

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Azize SÖZÜTEK

**SULU ORTAMDA BULUNAN AZO BOYAR MADDELERİN, OZONLAMA,
UV-H₂O₂, FENTON İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİ İLE
UZAKLAŞTIRILMASI VE KİNETİK PARAMETRELERİNİN
BELİRLENMESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2013

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SULU ORTAMDA BULUNAN AZO BOYAR MADDELERİN, OZONLAMA,
UV-H₂O₂, FENTON İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİ İLE
UZAKLAŞTIRILMASI VE KİNETİK PARAMETRELERİNİN
BELİRLENMESİ**

Azize SÖZÜTEK

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez/...../..... Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği
/Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Oktay ERBATUR
DANIŞMAN

.....
Prof. Dr. Sultan GİRAY
ÜYE

.....
Doç. Dr. Belgin GÖZMEN
ÜYE

.....
Doç. Dr. Osman GÜLNAZ
ÜYE

.....
Doç. Dr. Emel YILDIZ
ÜYE

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

**Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü**

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların
kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanundaki hükümlere
tabidir.

ÖZ

DOKTORA TEZİ

SULU ORTAMDA BULUNAN AZO BOYAR MADDELERİN, OZONLAMA, UV-H₂O₂, FENTON İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİ İLE UZAKLAŞTIRILMASI VE KİNETİK PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ

Azize SÖZÜTEK

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Oktay ERBATUR
2. Danışman : Öğr. Gör. Dr. Erdal KUŞVURAN
Yıl: 2013, Sayfa:143
Jüri : Prof. Dr. Oktay ERBATUR
: Prof. Dr. Sultan GİRAY
: Doç. Dr. Belgin GÖZMEN
: Doç. Dr. Osman GÜLNAZ
: Doç. Dr. Emel YILDIZ

Bu çalışmada sırası ile üç, dört ve beş aromatik halkaya sahip AO-II, AB-I ve RR198 boyarmaddelerinin UV-H₂O₂, Ozon ve Fenton ileri oksidasyon yöntemleri ile sulu ortamlardan uzaklaştırılması incelenmiştir. UV-H₂O₂ ve Ozon yöntemlerinde boyaların en etkin parçalandığı pH'lar araştırılmıştır. Buna göre, UV-H₂O₂ sisteminde AO-II için pH 3,0, AB-I için pH 7,0 ve RR198 için pH 10,0 optimum pH olarak belirlenmiştir. UV-H₂O₂ ve Fenton yöntemlerinde optimum dozdaki H₂O₂ sisteme, başlangıçta birden ve akış hızı 0,5-1,0-2,0 mL dk⁻¹ olarak dört farklı hızda eklenmiştir. Optimum [Fe⁺²]/[H₂O₂] (mM/mM) oranı Fenton sistemi için 0,25 ve UV-H₂O₂ sistemi için [H₂O₂]/[Boya] =25 olarak hesaplanmıştır. Uygulanan üç sistemde de bozunma hızı, AO-II>AB-I>RR198 şeklinde en küçük molekülden en büyük moleküle doğru azalmıştır. AO-II, AB-I ve RR198 boyalarının bu üç yöntemle oksidasyonu, pseudo 1. derece kinetik modeline uygulanarak hız sabitleri hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ozon, Fenton, Uv-H₂O₂ , İleri oksidasyon yöntemleri, Reaktif Boyalar.

ABSTRACT

PhD. THESIS

REMOVAL OF AZO DYES FROM AQUEOUS SOLUTION BY ADVANCED OXIDATION OF, OZONE, UV-H₂O₂ FENTON AND DETERMINATION OF KINETIC PARAMETERS

Azize SÖZÜTEK

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Supervisor : Prof. Dr. Oktay ERBATUR
Co-Supervisor : Dr. Erdal KUŞVURAN
Year: 2013, Pages:143
Jury : Prof. Dr. Oktay ERBATUR
: Prof. Dr. Sultan GİRAY
: Assoc. Prof. Dr. Belgin GÖZMEN
: Assoc. Prof. Dr. Osman GÜLNAZ
: Assoc. Prof. Dr. Emel YILDIZ

In this study oxidation of three composed of 3,4 and 5 aromatic ring of AO-II, AB-I and RR198 in water, was investigated by UV-H₂O₂, Ozone and Fenton advanced oxidation processes. In UV-H₂O₂ process, pH 3,0 for AO-II, pH7,0 for AB-I and pH10,0 for RR198 was decided as optimum decolorization pH values. pH10 was optimum value for all three reactive dyes on the ozonation process. On UV-H₂O₂ and Fenton process, the optimum value of H₂O₂ was added to system three different dropped rates 0.5-1.0-2.0 mldk⁻¹ and one time at the beginning of the reaction. The optimum ratio of [Fe⁺²]/[H₂O₂] (mM/mM) on Fenton process as 0.25 and [H₂O₂]/[Dye] on UV-H₂O₂ process as 25 were calculated. The oxidation ratio was decreased AO-II>AB-I>RR198 from small molecule to big molecule in all oxidation methods. Oxidation kinetics of AO-II, AB-I and RR198 successfully fitted pseudo first order kinetics model. The value of degradation rate constant for all dye was calculated.

Key Words: Ozone, Fenton, UV-H₂O₂, Advanced Oxidation Techniques, Reactive Dyes.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanmasında desteğini benden esirgemeyen Sn. danışman hocam Prof. Dr. Oktay ERBATUR'a minnetarım.

Elde ettiğim tüm deney sonuçlarını değerlendirerek çalışmalarına yön veren ikinci danışmanım Öğretim Görevlisi Dr. Erdal KUŞVURAN'a sonsuz teşekkürler.

Deneyisel çalışmalarım sırasında laboratuvarının tüm imkanlarından faydalanmamı sağlayan sn. Doç. Dr. Osman GÜLNAZ'a teşekkür ederim.

Doktora eğitimim boyunca her türlü yardım ve desteklerini esirgemeyen, Doç. Dr. Sibel IRMAK ve Doç. Dr. Arif HASANOĞLU'na, tezimin yazılması ve sonuçlarının yorumlanması sırasında büyük yardımını gördüğüm Doç. Dr. Belgin GÖZMEN'e teşekkür ederim.

Tüm zorlu süreçlerimde yanımda olan, beni her daim yüreklendiren çok değerli mesai arkadaşım, Kimya Mühendisi Naciye AYDIN'a çok teşekkür ediyorum.

Tüm yaşamını bana adayan ve bu tezin ortaya çıkmasını büyük bir istekle bekleyen, 29 Mayıs 2013 tarihinde kaybettiğim canım annem Saniye SÖZÜTEK'i rahmetle anıyor ve bu tezi ona adıyorum.

Varlığı ile beni dünyanın en mutlu insanı yapan canım oğlum biricik Deniz'im iyi ki varsın sana çok teşekkür ediyorum.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
SİMGELER VE KISALTMALAR	XVI
1. GİRİŞ	1
1.1. Tekstil Atıksularında Renk Problemi	3
1.2. Tekstil Atıksularının Kirletici Parametreleri.....	5
1.3. Boyarmadde Tanımı	5
1.4. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması	7
1.5. Boyarmaddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması	7
1.5.1. Reaktif Boyarmaddelerin Özellikleri	15
1.5.2. Reaktif Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....	16
1.5.2.1. Reaktif Grubun Kimyasal Yapısına Göre Sınıflandırılması	16
1.5.2.2. Kromofor Gruplarına Göre Sınıflandırılması	17
1.5.2.3. Reaktifliklerine Göre Sınıflandırma	18
1.5.2.4. Reaktif Boyarmaddenin Reaktifliği.....	19
1.6. Boya Atıksularının Arıtımı	20
1.7. İleri Oksidasyon Proseslerinin Üstünlüğü.....	21
1.8. İleri Oksidasyon Prosesleri	22
1.8.1. Fenton Prosesi ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$)	22
1.8.1.1. Fenton Prosesini Etkileyen Faktörler	23
1.8.1.2. Fenton Prosesi ve Toksisite	25
1.8.2. Islak Hava Oksidasyonu.....	26
1.8.3. Ozon (O_3) Prosesi	27
1.8.3.1. Ozonlama Yoluyla Renk Gideriminde Etkili Faktörler.....	32
1.8.3.2. Ozonlamanın Renk ve Organik Madde Giderimi Üzerine Etkisi	35

1.8.3.3. Ozonlama Sonucu Oluşan Ürünler	35
1.8.4. Foto Oksidasyon Teknolojileri	36
1.8.4.1. Homojen Prosesler	36
1.8.4.1.(1). UV /hidrojen peroksit (UV/H ₂ O ₂) Prosesi.....	36
1.8.4.1.(2). UV/Ozon (UV/O ₃) Prosesi.....	38
1.8.4.2. Heterojen prosesler (Yarı İletken Partiküllerin Fotolizi).....	38
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	43
3. MATERYAL VE METOD	71
3.1. Materyal	71
3.1.2. Kullanılan Diğer Kimyasallar.....	72
3.1.3. Kullanılan Cihaz, Araç ve Gereçler	73
3.2. Metod.....	73
3.2.1. Analitik Metodlar.....	73
3.2.1.1. UV-Visible Spektrofotometre.....	73
3.2.1.2. TOK Analizörü	73
3.2.2. İleri Oksidasyon Metodlarının uygulanması	74
3.2.2.1. Ozonlama Deneyleri.....	74
3.2.2.1.(1). Optimum pH çalışmaları.....	74
3.2.2.1.(2). Kinetik ve Mineralizasyon Deneyleri	75
3.2.2.2. UV/H ₂ O ₂ Deneyleri	
3.2.2.2. (1). Optimum pH'nın ve H ₂ O ₂ dozunun Belirlenmesi	76
3.2.2.2. (2). RR198, AB-I ve AO-II'nin Kinetik deneyleri.....	76
3.2.2.2. (3). H ₂ O ₂ Farklı Damlatma Hızı	76
3.2.2.3. Fenton Deneyleri.....	77
3.2.2.3. (1). H ₂ O ₂ Farklı Damlatma Hızı.....	77
3.2.2.4. UV-H ₂ O ₂ , Ozon ve Fenton İleri Oksidasyon Sistemlerine Tabi Tutulan RR198, AB-I ve AO-II Reaktif Boyaların Toksikite Testleri.....	78
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	79
4.1. Boya Çözeltilerinin UV/H ₂ O ₂ Oksidasyon Deneyleri	79

