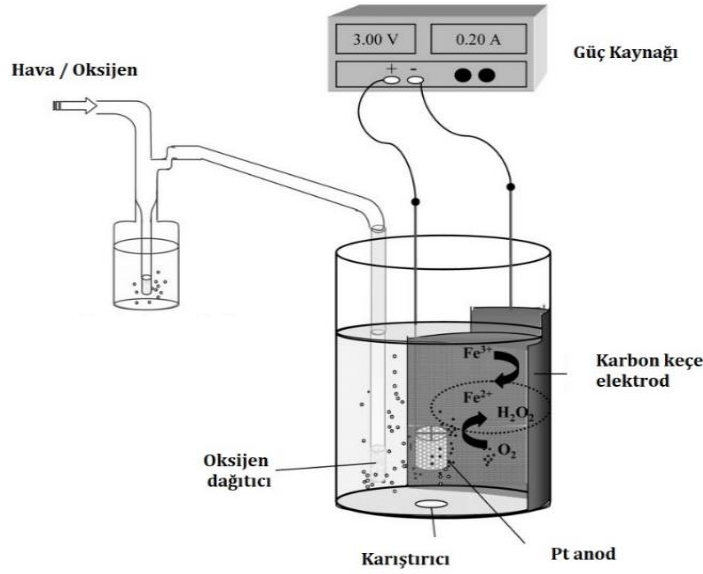


Şekil 3.1. Synozol Golden Yellow azo boyar maddesi (Reaktif Sarı 145)

3.2. Yöntem

3.2.1. Elektro-Fenton Yöntemi

Katot olarak üç boyutlu karbon keçe elektrot (15 cm x 5 cm x 1 cm) ve anot olarak 10 cm² platin kafes veya Bor Doplanmış Elmas (BDD) elektrot kullanıldı. Deneyler 250 mL cam hücre içerisinde 200 mL boyar madde çözeltisi kullanılarak gerçekleştirildi. Destek elektroliti olarak 50 mM Na₂SO₄ eklendi ve çözelti pH'sı 3,0 olacak şekilde 3,0 M H₂SO₄ çözeltisi eklendi. Demir iyonu kaynağı olarak FeSO₄·7H₂O tuzu kullanıldı. Anot elektrot hücre merkezine, karbon keçe katot elektrot ise hücre duvarlarına yerleştirildi. Elektrolize başlamadan önce çözelti 10 dakika boyunca oksijen gazı ile doyuruldu. Doğru akım kaynağı kullanılarak sabit akım değeri 100, 200 ve 300 mA değerine ayarlanarak elektroliz deneyleri başlatıldı. Elektroliz sırasında çeşitli zamanlarda örnekler alınarak derişim ve TOK değerleri ölçüldü.



Şekil 3.2. Elektro-Fenton çalışma hücresi.

3.2.2. Anodik Oksidasyon Yöntemi

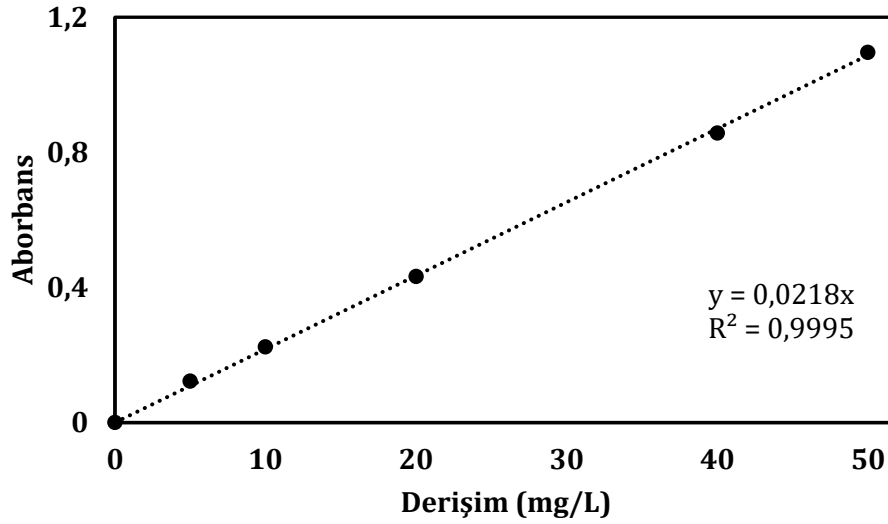
Deneylerde katot olarak paslanmaz çelik elektrot ve anot olarak BDD elektrot kullanıldı. 200 mL boyar madde çözeltisi 250 mL kapasiteli cam hücre içine ilave edildi. Bu yöntemde pH ayarlaması yapılmadı. Destek elektroliti olarak 50 mM Na_2SO_4 eklendi. BDD ve paslanmaz çelik elektrotlar aralarındaki mesafe 1,5 cm olacak şekilde elektroliz hücresinin içine karşılıklı yerleştirildi. Doğru akım kaynağı kullanılarak sabit akım uygulandı.

3.2.3 Elektro/ Fe^{2+} /Persülfat Yöntemi

Bu yöntemde ortama destek elektrolit eklemeyen farklı derişimlerde Sodyum persülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) ve Fe^{2+} tuzu ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ilave edildi. Elektroliz sırasında çeşitli zamanlarda örnekler alınarak TOK değerleri ölçüldü. Alınan numuneler 0,45 μm şırınga filtreden geçirildi.