4.1.1. Boya Çözeltilerinin UV/H ₂ O ₂ Oksidasyonunda UV-Vis Spektrum Taramaları.....	79
4.1.2. UV/H ₂ O ₂ Oksidasyonunda pH'ın Etkisi	82
4.1.3. UV/H ₂ O ₂ Oksidasyonunda H ₂ O ₂ /Boya Oranının Etkisi	84
4.1.4. UV/H ₂ O ₂ Oksidasyonunda Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi	88
4.1.5. UV/H ₂ O ₂ Oksidasyonunda H ₂ O ₂ Dozajlama Hızının Etkisi	95
4.1.6. UV-H ₂ O ₂ Oksidasyonunda Boya Çözeltilerinin Toplam Organik Karbon (TOK) Değişimi	99
4.2. Boya Çözeltilerinin Ozonlama Deneyleri	100
4.2.1. Ozonlama Uygulamasında Optimum pH Seçimi	100
4.2.2. Ozonlamada Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi	103
4.2.3. Ozonlama Sisteminde Boya Çözeltilerinin Toplam Organik Karbon (TOK) Değişimi	110
4.3. Boya Çözeltilerinin Fenton Deneyleri	111
4.3.1. Fenton Oksidasyonunda [Fe ²⁺] / [H ₂ O ₂] ve [Fe ²⁺] / [boya] Oranlarının Etkisi	111
4.3.2. Fenton Oksidasyonunda Boya Çözeltilerinin Toplam Organik Karbon (TOK) Değişimi	115
4.3.3. Fenton Oksidasyonunda H ₂ O ₂ Besleme Hızının Etkisi.....	116
4.4. UV-H ₂ O ₂ , Ozon ve Fenton İleri Oksidasyon Sistemlerine Tabi Tutulan RR198, AB-I ve AO-II Reaktif Boyaların Antibakteriyel aktivite analiz sonuçları	123
5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER	125
KAYNAKLAR.....	129
ÖZGEÇMİŞ	143



Çizelge 1.1. Ozonun suda bozunmasında bazı baslatıcı, iletici ve radikal tutucu maddeler (Staehelin ve Hoigne, 1983; Xiong ve Graham, 1992).....	30
Çizelge 3.1. AO-II karakterizasyonu	71
Çizelge 3.2. RR198 karakterizasyonu	72
Çizelge 3.3. AB-I karakterizasyonu	72
Çizelge 4.1. UV-H ₂ O ₂ sisteminde başlangıç boya konsantrasyonlarına göre bozunma hızlarının değişimi ve yarılanma süreleri.....	94
Çizelge 4.2. Ozonlama sisteminde başlangıç boya konsantrasyonlarına göre bozunma hızlarının değişimi ve yarılanma süreleri	109



ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. Bazik boyarmadde örnekleri	8
Şekil 1.2. Asit boyar madde örnekleri.....	9
Şekil 1.3. Direkt boyar madde örnekleri	10
Şekil 1.4. Sülfür boyar madde örneği.....	12
Şekil 1.5. Küp boyar madde örnekleri	13
Şekil 1.6. Mordant boya örnekleri	13
Şekil 1.7. Metal-kompleks boyar madde örnekleri.....	14
Şekil.1.8. Bir reaktif boyarmaddenin karakteristik yapısı.....	15
Şekil 1.9. Örnek reaktif boya molekülü	16
Şekil 1.10. Azo grubuna ait farklı tiplerde reaktif boyar madde yapıları	17
Şekil 1.11. Kromoforlarında fitalosiyanın grubu bulunduran reaktif boyarmadde örneği	18
Şekil 1.12. Kromofor yapılarında metal-kompleks azo grubu bulunduran reaktif boyarmadde örneği	18
Şekil.1.13. Monofonksiyonel (1) ve bifonksiyonel (2) reaktif boyarmadde yapılarına ait örnekler	19
Şekil 1.14. Islak Hava Oksidasyonu Li kinetic modeli (Li ve Goyna, 1991)	27
Şekil 3.1. Ozonlama deneylerinde kullanılan deney düzeneği.....	71
Şekil 4.1. AB-I boyasının absorbans taraması ([AB-I]=0,12mM, [H ₂ O ₂]/[AB-I] =25, pH=7).....	79
Şekil 4.2. RR198 boyasının absorbans taraması ([RR198]=0,12mM, [H ₂ O ₂]/[RR198] =25 pH=10).....	80
Şekil 4.3. AO-II boyasının absorbans taraması ([AO-II]=0,12mM, [H ₂ O ₂]/[AO-II] =25 pH=3).....	81
Şekil 4.4. RR198 boyasının farklı pH'lardaki UV/H ₂ O ₂ sisteminde oksidasyonu [RR198]=0,1 mM, [H ₂ O ₂]=2,5 Mm.....	83
Şekil 4.5. AB-I boyasının farklı pH'lardaki UV/H ₂ O ₂ sisteminde oksidasyonu [AB-I]=0,1 mM, [H ₂ O ₂]=2,5mM.....	83
Şekil 4.6. AO-II boyasının farklı pH'lardaki UV/H ₂ O ₂ sisteminde	

oksidasyonu [AO-II]=0,1 mM, [H ₂ O ₂]=2,5mM	84
Şekil 4.7. [H ₂ O ₂]/[Boya] oranının etkisi: [RR198]=0,1 mM, pH =3, [H ₂ O ₂]= 1,0 mM-2,5mM-5,0 mM	86
Şekil 4.8. [H ₂ O ₂]/[Boya] oranının etkisi: [AB-I]=0,1 mM, pH =3, [H ₂ O ₂]= 1,0 mM-2,5mM-5,0 mM.....	87
Şekil 4.9. [H ₂ O ₂]/[Boya] oranının etkisi: [AO-II]=0,1 mM, pH =3, [H ₂ O ₂]= 1,0 mM-2,5mM-5,0 mM.....	87
Şekil 4.10. RR198 boyasının başlangıç konsantrasyonunun fotolitik bozunmaya etkisi (pH= 10).....	89
Şekil 4.11. AB-I boyasının başlangıç konsantrasyonunun fotolitik bozunmaya etkisi (pH= 7).....	89
Şekil 4.12. AO-II boyasının başlangıç konsantrasyonunun fotolitik bozunmaya etkisi (pH= 3).....	90
Şekil 4.13. RR198 boyasının UV-H ₂ O ₂ sistemi ile oksidasyonunda zamana (t) karşı $-\ln \frac{C}{C_0}$ grafiği.....	92
Şekil 4.14. AB-I boyasının UV-H ₂ O ₂ sistemi ile oksidasyonunda zamana (t) karşı $-\ln \frac{C}{C_0}$ grafiği.....	92
Şekil 4.15. AO-II boyasının UV-H ₂ O ₂ sistemi ile oksidasyonunda zamana (t) karşı $-\ln \frac{C}{C_0}$ grafiği.....	93
Şekil 4.16. UV-H ₂ O ₂ sisteminde her üç boyanın hız sabitlerinin başlangıç konsantrasyonlarına göre değişim grafiği.....	95
Şekil 4.17. H ₂ O ₂ 'in birden veya belli hızlarda eklenmesinin bozunmaya etkisi: [RR198]=0,2 mM, [H ₂ O ₂]/ [RR198] =25.....	96
Şekil 4.18. H ₂ O ₂ 'in birden veya belli hızlarda eklenmesinin bozunmaya etkisi: [AB-I]=0,2 mM, [H ₂ O ₂]/ [AB-I] =25.....	97
Şekil 4.19. H ₂ O ₂ 'in birden veya belli hızlarda eklenmesinin bozunmaya etkisi: [AO-II]=0,2 mM, [H ₂ O ₂]/ [AO-II] =25.....	97
Şekil. 4.20. RR198 boyasının UV- H ₂ O ₂ sistemi ile oksidasyonunda zamana	

(t) karşı $-\ln \frac{C}{C_0}$ grafiği (H_2O_2 üç farklı akış hızında sisteme verildiğinde).....	98
Şekil 4.21. AB-I boyasının UV- H_2O_2 sistemi ile oksidasyonunda zamana (t) karşı $-\ln \frac{C}{C_0}$ grafiği (H_2O_2 üç farklı akış hızında sisteme verildiğinde).....	98
Şekil 4.22. AO-II boyasının UV- H_2O_2 sistemi ile oksidasyonunda zamana (t) karşı $-\ln \frac{C}{C_0}$ grafiği (H_2O_2 üç farklı akış hızında sisteme verildiğinde).....	99
Şekil 4.23. RR198, AB-I ve AO-II boya çözeltilerinin UV- H_2O_2 işlem sürecinde zamana bağlı TOK değişimi ([Boya]=0,2 mM, $[H_2O_2]/[Boya]=25$)	99
Şekil 4.24. RR198 boyasının ozon yöntemi ile bozunmasında pH'nın etkisi.....	101
Şekil 4.25. AB-I boyasının ozon yöntemi ile bozunmasında pH'nın etkisi.....	101
Şekil 4.26. AO-II boyasının ozon yöntemi ile bozunmasında pH'nın etkisi	102
Şekil 4.27. Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki RR198 boyasının ozonlama ile bozunma süreçleri (pH= 10).....	103
Şekil 4.28. Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki AB-I boyasının ozonlama ile bozunma süreçleri (pH= 10).....	104
Şekil 4.29. Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki AO-II boyasının ozonlama ile bozunma süreçleri (pH=10).....	105
Şekil 4.30. RR198 boyasının ozon ile oksidasyonunda zamana (t) karşı $-\ln \frac{C}{C_0}$ grafiği.....	107
Şekil 4.31. AB-I boyasının ozon ile oksidasyonunda zamana (t) karşı $-\ln \frac{C}{C_0}$ grafiği.....	107
Şekil 4.32. AO-II boyasının ozon ile oksidasyonunda zamana (t) karşı $-\ln \frac{C}{C_0}$ grafiği.....	108

Şekil 4.33. Ozonla ileri oksidasyon yönteminde boya çözeltilerinin başlangıç derişimine bağı olarak hız sabitlerinin (k) değışimi	109
Şekil 4.34. Boyaların ozonla bozunmasında zamana karşı TOK değışimi ([Boya]=0,9 mM)	110
Şekil 4.35. RR198 boyasının Fenton oksidasyonunda zamana bağı renk giderimi ([RR198]=0,1 mM, [Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂]= 0,1, pH=3)	112
Şekil 4.36. AB-I boyasının Fenton oksidasyonunda zamana bağı renk giderimi ([AB-I]=0,1 mM, [Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂]= 0,1, pH=3)	112
Şekil 4.37. AO-II boyasının Fenton oksidasyonunda zamana bağı renk giderimi ([AO-II]=0,1 mM, [Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂]= 0,1, pH=3)	113
Şekil 4.38. AB-I, RR198 ve AO-II için farklı, [Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂] oranlarındaki Fenton uygulamasında uzaklaştırılan boya konsantrasyonu ([Boya] =0,1 mM, pH=3).....	113
Şekil 4.39. Fenton oksidasyonunda boyaların zamana bağı TOK giderimi.....	116
Şekil 4.40. RR198 boyasına Fenton sisteminde H ₂ O ₂ 'nin birden veya farklı hızlarda eklenmesinin boyanın bozunmasına etkisi ([RR198]=0,2 mM, [Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂] =0,25, pH=3)	117
Şekil 4.41. RR198 boyasının H ₂ O ₂ 'in sisteme üç farklı akış hızında eklendiğı Fenton oksidasyonunda zamana (t) karşı grafiğı	118
Şekil 4.42. AB-I boyasına Fenton sisteminde H ₂ O ₂ 'nin birden veya farklı hızlarda eklenmesinin boyanın bozunmasına etkisi ([AB-I]=0,2 mM, [Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂] =0,25, pH=3)	119
Şekil 4.43. AB-I boyasının H ₂ O ₂ 'in sisteme üç farklı akış hızında eklendiğı Fenton oksidasyonunda zamana (t) karşı $-\ln \frac{C}{C_0}$ grafiğı.....	120
Şekil 4.44. AO-II boyasının Fenton sisteminde H ₂ O ₂ 'nin birden veya farklı hızlarda eklenmesinin boyanın bozunmasına etkisi ([AB-I]=0,2 mM, [Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂] =0,25, pH=3)	121
Şekil 4.45. AO-II boyasının H ₂ O ₂ 'in sisteme üç farklı akış hızında eklendiğı	

Fenton oksidasyonunda zamana (t) karşı $-\ln \frac{C}{C_0}$ grafiği..... 121

Şekil 4.46. Fenton Oksidasyon sisteminde uygulanan hidrojenperoksit akış
hızına karşı k değerleri..... 122





SİMGELER VE KISALTMALAR

RR198	:	Reactive Red 198
AB –I	:	Acid Black-I
AO-II	:	Acid Orange – II
KOİ	:	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
BOİ	:	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
TOK	:	Toplam Organik Karbon
İOP	:	İleri Oksidasyon Prosesi
AOX	:	Adsorblanabilen Organik Halojenler

1. GİRİŞ

Çevre kirlenmesi denilince genellikle hava, su ve toprağın kirlenmesi düşünülür. Bunlardan en kolay ve çabuk kirlenen kuşkusuz sudur. Çünkü her kirlenen şey genelde su ile yıkanarak temizlenir, bu da kirliliğin son mekânının su olması anlamına gelir. Havanın ve toprağın kirlilik bakımından zamanla kendi kendilerini yenilemeleri bir bakıma kirliliklerini suya vermelerine neden olur.

Yeryüzündeki sular, güneşin sağladığı enerji ile sürekli bir döngü içinde bulunur. İnsanlar, ihtiyaçları için, suyu bu döngüden alır ve kullandıktan sonra tekrar aynı döngüye iade ederler. Bu süreç sırasında suya karışan maddeler, suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini değiştirerek “su kirliliği” olarak adlandırılan durum ortaya çıkar. Su kirlenmesi, su kaynağının fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde olur.

Sudaki bu özellik değişimleri, aynı zamanda sularda yaşayan çeşitli canlı varlıkları da etkiler. Böylece su kirlenmesi suya bağlı eko sistemlerin etkilenmesine, dengelerin bozulmasına ve giderek doğadaki tüm suların sahip oldukları kendi kendini temizleme kapasitesinin azalmasına veya yok olmasına yol açabilir.

Su kirliliğine neden olan unsurları genel olarak dört ana başlık altında toplamak mümkündür: Bunlar sırasıyla,

- a) Nüfus artışı
- b) Kentleşme
- c) Sanayileşme
- d) Tarımsal mücadele ilaçları ve kimyasal gübreler.

Su kirliliğinde ana rolü hiç kuşkusuz sanayi oynamaktadır. Enerji santralleri, çelik, kâğıt ve tekstil fabrikaları gibi büyük endüstriyel kuruluşlar, çevreye zararlı maddeler açığa çıkaran önemli kuruluşların başında gelmektedirler. En önemli su kirliliği sebeplerinden birisi boyar madde içeren tekstil atık sularıdır. Hacmi ve kompozisyonu göz önüne alındığında tekstil endüstrisinden kaynaklanan atık sular

diğer endüstriyel sektörlere oranla daha fazla kirletici özelliğe sahiptir (Vandervivere ve ark. 1998).

Boyarmaddeler, başta tekstil, boya, kâğıt, kimya, otomotiv ve baskı endüstrileri olmak üzere hemen hemen tüm endüstri ürünlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Tekstil atık suları, içerdikleri çok değişik kimyasallardan ve özellikle boyarmaddelerden dolayı arıtılması zor atıksular sınıfına girmektedir. Günümüzde 100.000'in üzerinde sentetik boya ticari olarak kullanılmakta ve yılda 700.000 ton boya üretimi yapılmaktadır. Dünya lif tüketiminin %40'ını pamuk ve %30'unu poliestere liflerinin oluşturduğu tahmin edilmektedir (www.icac.org, Perepelkin, 2001). Pamuklu mamullerin renklendirilmesinde en çok reaktif, poliesterin boyanmasında hemen hemen tamamen dispers boyarmaddeler kullanılır (Aspland, 1993; Shore, 1998). Gerek pamuk lifi üretiminin çokluğu gerekse pamuğu renklendirmede kullanılan reaktif boyarmaddelerin fikse oranlarının düşüklüğü sebebiyle en sorunlu durumun pamuklu mamullerin reaktif boyanmasından kaynaklandığı söylenebilir (Vandervivere ve ark., 1998).

Boyarmadde çeşitleri ve uygulama tipleri göz önünde tutulacak olunursa, en çok kullanılan boyarmaddeler azo-reaktif boyarmaddelerdir. Çünkü %20-30'luk market payı vardır. Kullanılan bu boyarmaddelerin %15'i yıkama gibi işlemler sonrasında çevreye karışmaktadır (Carliell ve ark., 1995; Phillips, 1996; Swamy, 1998).