3.2.4. Boya Çözeltisi Derişiminin Analizi

Elektrokimyasal uygulamalar sırasında çeşitli zamanlarda alınan örnekler UV-Vis spektrofotometre cihazı ile analiz edilerek derişimleri ölçüldü. Bu amaçla 100 mg/L stok boya çözeltisinden 5 standart çözelti hazırlandı ve boya çözeltisinin maksimum absorbands (λ_{mak}) yaptığı 415 nm'de absorbands değerleri okutularak kalibrasyon grafiğı oluşturuldu (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Derişim ölçümü için kalibrasyon eğrisi

3.2.5. Toplam Organik Karbon Analizi

Elektro-oksidasyon deneyleri sırasında alınan örnekler süzöldükten sonra toplam organik karbon (TOK) içerikleri TOK analizörü kullanılarak belirlendi. Bu cihazda analiz, organik karbon içeriğinin oksijen gazı kullanılarak platin katalizör üzerinde yakılan CO₂ gazına dönüştürülmesi ve IR dedektörde tayinine dayanır. Yüzde TOK giderimi aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır:

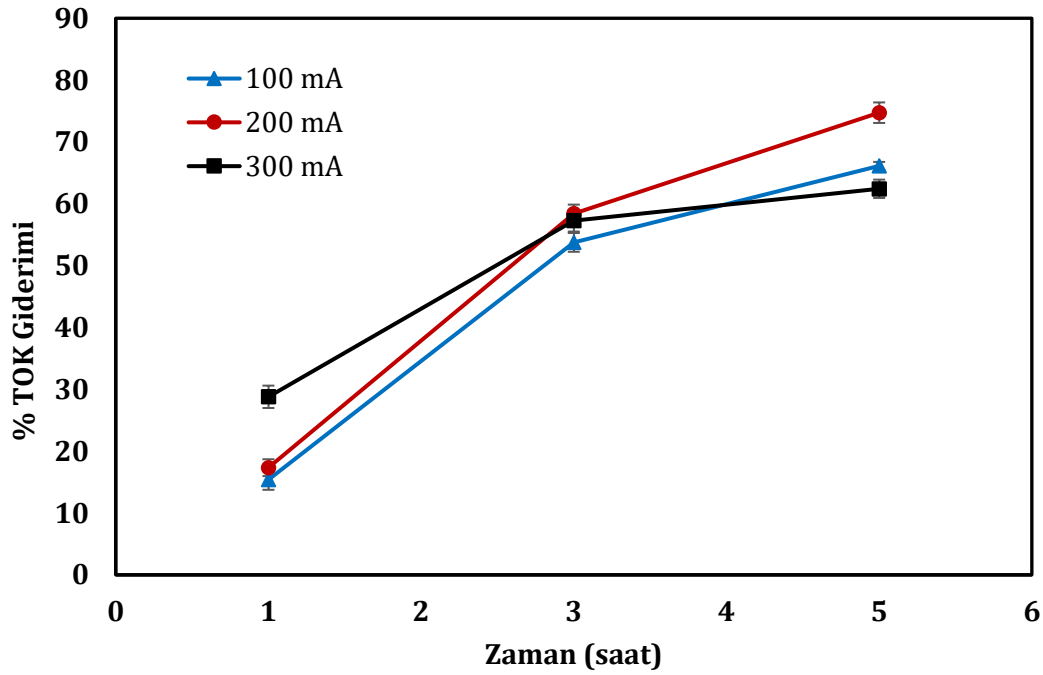
$$\% \text{ TOK Giderimi} = \frac{(TOK_0 - TOK_t)}{TOK_0} \times 100 \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte TOK₀ ve TOK_t, sırasıyla başlangıç ve t zamanındaki TOK miktarını ifade eder.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Elektro-Fenton Deneyleri

Elektro - Fenton deneylerinde katot olarak karbon keçe elektrot, anot olarak Pt kafes elektrot kullanıldı. Elektro - Fenton deneyleri 100, 200 ve 300 mA olacak şekilde üç farklı sabit akımda gerçekleştirildi. Elektroliz süresince 1, 3 ve 5. saatlerde örnekler alınarak TOK içerikleri analiz edildi. Şekil 4.1 ve Tablo 4.1 de Synazol Golden Yellow sentetik çözeltisinin akıma bağlı TOK giderimleri verilmiştir.



Şekil 4.1. Elektro-Fenton yönteminde uygulanan akım miktarının mineralizasyona etkisi ($\text{Na}_2\text{SO}_4 = 50 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3,0$, $V = 200 \text{ mL}$).

Tablo 4.1. Elektro-Fenton yönteminde akıma bağlı %TOK giderimleri.

| Zaman (saat) | % TOK Giderimi | | |
|--------------|----------------|--------------|--------------|
| | 100 mA | 200 mA | 300 mA |
| 1 | 15,39 ± 1,64 | 17,33 ± 1,36 | 28,79 ± 1,81 |
| 3 | 53,75 ± 1,52 | 58,42 ± 1,44 | 57,27 ± 1,76 |
| 5 | 66,12 ± 0,65 | 74,73 ± 1,66 | 62,42 ± 1,48 |

Uygulanan sabit akım miktarı 100 mA iken 3 ve 5 saatlik elektroliz işlemi sonucu sırasıyla % 54 ve % 66 TOK giderimi sağlanmıştır. Akımın 200 mA'e çıkarılması ile bu değerler % 58 ve % 75'e yükselmiştir. Ancak akımın 300 mA'e yükseltilmesi durumunda ilk bir saatte % 29 TOK giderimi ile diğer akımlardan daha yüksek giderim sağlanırken süre uzadıkça verimler 200 mA'e göre daha düşük elde edilmiştir. Uygulanan akım 300 mA iken 3 ve 5 saat sonra elde edilen % TOK giderimleri % 57 ve % 62'dir. Elektro- Fenton yönteminde sulu çözelti içerisinde çözünmüş oksijen gazı katodik indirgenmesi sonucu önce süperoksit anyon radikali sonra hidrojen peroksit üretimi gerçekleşir (Eş. 4.1). Daha önceki çalışmalar da akım miktarındaki artışın Elektro - Fenton veriminde düşüşe neden olduğunu göstermiştir [74]. Yüksek akımda elektrokimyasal H₂O₂ üretimi artmakta ancak Fenton tepkimesi dışındaki diğer tepkimeler ile oluşturulan H₂O₂ ve hidroksil radikalinin harcanması söz konusu olabilmektedir.



Yöntemin etkinliğindeki azalma bir elektrolitik hücrede rekabetçi elektrot reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır. Anotta oksijen (Eş. 4.2) ve katotta hidrojen oluşumu (Eş.4.3) daha yüksek bir akımda meydana gelir [74].



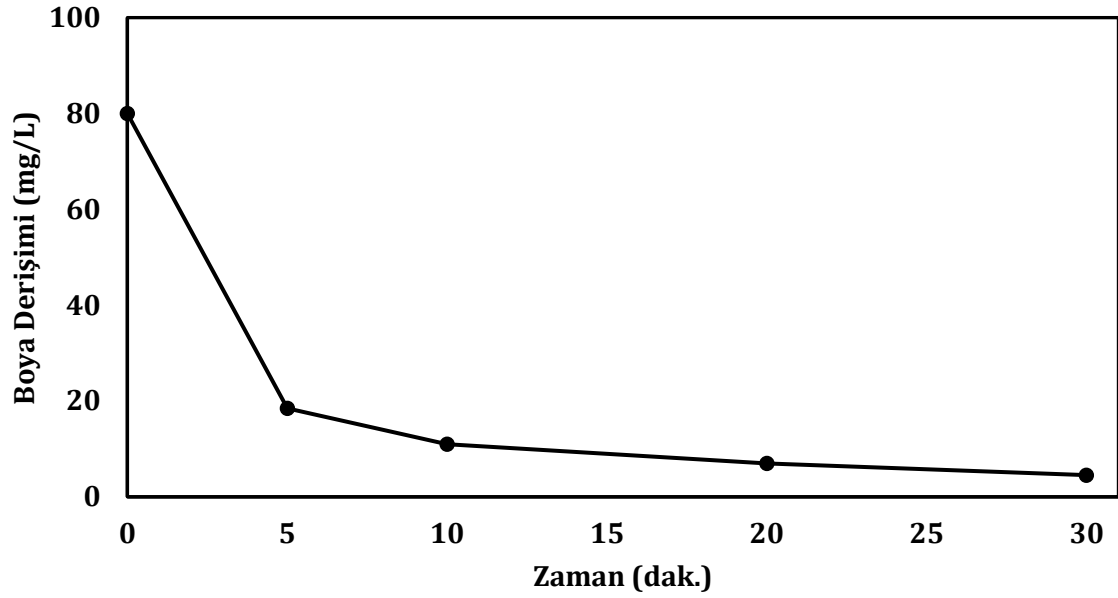
Bu tepkimelerin oluşumu Eş 4.4 gibi asıl tepkimelerin oluşumunu da engeller.



Elektro-Fenton yönteminde 200 mA sabit akımda Synazol Golden Yellow boya derişiminin zamanla azalması Şekil 4.2'de görülmektedir. Aynı zamanda renk giderimini de gösteren bu azalışa göre işlemin ilk 35 dakikasında % 100 renk giderimi sağlanmıştır.

Elektro - Fenton tepkimesi sonucu oluşan hidroksil radikalleri azoboyar madde yapısındaki elektronca zengin azo grubuna katılarak bu kromofor grubun bozulmasına ve boya çözeltisinin renksiz gözükmesine sebep olur.





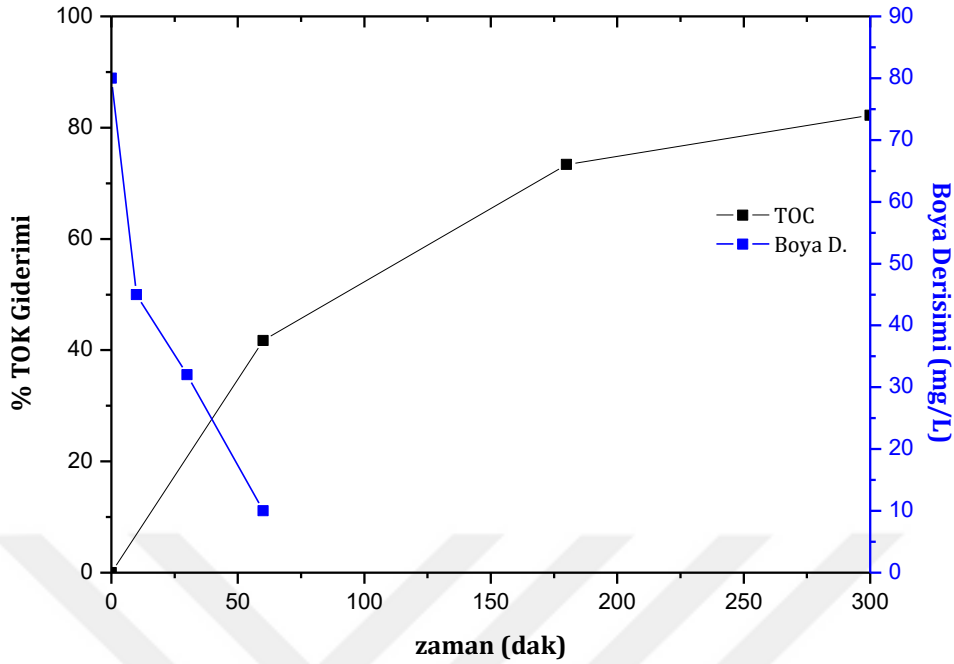
Şekil 4.2. Elektro-Fenton yöntemi ile renk giderimi ($\text{Na}_2\text{SO}_4 = 50 \text{ mM}$, $\text{pH}=3,0$, $I=200 \text{ mA}$, $V=200 \text{ mL}$).

4.2. Anodik Oksidasyon Deneyleri

Anodik oksidasyon yönteminde BDD anot ve paslanmaz çelik anot kullanıldı. Çözelti pH'sı ayarlanmadan sadece 50 mM derişimde olacak şekilde destek elektroliti Na_2SO_4 eklenmiştir. Anodik oksidasyon yöntemi ile zamana bağlı renk ve % TOK giderimi sonuçları Şekil 4.3 ve Tablo 4.2 de verilmiştir.

Tablo 4.2. Anodik oksidasyon yöntemi ile % TOK giderimi.

| Zaman (saat) | % TOK Giderimi | | |
|--------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--|
| | 100 mA/50 mM Na_2SO_4 | 200 mA/50 mM Na_2SO_4 | 100 mA/100 mM Na_2SO_4 |
| 1 | 41,70 ± 1,30 | 33,09 ± 1,95 | 39,88 ± 1,41 |
| 3 | 73,40 ± 1,70 | 65,82 ± 1,75 | 75,88 ± 1,13 |
| 5 | 82,24 ± 0,95 | 70,55 ± 0,89 | 81,64 ± 0,99 |



Şekil 4.3. Anodik oksidasyon yöntemi ile Synazol Golden Yellow çözeltisinin zamana bağlı renk giderimi ve mineralizasyonu ($\text{Na}_2\text{SO}_4= 50 \text{ mM}$, $\text{pH}=5,7$, $I= 100 \text{ mA}$, $V=200 \text{ mL}$).