Boya üretim endüstrileri ve boyaların ve pigmentlerin kullanıldığı endüstrilerde, organik içerik ve rengin her ikisinin de yüksek olduğu atıksular üretilir. Boyama işlemi sırasında yaklaşık boyanın %10-15'ini atıksu akımına geçtiği hesaplanmıştır (Gomez ve ark., 2007). Tekstil endüstrisinde ürünlerin her kilogramı başına yaklaşık olarak 40-65 L atıksu meydana gelmektedir (Manu ve Chaudhari, 2002). Boyarmaddelerin, çeşitli endüstrilerde kullanım alanlarının artması, oluşan atıksuların renk yükünün artmasına neden olur. Bu atıksuların arıtılmadan deşarj edilmesi, alıcı su ortamının estetik görünümünü bozar ve sucul yaşamda tahribata neden olur. Alıcı su ortamlarıyla insan bünyesine ulaşabilen bu atıksuların insanlar üstünde de kanserojenik ve toksik etkileri vardır. Mevcut atıksu deşarj standartlarına göre renk sınırlayıcı bir parametre değildir ancak çevre ve insan sağlığı açısından ele

alındığında arıtılması önem taşımaktadır. (Başbuğ M.,2008). Tekstil endüstrisinde, sürekli iyileştirme amacıyla ürünlerin çeşitli kimyasallara, deterjanlara, ışığa ve ısıya dayanıklı olarak üretilmesi, kullanılan kimyasalların ve boyar maddelerin de biyolojik olarak parçalanmasını zorlaştırmaktadır. Ayrıca boyar maddelerin küçük miktarlarının bile, oldukça büyük su kütlelerini boyayabildiği düşünüldüğünde, doğanın, renk yükü çok ve biyolojik olarak parçalanması güç olan bu atıksuları, kendi doğal süreçleriyle arıtmasının oldukça güç olacağı ya da uzun süreler alacağı anlaşılabilmektedir. Bu doğal süreç esnasında alıcı su ortamında ve ulaştığı ortamlardaki canlılarda toksik, kanserojenik ve mutajenik etkiler görülecek bununla birlikte alıcı ortamdaki estetik görünüm yok olacaktır. (Başbuğ M.,2008)

Renk, atıksu deşarjında mevcut standartlara göre sınırlayıcı bir parametre olmamakla birlikte estetik açıdan bir problem yarattığı gibi, suyun yeniden kullanım imkânını da kısıtlamaktadır (Gönder ve Barlas, 2005). Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP) tarafından verilmiş olan kıyasal deşarj standardında renk için açık denizlere deşarj sırasında maksimum 1:40 seyrelmede renk oluşmaması, kapalı alanlarda ise 1:20 seyrelmede renk oluşmaması istenmektedir (Pala, 1998). Avrupa Birliği ülkelerinde ise Avrupa Normu EN ISO 7887 çerçevesinde endüstriyel atıksular için de renk parametresi ve sınırları verilmektedir (Barlas, 1999).

Ülkemizde renk parametresinin bir sınır değeri olmaması günümüzde renk giderimini gereksiz kılarak ikinci plana atmaktadır. Fakat Avrupa Birliği uyum sürecinde renk parametresi için bir sınır değeri belirlenecek olması ve ihracat yapan kuruluşlar için renk gideriminin gündeme gelecek olması nedeni ile tekstil sektöründe faaliyet gösteren firmalar alıcı ortama deşarj ettikleri atıksularında renk giderimi gerçekleştirmek için farklı alternatif metodlar denemek zorunda kalacaklardır.

1.1. Tekstil Atıksularında Renk Problemi

Boyar madde içeren atıksular, doğal bir su ortamına karıştıkları zaman ışığın yansımaya neden oldukları için ışığın suya girişini engelleyerek sudaki doğal ekolojik dengeyi bozarlar. Böylece fotosentez solunum dengesi de bozulur. Sonuçta

çözünmüş oksijen seviyesi azalır ve aerobik organizmalar olumsuz yönde etkilenir. Bunun sonucunda da anaerobik süreç başlar. (Ramchandani ve ark., 1994; Hu ve Wu, 2001)

Boyar madde tabiatta biyolojik olarak parçalanamadığından, canlılar üzerinde potansiyel zehir etkisi oluşturmaktadırlar. Biyolojik parçalanma ancak enzimlerin etkisiyle bir organizma içinde boyar maddelerin aromatik aminlere indirgenebilmesi şeklinde olmaktadır. Bu aromatik aminlerden bazıları kanserojen özelliğe sahiptir. Ayrıca son yıllarda yapılan araştırmalarda, yaklaşık olarak piyasada bulunan 3200 adet azo boyar maddesinin 130 tanesinin, belirli koşullarda redüktif parçalanması sonucunda kanserojen arilamin bileşiklerinin oluşturduğu saptanmıştır. Atık suların doğal su kaynaklarına verilmesi sebebiyle bu maddeler, güneş ısısının etkisiyle bakterilerin büyümesini ve bitkilerin fotosentez yapmasını engellemektedir. Yine boyar maddelerden oluşan renkler, sulardaki estetik görünümü bozmakta ve suyun ışık geçirgenliğinin azalmasına sebep olmaktadır (Tubitak, 2004).

Renkli atıksuların doğrudan alıcı ortalama deşarj edilmesinin kontrolsüz anaerobik şartlarda toksik-karsinojenik aromatik aminlerin oluşması gibi birincil çevresel etkisinin yanında estetik açıdan çevreye zarar vermesi gibi ikincil bir etkisi de vardır (Karapınar Kapdan ve Kargı, 2000). Renkli atık, alıcı su kütleindeki ışık geçirgenliğini de engelleyerek biyolojik işlemin azalmasına veya tamamen durmasına sebep olmaktadır (Demir ve ark., 2000).

Boyalı atıksular çok düşük konsantrasyonlarda bile alıcı ortamlarda ciddi estetik ve ekolojik problemlere yol açmaktadırlar.

Bu nedenle boyar madde içeren tekstil endüstrisi atıksularının renk giderim yöntemleri ekolojik açıdan önem kazanmaktadır. Ancak kompleks kimyasal yapılarına ve sentetik kökenlerine bağlı olarak, boyar maddelerin giderilmesi oldukça zor bir işlemdir. Atıksuyun rengi tek bir yöntemle etkili olarak kontrol edilememektedir.

1.2. Tekstil Atıksularının Kirletici Parametreleri

Tekstil endüstrisinde su tüketimi her ton ürün için 25-250 m³ arasında değişmektedir (Chacon, 2006). Tekstil endüstrisi atıksuları, kullanılan değişik yapıdaki boyalar, yüzey aktif maddeler ve tekstil yardımcı maddelerine bağlı olarak yüksek organik madde ve renk parametreleri başta olmak üzere birçok değişik kirleticileri içermektedir (Gönder ve Barlas, 2006).

Tekstil endüstrisinde farklı organik ve inorganik bileşiklerin kullanılmasına bağlı olarak ortaya çıkan atıksuların karakteri de farklı olmaktadır. Boya, tekstil atıksularının arıtımında dikkate alınması gereken en önemli parametredir. Tekstil endüstrisi atıksu hacmi ve kompozisyonu bakımından diğer endüstriyel sektörlere nazaran daha fazla kirletici özelliğe sahiptir (Vandevivere, ve ark., 1998).

Tekstil atık sularının ortak özellikleri, yüksek BOİ (80-6000 mg/L) (Biyolojik Oksijen İhtiyacı), Yüksek KOİ (150-12000 mg/L) (Kimyasal Oksijen İhtiyacı), yüksek sıcaklık, yüksek pH (7-11) çok fazla miktarda atıksudaki katı maddeler ve çeşitli boyarmaddelerin neden olduğu renkliliktir. KOİ/BOİ₅ oranı 3-4 arasında değişmekte olup, bunun anlamı biyolojik olarak zor ayrışabilirliktir. Bunlardan yüksek pH ve sıcaklık, atık suyun boşaltıldığı su kaynağında ekolojik dengeyi bozduğu için canlı organizmalara son derece zararlıdır. Organik madde miktarının bir göstergesi olan BOİ ise alıcı ortamda kimyasal ve biyolojik değişimler sonucunda ortamın çözölmüş oksijenini tüketerek canlıların ölmesine, kokuların oluşmasına ve su kalitesinin genel olarak bozulmasına neden olmaktadır. İnorganik maddeler de çok yüksek derişimlerdeki çözölmüş tuzlar nedeniyle suyun çeşitli amaçlar için kullanımını engellemekte, çözünmeyen tuzlar ise su kaynaklarının tabanına çökerek canlıların yaşamını zorlaştıran tabakalar oluşturmaktadırlar (Ashraf, 2006).

Atıksuda katı maddeler, sularda bulanıklığı artırmakta ve ışık geçirgenliğini azaltmaktadır. Bunun sonucunda sağlıklı bir ekosistem için gerekli olan fotosentez dengeleri bozulmaktadır.

Yüksek sıcaklık ise, akuatik canlıların büyüme hızını yükselterek organik maddelerin bozunmasını hızlandırır. Böylece oksijen tüketim hızı artar. (Kök, 1998).

1.3. Boyarmadde Tanımı

Kumaş, elyaf vb. ürünleri renkli hale getirmede uygulanan maddelere “boyarmadde” denir. Genel anlamda bir cisme kalıcı olarak renk veren organik yapıdaki maddedir. Boyarmaddeler doğal olarak bitkilerden, hayvanlardan, birçok maddenin karışımlarından veya sentetik yollardan elde edilebilmektedir ve bu boyarmaddeler başta tekstil, kâğıt, plastik, gıda, kozmetik, deri ve fotoğrafçılık gibi endüstrinin pek çok alanında kullanılmaktadır.

Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir ve yapılarında, aromatik yapı gibi, görünür ışığı (400-750nm dalga boyunda) absorbe eden ve boyanın elyafın üzerine ve içine tutunması sağlayan kromojen gruplar içerir. Kromojen gruplar, kromofor adı verilen grupları içeren aromatik yapılardır. Kromofor renk verici anlamındadır ve kimyasal yapılarına göre; nitraso, nitro, azo, etilen, karbonil, karbon-azot, kükürt grupları olmak üzere 7 gruba ayrılırlar (Vandevivere ve ark., 1998). En yaygın kromofor grubu üretilen boyaların %90-80’ini oluşturan azo ($-N=N-$) sınıfıdır (Sarioğlu ve Dean, 1998).