Anodik oksidasyon yöntemi 100 mA sabit akımda uygulandığında, Synazol Golden Yellow çözeltisinin 1, 3 ve 5 saat işlem sonrasında TOK içeriğinin % 42, 73 ve 82 azaldığı görülmektedir. Kullanılan BDD anot sahip olduğu özellikler nedeniyle yüzeyine adsorplanmış hidroksil radikalleri üretmenin yanı sıra ortamda bulunan türlere bağlı olarak çeşitli oksidant yapıların da oluşumunu sağlamaktadır.

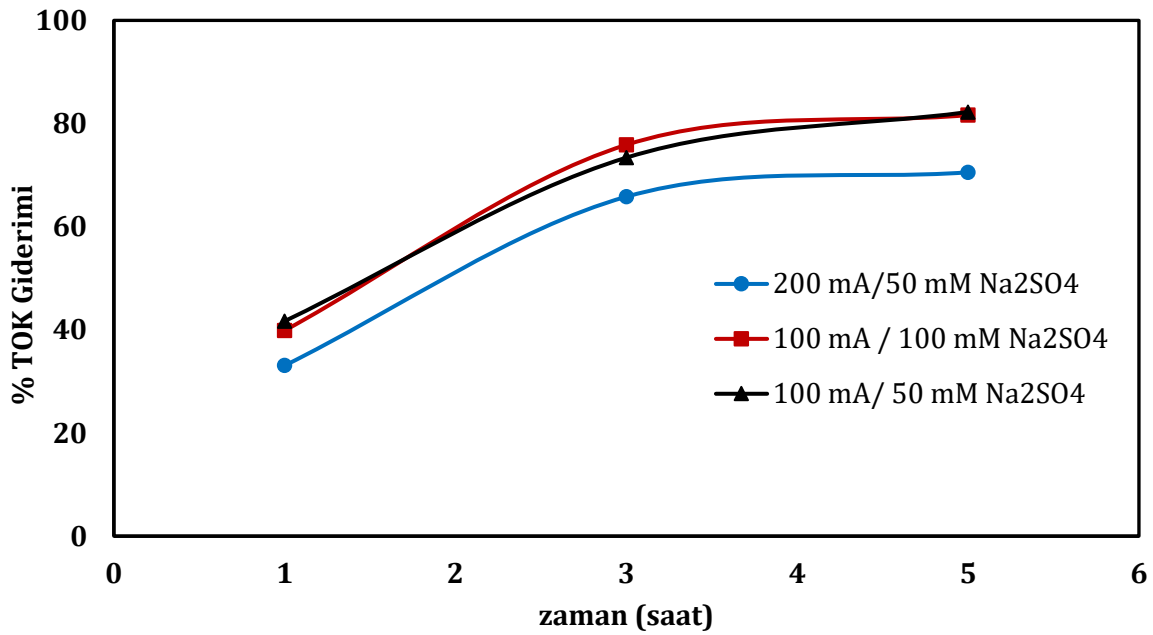


Destek elektrolit olarak kullanılan sodyum sülfat nedeniyle persülfat oluşumu Eş.4.9'da görüldüğü gibi mümkündür.

Ancak renk giderimi elektro-Fenton yöntemine göre daha yavaş gerçekleşmiştir. Boya çözeltisinin renginin tamamen giderilmesi için 1 saat elektroliz süresi gerekmektedir. Bunun nedeni elektro-Fenton deneylerinde hidroksil radikallerinin sulu çözelti ortamında oluşmasına

karşılık anodik oksidasyonda bu radikallerin anot yüzeyine adsorbe olmuş şekilde üretilmesi olabilir.

Şekil 4.4'de farklı akım ve Na_2SO_4 değerleri uygulandığında Synazol Golden Yellow çözeltisinin % TOK giderimi görülmektedir. Sodyum sülfat destek elektrolit miktarı 50 mM tutulduğunda akımın 100 mA'den 200 mA'e çıkarılması mineralizasyon üzerinde olumsuz etki yaratmıştır. Akım 100 mA de iken kullanılan Na_2SO_4 miktarı iki katına çıkarıldığında ise %TOK gideriminde anlamlı bir değişim görülmemiştir.



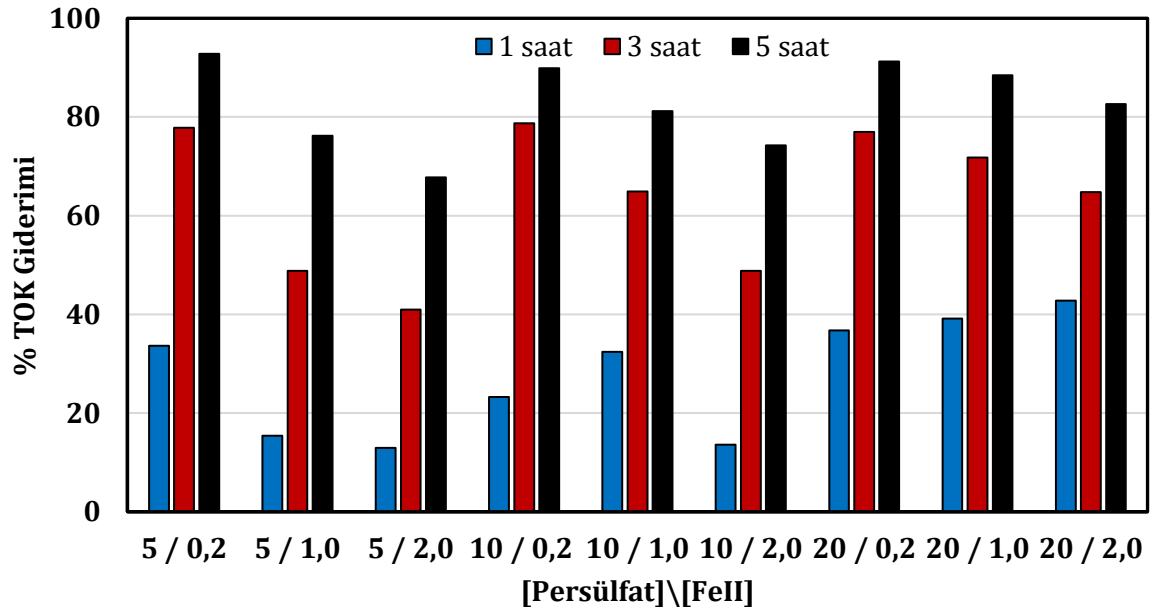
Şekil 4.4. Anodik oksidasyon yönteminde akım ve Na_2SO_4 miktarının mineralizasyona etkisi.