Boyarmadde molekülleri, moleküle elektrolitik çözünme özelliği veren ve boya molekülünün tuz meydana getirmesini sağlayan oksokrom gruplar içerir. Oksokrom gruplar ayrıca rengin koyulaşmasını da sağlar. Kromojenler normal durumda silik saman rengidir. Oksokrom eklerinin kromojene bağlanmasıyla elektronlar aktif hale geçerek daha uzun dalga boyundaki ışınları soğurabilme yetisi kazanırlar, bu sayede kırmızı, mavi ve yeşil renkler oluşur. Boyanın asidik veya bazik olduğunu da belirleyen bu gruplara örnek olarak $-NR_2^+$, $-NH_2^+$, NH^+ , $-OH^-$, $-I^-$, $-Br^-$ ve Cl^- gösterilebilir (Temiz, 1994).

Bir maddenin boyarmadde özelliği taşıması için yapısında kromofor ve oksokrom gruplarını barındırması gerekmektedir. Bu gruplar boyarmaddenin boyanacak materyal ile kimyasal olarak reaksiyona girerek materyalin renklendirilmesini sağlamaktadır.

1.4. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler prensip olarak içerdikleri kimyasal gruplara ve uygulama yerlerine göre gruplara ayrılırlar. Uluslararası genel geçer bir yöntem olarak Society of Dyers and Colourists olusumu tarafından geliştirilmiş Colour Index sistemi de benimsenmiştir. Bu sınıflandırmada boyalar öncelikle uygulama özelliklerine göre tanımlanan jenerik isimler altında toplanır ve kimyasal yapısı biliniyorsa ona göre bir C.I. numarası belirlenir (Şentürk, 2004).

Kimyasal yapılarına göre; azo, antrakinin, indigo, polimetin, arilkarbonyum, ftalosyanin, nitro ve sülfür boyarları olarak, uygulama yöntemlerine göre ise; anyonik, katyonik, doğrudan, dispers, vat ve reaktif boyarmaddeler olarak gruplandırılabilir. Boyarmaddeler kimyasal yapılarına, çözünürlük özelliklerine ve boyama özelliklerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır. Bunlardan pazarda en yaygın kullanılanları sağladıkları pek çok avantajlar nedeniyle dispers ve reaktif boyarmadde gruplarıdır (Andreozzi ve ark., 1999). Çözünürlük özelliklerine göre ise boyarmaddeler suda çözünen, suda çözünmeyen ve substratta çözünen boyarmaddeler olarak üç gruba ayrılır.

1.5. Boyarmaddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

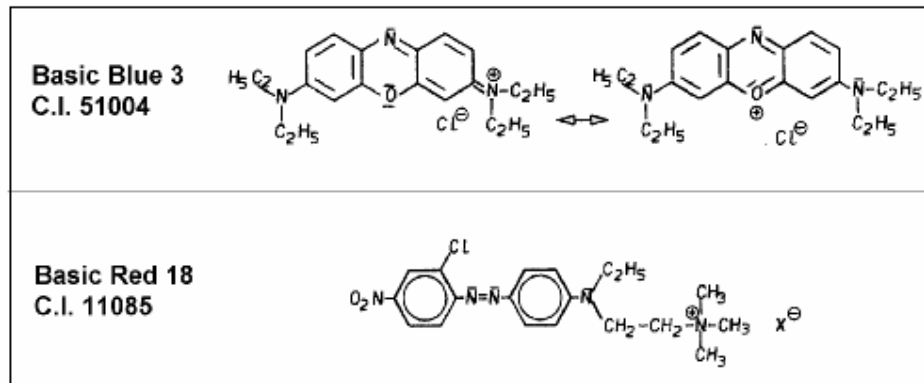
Genellikle boyama uygulayıcıları, boyarmaddenin kimyasal yapısı ile değil, onun hangi yöntemle elyafı boyayabildiğine bakarlar. Bu boyarmadde çeşitleri ve uygulama tipleri göz önünde tutulacak olunursa, en çok kullanılan boyarmaddeler azo-reaktif boyarmaddelerdir. Çünkü %20-30'luk market payı vardır. Kullanılan bu boyarmaddelerin %15'i yıkama gibi işlemler sonrasında çevreye karışmaktadır (Carliell ve ark., 1995; Phillips, 1996; Swamy, 1998).

Bu nedenle, bu yöntemlere göre boyarmaddeler aşağıdaki şekilde sınıflandırılır:

Bazik Boyarmaddeler: Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Azot veya kükürt atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren

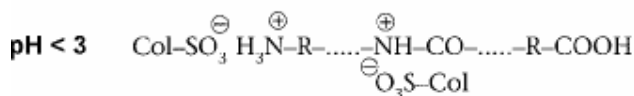
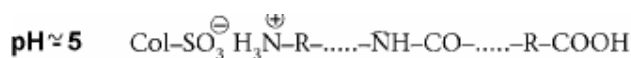
liflerle bağlanırlar. Elyaf-boyar madde ilişkisi iyoniktir. Boyar madde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturur (Başer ve İnanıcı, 1990). Bazik boyar maddelerin en tipik özellikleri parlak olmaları ve geniş renk şiddetleridir. Yün, ipek ve pamuk üzerinde ışığa ve yıkamaya karşı mukavemetleri çok düşük olduğundan pamuk boyamada sıkça kullanılmazlar, onun yerine reaktif boyar maddeler tercih edilir. Ancak poliakrilonitril üzerinde ışığa dayanıklıları iyi olduğundan “orlon” boyanmasında geniş olarak kullanılır.

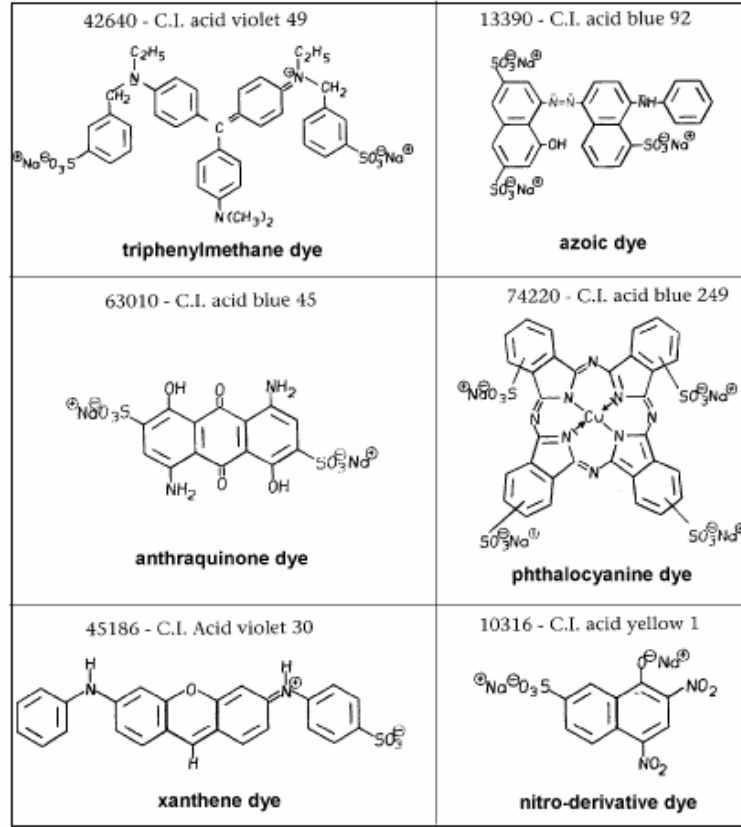
Genellikle asetik asit ve tannik asit ile ve 80–90°C’de boyama yapılır.



Şekil 1.1. Bazik boyarmadde örnekleri

Asit Boyar Maddeler: OH^- , SO_3H^- , COOH^- gibi oksokrom grupları içerirler. Bu boyalar Na^+ , K^+ , Ca^+ , NH_4^+ vb. gruplarla tuz oluştururlar ve çözelti içinde negatif yükü verecek şekilde iyonlaşırlar. Yün, ipek ve derilerin boyanmasında kullanılırlar (Rys ve Zollinger, 1972). Asit boyar maddeler, $60 - 80^\circ\text{C}$ 'de düşük veya nötr pH değerlerinde kullanılır. Boyar maddenin elyaf üzerine tutunma afinitesi arttıkça, yüksek pH'da boya uygulayarak hidrofobik etkilesimin baskılanması gerekmektedir. Renkleri parlaktır. Asit boyaların en büyük grubu azo boyalardır. Asit boyalar elyafa aşağıdaki reaksiyon sonucu tutunurlar.



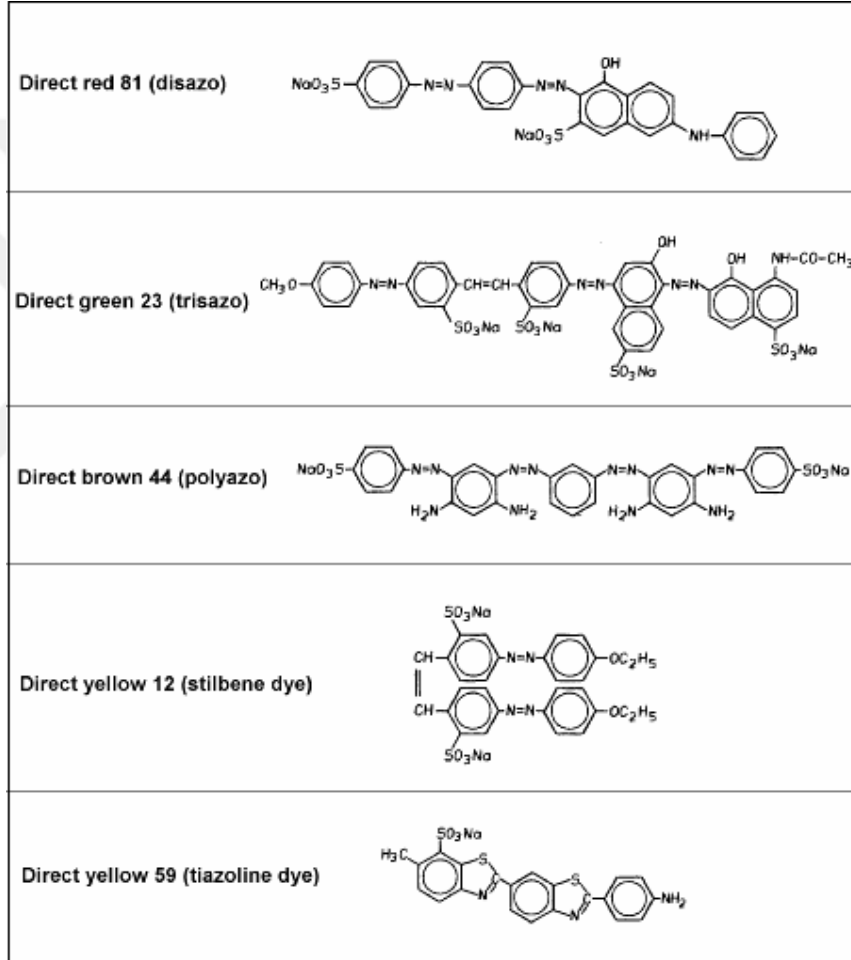


Şekil 1.2. Asit boyar madde örnekleri

Asit boyalar, ekotoksosite bakımından toksik olmayan boyalardan kabul edilir. Ancak Acid Orange 156 ve Acid Orange 165, ETAD tarafından toksik olarak sınıflandırılmışlardır. Trifenilmetan boya olan Acid Violet 17'nin ise alerjen olduğu kanıtlanmıştır.

Direkt Boyar Maddeler: Bunlar genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Suda çözünebilen bileşikler olan direkt boyar maddeler önceden bir işlem yapılmaksızın boyar madde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler (Başer ve İnanıcı, 1990). Kâğıt, deri, yün, ipek, naylon ve basit elyafın boyanmasında kullanılırlar (Özcan, 1984). Direkt boyar maddeler, selülozik elyaf boyamasında kullanılan renklendiricilerin %75'ini oluşturur. Boyamanın gerçekleşmesi için boyar maddelerin kümeleşmesi gerekir. Boyar madde molekülleri Van der Waals ve hidrojen bağları kurarak kümeleşir ve boyar maddeler

elyaf içine difüze olur. Basit bir kütle transfer mekanizması sayesinde yüksek boyar madde konsantrasyonlu bölgeden düşük konsantrasyonlu bölgeye hareket edebilirler. Kaynatma ile hareketlenen boyar maddeler tuz ilavesiyle çözeltide dağılırlar ve ısıtıcı ile birlikte doğrudan uygulanabilirler.



Şekil 1.3. Direkt boyar madde örnekleri

Dispers Boyar Maddeler: Amino ve hidroksil grupları içeren düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir (Bozdoğan, 1984). Suda eser miktarda çözünemediklerinden dolayı elyafa sudaki dispersiyonları halinde uygulanırlar. Boyar maddeler, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilirler. Boyama, boyar maddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşir. Poliester, poliamid ve akrilik elyafın boyanmasında kullanılırlar (Başer ve İnanıcı, 1990).

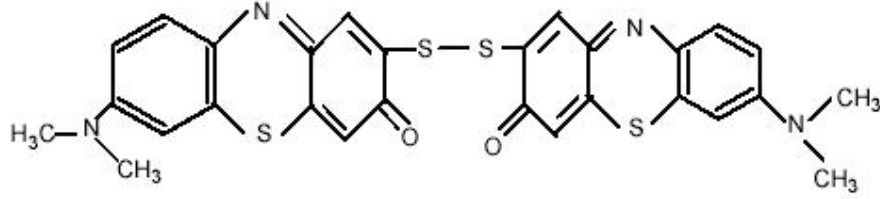
Butip boyaların %60'ı azo bileşikleridir, diğer kısmı ise antrakinonlardır. Malzeme asetik asit ile 5 pH değerinde boyanır. Boya-elyaf afinitesi, hidrojen bağları, dipol-dipol etkilesimi, Van der Waals kuvvetleri sayesinde gerçekleşir. Çevresel bakımdan da avantajları olan boyalardır. Düşük molekül ağırlıklarından dolayı, atık su arıtma tesislerinde bulunan aktif çamur üzerinde büyük kısmı adsorplanır. Bazı dispers boyalar AOX (Adsorblanabilen organik halojenler) içerseler de bu organik halojenlere çıkışta rastlanmaz çünkü aktif çamurda adsorplanırlar.

Reaktif Boyar Maddeler: Reaktif boyar maddeler uygun koşullar altında lif ile kimyasal reaksiyona girerek, kovalent bağ özelliğine sahip tek boyar madde sınıfıdır. Küçük ve basit molekül yapısına sahiptirler. Molekül ağırlıkları genellikle 69-221 g/mol'dür. Küçük partikül özelliği life hızlı bir şekilde nüfuz etmelerini sağlar. Reaktif boyar maddeler suda kolay çözünürler. Selülozun -OH, poliamidin -NH₂, protein esaslı liflerin -NH₂, SH (merkaptan) grupları ile gerçek kovalent bağlar oluşturarak liflere bağlanırlar. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Selülozik elyafın boyanmasında kullanılan, son yıllarda geliştirilen, bu boyar maddeler yün, ipek, orlon, akrilik karışımları ve poliamid boyanmasında da kullanılırlar (Başer ve İnanıcı, 1990).

Kimyasal reaksiyon sonucu oluşan kovalent bağdan dolayı elde edilen boyanın yapılan yıkamaya karşı dayanımı ve fiksajı yüksek ve renkleri çok parlaktır. Reaktif boyar maddelerin molekülleri çok küçük olduğundan elyaf içine difüzyon hızları büyüktür, dolayısıyla boyama kısa sürede tamamlanır. Reaktif boyar maddeler ile yapılan boyama işlemi genellikle 5-6 pH değerinde zayıf asit banyolarında amonyum sülfat ve özel anfoter maddeler varlığında gerçekleştirilir. Reaktif boyalar oldukça uzun zincirli büyük moleküllü boyalardır, biyolojik parçalanabilirlikleri yok denecek kadar azdır. Dolayısıyla geleneksel arıtma yöntemleri ile giderilmeleri mümkün değildir.

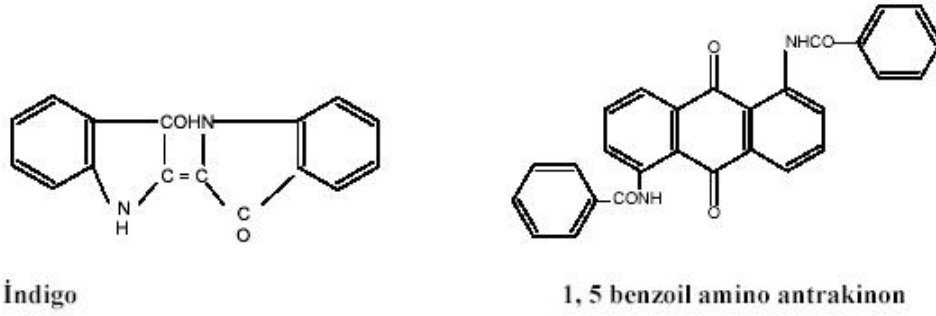
Sülfür Boyar Maddeler: Sülfür boyalar, parça boyama, iplik boyama, flok boyama ve yün sentetik elyaf karışımlarını boyamada kullanılırlar. Vat boyalar gibi, sülfür boyalarda su içinde çözünmezler, alkali koşullar altında leuko formuna dönüşerek su içinde çözünebilir hale gelirler ve elyafa afiniteleri artar. Elyaf üzerine adsorpsiyondan sonra renklendirici okside olur ve orjinal çözünmez formuna geri

döner. İndirgen ajan, tuzlar, alkali ve elyafa tutunmamış boya durulama ve yıkama ile giderilir. Sülfür boyar maddeler amino ve nitro gurupları içeren organik bileşiklerin, sülfür veya sodyum sülfid ile yüksek sıcaklıkta reaksiyonu sonucu elde edilir ve genellikle alkali banyolarda pamuk elyafın boyanmasında kullanılır. Ayrıca poliamid ve viskon rayon boyamada kullanılabilirler. Genellikle koyu mavi, siyah, kahve gibi koyu renkleri kullanılır. Sülfür boyalar suda çözünmezler, kimyasal indirgeyici maddelerle alkali çözeltide çözünür hale getirildikten sonra yüksek sıcaklıkta (100°C'de) kullanılırlar. Aşağıda tipik bir sülfür boya yapısı verilmektedir.