4.3. Elektro/ Fe^{2+} /Persülfat Deneyleri

Elektro-Persülfat yönteminde BDD anot ve paslanmaz çelik katot kullanılmıştır. Boya çözeltisine farklı derişimlerde persülfat (PS) ve Fe^{2+} tuzu eklenerek % TOK giderimleri incelenmiştir (Tablo 4.3). Persülfat ve Fe^{2+} iyonu derişiminin mineralizasyona etkisi Şekil 4.5 de verilmiştir.

Tablo 4.3. Elektro-Persülfat yöntemi ile % TOK giderimi.

| Zaman (saat) | % TOK Giderimi | | | | | | | | |
|-----------------|---------------------------------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | [Persülfat]\[Fe ²⁺] | | | | | | | | |
| | 5/0,2 | 5/1,0 | 5/2,0 | 10/0,2 | 10/1,0 | 10/2,0 | 20/0,2 | 20/1,0 | 20/2,0 |
| 1 | 33,64 | 15,39 | 12,97 | 23,27 | 32,42 | 13,58 | 36,73 | 39,15 | 42,79 |
| 3 | 77,82 | 48,85 | 40,97 | 78,73 | 64,91 | 48,85 | 76,97 | 71,76 | 64,79 |
| 5 | 92,79 | 76,18 | 67,76 | 89,88 | 81,21 | 74,24 | 91,21 | 88,42 | 82,61 |

**Şekil 4.5.** Persülfat ve Fe²⁺ iyon derişiminin mineralizasyona etkisi (I=100 mA)

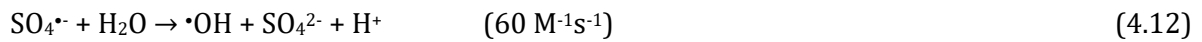
Elektro/Fe²⁺/persülfat yönteminde, persülfatın sülfat radikali oluşturması hem metal iyonu katalizli hem de elektro indirgenme ile sağlanabilir.



Şekil 4.5 incelendiğinde, 5 saatlik işlem sonrası en yüksek mineralizasyon persülfat ve Fe²⁺ iyon derişiminin en düşük olduğu ve molar oranlarının 5/0,2 olması durumunda % 93 olarak elde edilmiştir. Persülfat derişimi sabit kalırken Fe²⁺ iyon derişimdeki artış mineralizasyonda azalma ile sonuçlanmıştır. Demir II iyon derişimi 0,2 mM iken persülfat derişiminin 5 mM'dan 10 ve 20 mM'a arttırılması sonucu % TOK giderimi %90 ve %91 olarak bulunmuştur. Bu değerler arasında anlamlı bir farkın olmaması nedeniyle artan persülfat derişiminin mineralizasyon üzerinde önemli bir etki göstermediği söylenebilir.

Demir II iyon derişimi 1,0 mM olduğunda ise persülfat derişimindeki artış mineralizasyonda artışa neden olmuştur. Örneğin 5 saat sonra persülfat derişimi 5, 10 ve 20 mM olduğunda elde edilen % TOK giderimi sırasıyla % 76, % 81 ve % 86 olarak gözlenmiştir.

Demir iyonu ilave etmeden sadece 5 mM persülfatın kullanıldığı elektro-persülfat deneyinde ise 1, 3 ve 5 saat sonra elde edilen % TOK giderimleri sırasıyla % 25, % 48 ve %62 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar persülfatın tek başına katodik indirgenmesinin yeterli olmadığı ortamda Fe²⁺ iyonlarının bulunması sonucu metal katalizli de indirgenmesini göstermektedir. Eşitlik 4.4 de görüldüğü gibi Fe²⁺ iyonu Fe³⁺ iyonuna dönüşmekte ancak katotta tekrar indirgenerek sülfat radikali oluşumuna katkıda bulunmaktadır. Eşitlik 4.11 de oluşan sülfat radikalleri yine Eş. 4.9 daki gibi persülfata dönüşerek radikal oluşumunu sürdürmektedir. Oluşan sülfat radikalleri ve sülfat radikallerinden Eş. 4.12 ve 4.13'de görüldüğü gibi oluşan hidroksil radikalleri [75-77] boya molekülüne saldırarak renk giderimi ve mineralizasyonunu sağlamaktadır.



5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Atık su içerisinde bulunan önemli bir kirletici grubu boyar maddelerdir. Boyar maddeler özellikle tekstil ürünlerinin boyanmasında kullanılır ve boyanacak iplik türüne bağlı olarak farklılıklar gösterir. Doğal olarak bitki ve canlıdan üretilen boyar maddelerin yetersiz renk skalası ve bazen dayanıksız olmaları nedeniyle sentetik boya üretimi söz konusudur. Sentetik olarak üretilen boyaların birçoğu azo grubu içermektedir. Azoboyar maddelerin renk giderimi azo (N=N) kromofor grubunun bozundurulması ile mümkündür ancak tam mineralizasyonun sağlanamadığı koşullarda oluşan ara ürünler canlı vücutlarında da tepkimeye girerek daha toksik özelliklere sahip olabilmektedir. Bu çalışmada sülfat ve hidroksil radikali üretimine dayalı elektro ileri oksidasyon yöntemlerinin Reaktif 145 olarak da isimlendirilen Synazol Golden Yellow tekstil boyar maddesinin 80 mg/L derişimde hazırlanan sentetik çözeltisinin renk ve mineralizasyonunda etkinlikleri ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

Bu kapsamda:

- Synazol Golden Yellow boya çözeltisinin elektro-Fenton, anodik oksidasyon, elektro-persülfat ve elektro/Fe²⁺/persülfat elektro ileri oksidasyon yöntemleri ile bozunma ve mineralizasyonları incelenmiştir.
- Katot olarak karbon keçe, anot olarak Pt kafes kullanıldığı elektro-Fenton deneylerinde çözelti pH'sı 3,0'e ayarlandıktan sonra ortama 0,2 mM Fe²⁺ tuzu ilave edilmiş ve 100, 200, 300 mA sabit akımda oksidasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Uygulanan akım 100 mA'den 200 mA'e çıkarıldığında mineralizasyon verimi artarken 300 mA'e yükseltince mineralizasyon veriminde azalma görülmüştür. Yüksek akımın istenmeyen yan tepkimelerin oluşumunu arttırarak H₂O₂ tüketimine ve hidroksil radikali oluşumunda düşüşe neden olduğu görülmüştür. Uygulan akım miktarı 100 mA iken 3 ve 5 saatlik işlem sonrası % 58 ve % 75 TOK giderimi sağlanmıştır.
- Anodik oksidasyon yönteminde çözelti pH'sı ayarlanmadan ortama sadece iletkenliği sağlamak amacıyla 50 mM Na₂SO₄ ilave edilmiştir. Kullanılan BDD anot özelliğine bağlı olarak anot yüzeyinde oluşan hidroksil radikalleri ve ortamda bulunan sülfat iyonunundan anodik oksidasyonla üretilmiş persülfat oluşumuna bağlı boyanın mineralizasyonu gerçekleştirilmiştir. Akımın 100 mA'den 200 mA'e yükseltilmesi ile mineralizasyon etkinliğinin artmadığı, akım değeri 100 mA iken Na₂SO₄ miktarının iki katına çıkması sonucu mineralizasyon veriminin yine değişmediği görülmüştür. 100 mA akım uygulandığında ve 50 mM Na₂SO₄ varken 3 ve 5 saat sonra % TOK giderimi sırasıyla % 73 ve %82 olarak elde edilmiştir.
- Elektro/Fe²⁺/persülfat yönteminde BDD anot ve paslanmaz çelik katot kullanıldı. Bu yöntemde farklı derişimde persülfat ve Fe²⁺ iyon derişimi kullanılarak mineralizasyona

etkisi incelenmiştir. En yüksek % TOK giderimi 5 mM persülfat ve 0,2 mM Fe²⁺ iyonu kullanıldığında gözlemlendi, 3 ve 5 saat işlem sonrası sırasıyla % 78 ve %93 mineralizasyon sağlanmıştır.

- Elektro-persülfat yönteminde çözeltiye pH ayarlaması yapmadan 5 mM persülfat ilave edildi. Ancak bu derişimde persülfatın yeterli başarı sağlayamadığı gözlemlendi ve 5 saat sonra % 62 TOK giderimi sağlanabilmiştir.
- Uygulanan elektro ileri oksidasyon yöntemlerinin başarı sıralaması: elektro/Fe²⁺/persülfat (%93) > anodik oksidasyon (%82) > elektro-Fenton (%75) > elektro-persülfat (%62) şeklindedir.
- Elektro-Fenton yönteminde daha az kimyasal kullanılırken pH 3,0'e ayarlanmak zorundadır. Anodik oksidasyonda ise pH ayarlamasına gerek yoktur. Elektro/Fe²⁺/persülfat yöntemi ile en etkili mineralizasyon sağlamış olup, pH ayarlaması gerektirmemiş etkili bir yöntemdir.

6. KAYNAKLAR

- [1]. Al Hamedi, F.H., Rauf, M.A., Salman, Ashraf, S. (2009). Degradation studies of Rhodamine B in the presence of UV/H₂O₂, *Desalination*. 239,159-166.
- [2]. Gupta, V.K., Suhas, A. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal A-review. *J. Environ. Manage*, 90,2313-2342.
- [3]. Klavarioti, M., Mantzavinos, D., Kassinos, D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes *Environment International* 35,402-417
- [4]. Fenton, H.J.H., (1894), "Oxidation of tartaric acid in presence of iron," *J. Chem. Soc.*, 65, 899-910.
- [5]. Koçak, C. (2011). *Bacillus Subtilis* İle Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Renk Giderim Kinetiğinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [6]. Yüce, M.(2007). Arıtımı Yapılmamış Atıksulardan İzole Edilen Mikroorganizmalarla Reaktif Black B ve Krom (VI) giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Biyoteknoloji Enstitüsü, Ankara.
- [7]. Welham, A.(2000). The Theory of Dyeing, *Soc. Dyers and Colourists*. 116, 1, 140-143.
- [8]. Tanyıldızı, A. (2016). Tekstil Boyar Maddelerinin Fotokatalitik Degradasyon İle Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [9]. Arıcı, Y. (2000). Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boyar Maddelerden Kaynaklanan Rengin Fenton Prosesi ile Giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [10]. Kapdan, I., Kargı, F. (1998). Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım ile Giderimi. *Turkish J. Engineer. Environmental Sci*, 24, (2), 161-169.
- [11]. Nıgam, P., Armour, G., Banat, I.M., Singh, D., Marchant, R. (2000). Physical Removal Of Textile Dyes And Solid State Fermentation Of Dye adsorbed.Agricultural Residues. *Bioresour. Technol.* 72, (1), 219-226.
- [12]. Mckay, G. (1979). Waste Colour Removal From Textile Effluents. *Am. Dyes. Rep.* 68, (1), 29-36.
- [13]. Banat, I., Nıgam, P., Singh, D., Marchant, R. (1996). Microbial Decolorization Of Textile Dye-Containing Effluents: A Review. *Biosource Technology*, 58, (1), 217-227.
- [14]. Brown, M.A., Devito, S.C. (1993). Predicting Azo Dye Toxicity. *Critical Reviews in Environ. Sci. and Technol.* 1993, 23, (2), 249-324.
- [15]. Hecker, J. C. (1994). Anodizing Aluminium, PFD Directory, New York, 284-293.
- [16]. Lin, S.H., Peng, C.F.(1994). Treatment of Textile Wastewater by Electrochemical Method. *Water Research*, 28, (2) 277-282.
- [17]. Pandey, A., Singh, P., Lyengar, L. (2007). Bacterial Decolorization and Degradation of Azo Dyes. *Int. Biodeterioration and Biodegradation*, 59, (1), 73-84,
- [18]. Işık, M., Sponza, D.T. (2005). Substrate Removal Kinetics in an Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor Decolorising Simulated Textile Wastewater, *Process Biochemistry*, 40, (21), 1189-1198.
- [19]. IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control). (2003). Reference Document on Best Available Techniques in Textile Industry, July.
- [20]. Gür, B.N. (2008). Tekstil endüstrisi atıksularının elektrokoagülasyonla arıtılabilirliği. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [21]. Başer, İ., İnancı, Y. (1990). Boyarmadde Kimyası. İstanbul Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi, İstanbul, p.25.
- [22]. Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nıgam, P. (2001). Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative, *Bioresource Technology*, 77, 247-255.
- [23]. Çiçek, F., Özer, D., Özer, A., Özer, A. (2007). Low cost removal of reactive dyes using wheat bran. *J Hazard. Mater.*, 146, 408-416.
- [24]. Machenbach, I., Membrane Technology for Dyehouse Effluent Treatment. *Membrane Technol.* 1998, 96, 7-11.

- [25]. Yüce, M. (2007). Arıtımı yapılmamış atıksulardan izole edilen mikroorganizmalarla Reaktif Blak B ve krom (IV) giderimi. Ankara Üniversitesi Temel Biyoteknoloji Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi.
- [26]. Kocaer, F.O., Alkan, U. (2002). Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri. U.Ü. Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 7, (1) 47-55.
- [27]. Forgacs E., Cserhati T., Oros G. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review, *Environ. Int.* 30, 953.
- [28]. Akbal F., Balkaya N. (2002). Toksik Organik Kirleticilerin Gideriminde İleri Oksidasyon Teknolojileri. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kurupelit-Samsun.
- [29]. Hancock F.,(1999). Catalytic strategies for industrial water reuse, *Catalysis Today*,33, 3-9.
- [30]. Fındık, S., Gündüz, G. (2007). Sonolytic degradation of acetic acid in aqueous solutions. *Ultrason. Sonochem.*, 14, 157-162.
- [31]. Ince N.H., Tezcanlı G. (2001). Reactive dyestuff degradation by combined sonolysis and ozonation. *Dyes and Pigments*, 49, 145.
- [32]. Özdemir C., Öden M. K., Şahinkaya S., Kalipçi, E. (2011). Color removal from synthetic textile wastewater by sono-Fenton process. *Clean-Soil Air Water* 39, 60-67.
- [33]. Swaminathan, K., Sandhya, S., Sophia, AC., Pachhade, K., Subrahmanyam, YV. (2003). Decolorization of H-acid and other dyes using ferrous-hydrogen peroxide system. *Chemosphere*, 50, 619-625.
- [34]. Ramirez J.H., Costa, C.A., Maderia, L.M (2005). Experimental design to optimize the degradation of the synthetic dye Orange II using Fenton's reagent. *Catalysis Today*. 107, 108, 68-76.
- [35]. Kang, Y.W., Hwang, K. (2000). Effect of reaction conditions on the oxidation efficiency in the fenton process. *Water Research*. 10, 2786-2790.
- [36]. Kurbus, T., Marechal, A., Brudnjak, D. (2003). Comparison of H₂O₂/UV, H₂O₂/O₃ and H₂O₂/Fe³⁺ processes for decolorisation of vinylsulphone reactive dyes. *Dyes and Pigment*, 58, 245-252.
- [37]. Szpyrkowicz, L., Juzzolino, C., Kaul, S.N. (2001). A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent. *Water Research*, 35, 2129-2136.
- [38]. Pignatello, J.J. (1992). Dark and photoassisted iron (3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.* 26, 944-951.
- [39]. Gökkuş, Ö. (2006). Dispers boyarmadde içeren tekstil endüstrisi atıksularından renk giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- [40]. Aydın, A.F., Sarıkaya, H.Z. (2002). Biyolojik proseslerle arıtılmış afyon alkaloidleri endüstrisi atıksularının Fenton oksidasyonu ile ileri arıtımı, *İTÜ Dergisi*,1,1.
- [41]. Mollah M.Y.A., Schennach R., Parga J.R. (2001). Electrocoagulation (EC). *Science And Application*, J Hazard. Mater, B84, 29-41,
- [42]. Do, J.S., Chen, M.L. (1994). Decolourisations of Dye-Containing Solutions by Electrocoagulation. *J. App. Electrochem*, 24, (1), 785-790.
- [43]. Yavuz Y., Shahbazi R. (2012). Anodic Oxidation Of Reactive Black 5 Dye Using Boron Doped Diamond Anodes In A Bipolar Trickle Tower Reactor. *Sep.Purification Technol.* 85, 130-136.
- [44]. Şengil A., Özacar M. (2009). The Decolorization Of C.I. Reactive Black 5 In Aqueous Solution By Electrocoagulation Using Sacrificial Iron Electrodes. *J Hazard Mater*, 161, 1369-1376
- [45]. Pouet, M.F., Grasmick, A. (1995). Urban Wastewater Treatment by Electrocoagulation and Flotation. *Water Sci. Technol*, 31,(22), 275-283.
- [46]. Demirtaş, E. (2011). Kağıt Endüstrisi Atıksularının Elektro-Fenton Prosesi İle Arıtılması. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [47]. Oturan, M.A., Pinson, J., Deprez, D., Terlain, B. (1992). Polyhydroxylation of salicylic acid by electrochemically generated hydroxyl radicals, *New J. Chem.*16, (1), 705-710.
- [48]. Mollah M.Y.A., Schennach R., Parga J.R. (2001). Electrocoagulation (EC). *Science And Application*", J Hazard. Mater, B84, 29-41,