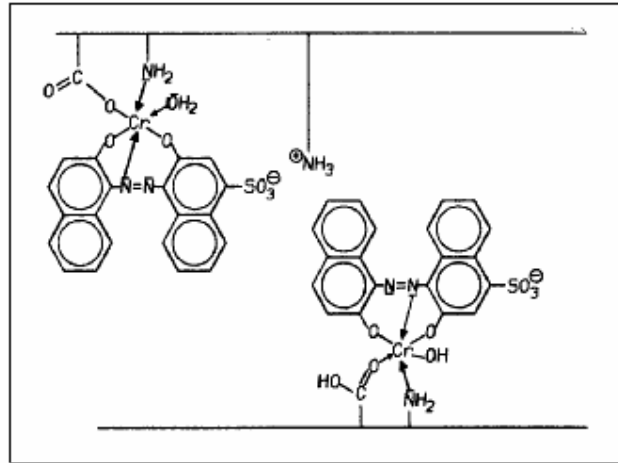
Şekil 1.4. Sülfür boyar madde örneği

Küp Boyar Maddeler: Bu tip boyaların molekül yapılarında en az iki oksijen atomu ve karbonil grubu bulunur ve renkli bileşiklerdir. Su içinde çözünürlükleri yoktur. Donmaya karşı dayanıklı, kurumayan, çökmeyen, dispersiyon haline getirilmiş sıvılarda yaygın olarak kullanılır. Sadece indirgen ajanlar ile suda çözünür hale getirilerek boyamada kullanılırlar. Daha sonra oksidasyonla yeniden çözünemez hale getirilirler. İndirgen ajan olarak Na_2SO_4 , NaOH ve NaHSO_3 kullanılır. Oksidasyon için ise hava kullanılır. Daha çok selülozik, kısmen de protein elyafın boyanmasında kullanılır. Isığa, yıkamaya, sürtünmeye karşı dayanıklıdırlar İndigoid ve antrakinoid bu tip boyar maddelerin iki ana tipik grubudur .



Şekil 1.5. Küp boyar madde örnekleri

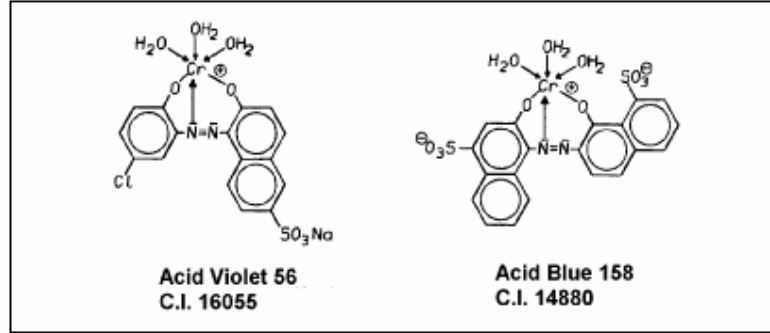
Mordant Boyar Maddeler: Mordant boyar maddeler asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içeren ve doğal elyaf ile kararsız bileşikler oluşturan boyar maddelerdir. Bu nedenle, öncelikle elyaf üzerine elyafa ve boyar maddeye karşı afinitesi eşit bir madde uygulanır. Ardından elyaf ile boyar madde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona girer. Mordant olarak genellikle krom, bazen de Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılır. Bu tip boyalar ile kromat ve dikromat gibi tuzlar kullanıldığından çıkis sularında bu iyonlara rastlanır.



Şekil 1.6. Mordant boya örnekleri

Metal – Kompleks Boyar Maddeler: Bazı azo boyar maddelerin metal iyonları ile kompleks oluşturmasıyla meydana gelmiş boyar maddelerdir. Metal katyonu olarak Co, Cr ve Ni iyonları kullanılır. Krom kompleksleri daha çok yün,

poliamid, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyamacılığında kullanılır. Işık ve yıkama haslıkları yüksektir.



Şekil 1.7. Metal-kompleks boyar madde örnekleri

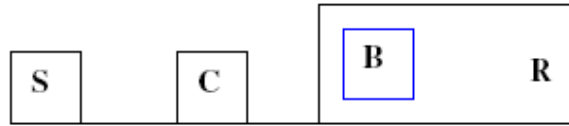
Bazı metal kompleks boyalar, organik halojen içerebilmektedir. Tutunmamış boyadan kaynaklanan ağır metaller de bu tip boya kullanan işletmelerin çıkış sularında bulunabilir. Fakat Cr(III) ve diğer geçiş metalleri kromoforun bir parçasıdır.

Pigment Boyar Maddeler: Tekstil elyafını boyamanın bir diğer yöntemi de organik ve inorganik pigmentlerdir. Pigmentlerin doğal halde elyaf afiniteleri olmadığından malzeme ile kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmazlar. Ancak yardımcı bir bağlayıcı reçine ile elyaf üzerine tutunurlar. Suda çözünmediklerinden su içinde emülsiyon şeklinde kullanılırlar. Emülsiyon, elyaf veya kumaşa emdirildikten sonra bozulur. Pigment, kumaş yüzeyinde ince dağılmış halde kalır. Sıkılarak kurutulduktan sonra 140–170°C’de ısıfiksaj yapılır. Özellikle açık renklerde yıkama ve ışık haslıkları iyidir. Sürtünme haslığının yüksek olmayışı, koyu renklerin elde edilmemesi, bağlatıcı filmin hava etkisiyle parçalanması, bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi dezavantajlarıdır.

Anilin Siyahı: Anilin siyahı, anilin oksitlenmesi ile elde edilir ve çözünmez bir pigmenttir. Pamuk ve poliamid elyafın boyanmasında, parlaklık şiddeti yüksek olduğu için tercih edilir.

1.5.1. Reaktif Boyarmaddelerin Özellikleri

Bütün reaktif boyarmaddelerde ortak olan özellik, hepsinin kromoforu taşıyan renkli bir grup yanında bir reaktif grup, bir köprü grubu ve bir de moleküle çözünürlük sağlayan gruptan oluşmasıdır. Bir reaktif boyarmaddenin karakteristik yapısı şematik olarak şu şekilde gösterilebilir:



Şekil 1.8. Bir reaktif boyarmaddenin karakteristik yapısı

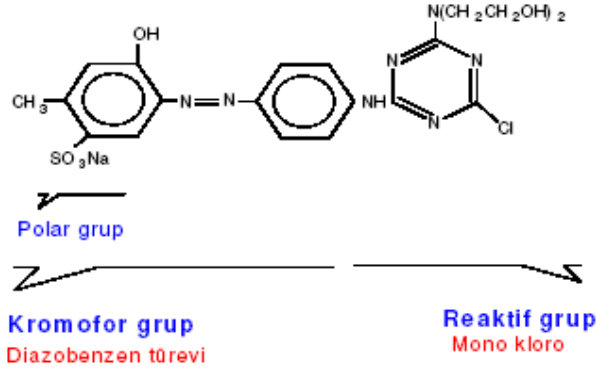
S: Suda Çözülebilir Grup (Genellikle $-\text{SO}_3\text{Na}$, $-\text{SO}_3\text{H}$): Selüloz ve protein elyafı boyayabilen reaktif boyarmaddelerde 1-4 adet sülfonik asit grubu bulunur. Moleküle çözünürlük sağlayan bu özel gruplara poliamid elyafı boyayan reaktif dispersiyon maddelerde rastlanmaz. Bunlarla dispers boyama yöntemine göre boyama yapılır. Selülozik elyafın boyamasında son yıllarda çokça kullanılan reaktif boyarmaddeler yapılarındaki bu anyonik grup nedeniyle anyonik azo boyarmaddeler konusunun içerisinde yer almaktadır.

C: Moleküle Renk Veren Grup: Reaktif boyarmaddenin molekülünde, renk verici grup olarak kimyasal sınıflandırmada gördüğümüz her sınıfa rastlamak mümkündür. Ancak genelleme yapmak gerektiğinde sarı, turuncu ve kırmızı boyarmaddelerin basit monoazo yapısında, mor, koyu, kırmızı ve lacivert renklerin bakırlı mono ve diazo yapısında, parlak ve açık mavi renklerin ise antrokinon ve ftalosiyanın türevleri olduğu söylenebilir.

B: Köprü Bağları: Moleküldeki renkli grup ile reaktif grubu birbirine bağlayan $-\text{NH}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{SO}_2-$ gibi gruplardır. Bunların köprü görevi görmekten baska etkileri de vardır. Örneğin reaktif grubun reaktivitesi üzerine etki eder. Bir imino köprüsünün dissosiyasyonu reaktiviteyi on kat düşürebilir. Böyle durumda substantivite ve buna bağlı olarak bağlanma hızı düşer. Ayrıca köprü bağlarının önemli bir özelliği boyarmadde ile elyaf bağının ayrılmasının önlenmesidir.

R: Reaktif Grup: Elyaftaki fonksiyonel grup ile kovalent bağ oluşturan gruptur. Reaktif grup ile reaksiyon verebilecek olan fonksiyonel gruplar, selülozda hidroksil, yün ve ipekte ise amino, karboksil, hidroksil ve tiyoalkol gruplarıdır. Poliamidde ise birkaç tane uç amino ve karboksil grubu vardır. Bütün bu gruplar nükleofilik karakterdedir ve bu nedenle reaktif grubun yapısındaki elektrofilik merkeze katılırlar.