- [49]. Dias, I.N. Souza, B.S., Pereira, J.H.O.S., Moreira, F.C., Dezotti, M., Boaventura, R.A.R., Vilar, V.J.P. (2014). Enhancement of the photo-Fenton reaction at near neutral pH through the use of ferrioxalate complexes. A case study on trimethoprim and sulfamethoxazole antibiotics removal from aqueous solutions. *Chem. Engineer. J.*, 247, 302–313.
- [50]. Zhang, H., Choi, H.J., Huang, C.P. (2005). Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. *J Hazard. Mater.* B125, 166- 174.
- [51]. Rivas, F.J., Beltran, F.J., Gimeno, O., Frades, J. (2001). Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. *J Agricul. Food Chem.* 4, 1873-1880.
- [52]. Lin, S.H., Lo, C.C. (1997). Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Research.* 2050-2056.
- [53]. Gönder, Z.B. (2004). Fenton prosesi ve iyon değişimi kombinasyonu ile renkli atıksuların arıtımı. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [54]. Vasudevan, S., Oturan, M.A. (2014). Electrochemistry: as cause and cure in water pollution— an overview. *Environ Chem Lett* 12, 97–108.
- [55]. Comninellis, C. (1994). Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochim Acta* 39, 1857–1862.
- [56]. Pera-Titus, M., Garcí'a-Molina, V., Baños, M.A., Gime'nez, J., Esplugas, S. (2004). Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Appl Catal B Environ* 47, 219–256.
- [57]. Martí'nez-Huitle, CA., Brillas, E. (2008). Electrochemical alternatives for drinking water disinfection. *Angew Chem Int Ed* 47, 1998–2005.
- [58]. Brillas, E., Martínez-Huitle, CA (eds). (2011). Synthetic diamond films: preparation, electrochemistry, characterization, and applications. Wiley, New Jersey.
- [59]. Oturan, N., Brillas, E., Oturan, M.A. (2012). Unprecedented total mineralization of atrazine and cyanuric acid by anodic oxidation and electro-Fenton with a boron-doped diamond anode. *Environ Chem Lett* 10, 165–170.
- [60]. Marselli, B., Garcia-Gomez, J., Michaud, P.A., Rodrigo, M.A., Comninellis, Ch. (2003). Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron doped diamond electrodes. *J Electrochem Soc* 150, D79–D83.
- [61]. Canizares, P., Saez, C., Lobato, J., Rodrigo, M.A. (2004). Electrochemical treatment of 2,4-dinitrophenol aqueous wastes using borondoped diamond anodes. *Electrochim Acta* 49, 4641–4650
- [62]. Canizares, P., Paz, R., Saez, C., Rodrigo, M.A. (2008). Electrochemical oxidation of alcohols and carboxylic acids with diamond anodes a comparison with other advanced oxidation processes. *Electrochim Acta* 53, 2144–2153
- [63]. Özcan, A., Şahin, Y., Koparal, A.S., Oturan, M.A. (2008). Protham mineralization in aqueous medium by anodic oxidation using boron-doped diamond anode: influence of experimental parameters on degradation kinetics and mineralization efficiency. *Water Res* 42, 2889–2898.
- [64]. Panizza, M., Cerisola, G. (2009). Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chem Rev* 109, 6541–6569
- [65]. Panizza, M., Michaud, P. A., Cerisola, G. (2001). Comninellis, Ch. *J. Electroanal. Chem.* 507, 206.
- [66]. Weiss, E., Groenen-Serrano, K., Savall, A. J. (2008). *Appl. Electrochem.* 38, 329.
- [67]. Dos Santos, A.J., Martínez-Huitle, C.A., Sires, I., Brillas, E. (2018). Use of Pt and Boron-Doped diamond anodes in the electrochemical advanced oxidation of Ponceau SS diazo dye in acidic sulfate medium. *Chemelectrochem*, 5, 685-693.
- [68]. Tsitonaki, A., Petri, B., Crimi, M., Mosbaek, H., Siegrist, R. L., Bjerg, P. L (2010). In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate. A review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 40,55-91.
- [69]. Anipsitakis, G.P., Dionysiou, D.D. (2004). Transition metal/UV-based advanced oxidation Technologies for water decontamination. *Appl. Catal., B: Environ.* 54, 155-163.
- [70]. Crimi M. L., Taylor J. (2007). Experimental evaluation of catalyzed hydrogen peroxide and sodium persulfate for destruction of BTEX contaminants. *Soil Sediment Contam.* 16 , 29-45.

- [71]. Wu, J., Zhang, H., Qiu, J. (2012). Degradation of acide orange 7 in aqueous solution by a novel electro/Fe²⁺/peroxydisulfate process. *J Hazard. Mater*, 215-216, 138-145.
- [72]. Gözmen, B., Sönmez, Ö., Sözütek, A. (2018). Comparative mineralization of Basic Red 18 with electrochemical advanced oxidation processes. *J Serb. Chem. Society* 83, 93-105.
- [73]. Da Costa Soares, I.C., da Silva D.R., do Nascimento, J.H.O., Garcia-Segura, S., Martinez-Huitle, C.A. (2017). Functional group influences on the reactive azo dye decolorization performance by electrochemical oxidation and electro-Fenton Technologies. *Environ. Sci. Pollution Research*, 24, 24167-24176.
- [74]. Nidheesh, P.V., Gandhimathi, R. (2012). Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. *Desalination*, 299, 1-15.
- [75]. Peyton G. R. (1993). The free-radical chemistry of persulfate-based total organic carbon analyzers. *Marine Chem.* 41, 91-103.
- [76]. Deng Y., Ezyske C.M. (2011). Sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for simultaneous removal of refractory organic contaminants and ammonia in landfill leachate. *Water. Res.* 45, 6189-6194.
- [77]. Liang C., Wang Z.S., Bruell C.J. (2007). Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures. *Chemosphere* 66, 106-113.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Kübra ÇINAR

Doğum Tarihi : 17.06.1986

E-mail : kubracinar.kbr@gmail.com

Öğrenim Durumu :

| Derece | Bölüm/Program | Üniversite | Yıl |
|---------------|---------------|---------------------|-----------|
| Lisans | Kimya | Fırat Üniversitesi | 2005-2009 |
| Yüksek Lisans | Kimya | Mersin Üniversitesi | 2010- |

Görevler :

| Görev Ünvanı | Görev Yeri | Yıl |
|--------------|----------------------------|-------|
| Polis Memuru | İstanbul Emniyet Müdürlüğü | 2011- |

ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

-