Boyamanın yapıldığı ortamda su da mevcut olduğundan sudaki hidroksit iyonları da reaktif grup ile reaksiyona girebilirler. Yani boyarmaddenin hidrolizi söz konusudur. Hidrolize uğramış boyarmadde elyaf ile reaksiyona girmez. Elyaf-boyarmadde bağlanma reaksiyonu ile su-boyarmadde hidroliz reaksiyonu birbirleri ile yarışma halinde olduğundan şartlar bağlanma reaksiyonu yararına olacak şekilde hazırlanmalıdır. İkinci olarak reaktif boyarmaddelerle boyamanın başarısı elyaf boyarmadde arasındaki kovalent bağın stabilitesine de bağlıdır. Bu bağın yıkama ve apre işlemlerinde hidrolize karşı dayanıklı olması önemlidir.



Şekil 1.9. Örnek reaktif boya molekülü

1.5.2. Reaktif Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

1.5.2.1. Reaktif Grubun Kimyasal Yapısına Göre Sınıflandırılması

A) Oynak halojen atomu içeren heterosiklik halka sistemleri, nükleofilik bimoleküler substitüsyon mekanizmasına göre reaksiyon verirler. Bu gruba ait önemli reaktif gruplar şunlardır:

- Ø Diklortriazin
- Ø Monoflortriazin
- Ø Triklorprimidin
- Ø Diflormonoklorprimidin
- Ø Flormetilklorprimidin
- Ø Diklorkinoksalin

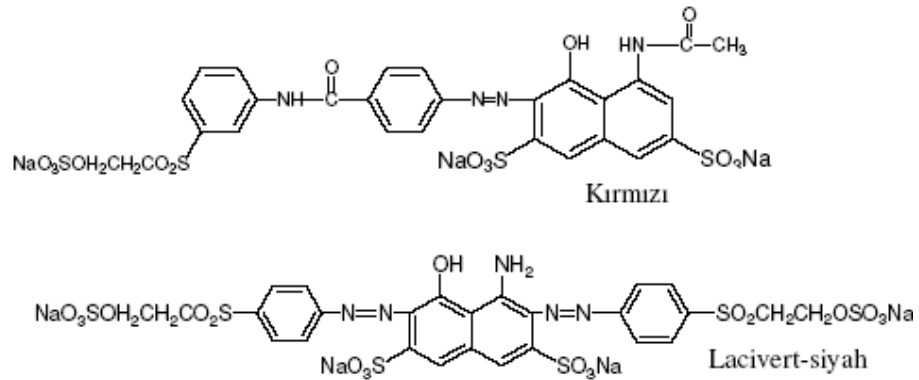
B) Nükleofilik adisyon mekanizması ile eter bağı oluşturanlar. Selülozik elyafın boyanmasında kullanılan bu gruba ait olan önemli boyarmadde grubu β -Sülfatoetilsülfon (Vinilsülfon) boyarmaddeleridir.

1.5.2.2. Kromofor Gruplarına Göre Sınıflandırılması

Reaktif boyar maddeler de bulunan kromofor gruplarının çoğu asit boyar maddelerinden türetilmiştir. Çoğunlukla azo, antrakinon ve fitalosiyanin türevleridir.

A) Azo Grubuna Sahip Reaktif Boyarmaddeler:

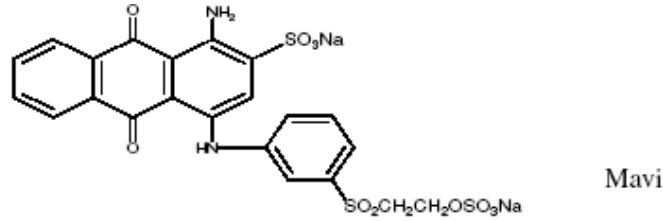
Kromofor yapılarında azo (-N=N-) grubu bulunduran reaktif boyarmaddeler olup çoğu reaktif boyarmadde grupları bu sınıfa dahildir. Aşağıda azo grubuna ait farklı tiplerde reaktif boyarmadde yapıları görülmektedir.



Şekil 1.10. Azo grubuna ait farklı tiplerde reaktif boyar madde yapıları

B) Antrokinon grubuna sahip reaktif boyarmaddeler:

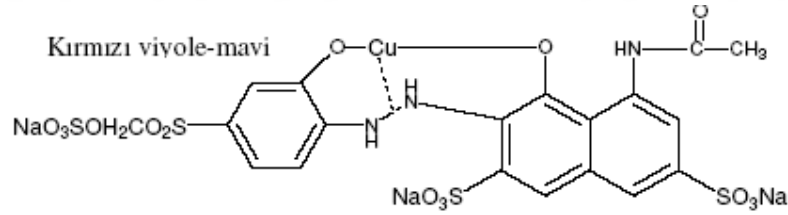
Kromofor yapılarında antrokinon grubu bulunduran reaktif boyar maddelerdir.



Şekil 1.11. Kromoforlarında fitalosiyanın grubu bulunduran reaktif boyarmadde örneği

C) Metal-kompleks azo grubuna sahip reaktif boyarmaddeler:

Kromofor yapılarında metal-kompleks azo grubu bulunduran reaktif boyarmaddelerdir. Metal kompleksi azo grubunun ışık enerjisine karşı dayanıklılığını artırmaktadır.



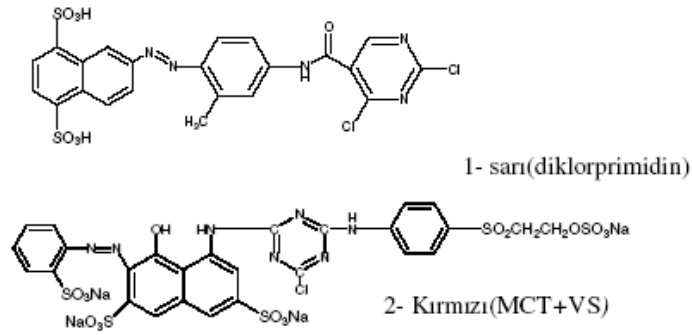
Şekil 1.12. Kromofor yapılarında metal-kompleks azo grubu bulunduran reaktif boyarmadde örneği

1.5.2.3. Reaktifliklerine Göre Sınıflandırma

Reaktif boyarmaddeleri reaktifliklerine göre soğukta boyayanlar (ılıkta boyayanlar da bu gruba dahil) ve sıcakta boyayanlar olarak iki gruba ayırmak mümkündür.

1- Soğukta Boyayan Reaktif Boyar Maddeler: Diflormonoklorprimidin, diklortriazin, monoflortriazin, diklorkinoksalin ve vinilsülfon boyarmaddeleri bu gruba dahildir. Ancak vinilsülfon boyarmaddelerini soğuk ve sıcak reaktif gruplar arasında geçiş grubu olarak kabul etmek daha doğru olacaktır.

2- Sıcakta Boyayan Reaktif Boyarmaddeler: Monoklortriazin, triklorprimidin ve florklormetilprimidin gibi reaktif boyarmaddeler bu grubun önemli üyelerindendir. Asağıda monofonksiyonel (1) ve bifonksiyonel (2) reaktif boyarmadde yapılarına ait birer örnek görölmektedir. Bifonksiyonel tip reaktif boyarmaddeler iki tane reaktif grubuna sahiptirler.



Şekil 1.13. Monofonksiyonel (1) ve bifonksiyonel (2) reaktif boyarmadde yapılarına ait örnekler

Reaktif boyarmaddelerin boyama yöntem ve şartlarını reaktif grup belirler. Çünkü boyarmaddenin reaksiyon yeteneğini bu grup tayin eder. Suda çözünürlük kazandıran gruplar ihtiva ettiklerinden suda çözünürler ve substantif boyar maddelerde olduğu gibi boyamalar doğrudan doğruya bunların sudaki çözeltileriyle yapılır. Reaktif boyarmaddeler selülozun -OH gruplarıyla, poliasidlerin -NH₂ grupları ve protein esaslı liflerdeki -NH₂ ve -SH gruplarıyla kovalent bağ oluşturacak şekilde reaksiyon verirler.

1.5.2.4. Reaktif Boyarmaddenin Reaktifliği

Reaktif boyarmaddenin lif ile reaksiyona girme koşulları ve mekanizması, boyarmaddedeki grupların reaktiflik derecesine bağlı olarak değişiklik gösterir. Boyarmaddenin aplikasyon özelliği renk verici grup tarafından belirlenmektedir. Boyar maddenin reaktifliği, heterosiklik halkaya, substituent grubun özelliklerine, diğer substituentlerin özelliklerine bağlıdır. Boyarmadde ile lif arasındaki kovalent

bağ, bunlardaki halkaya bağlı bir substituentin elyaf makromolekülündeki fonksiyonel gruplar ile yer değiştirmesi sonucu oluşur. Bu gruplar (-OH, -NH₂, -SH) gruplarıdır.

1.6. Boya Atıksularının Arıtımı

Tekstil atıksularının arıtımında fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere birçok farklı metot kullanılmaktadır. Boyalı atıksuların klasik arıtım yöntemleri biyolojik oksidasyon, kimyasal koagülasyon ve adsorpsiyondur. Biyolojik metotların uygulanması ucuz ve basittir. Ancak, aktif çamur gibi klasik biyolojik arıtım yöntemleriyle boyalı atıksular büyük oranda giderilememektedir. Çünkü ticari boyaların çoğu kompleks bir yapıya sahiptir ve kimyasal yapısı ile moleküler büyüklüğünden dolayı biyolojik olarak parçalanamamaktadır. Kimyasal koagülasyon ve adsorpsiyon yöntemlerinde ise kirleticilerin sadece bir fazdan diğer faza transferi söz konusu olup, büyük miktarda çamur ve atık oluşmakta ve bunların giderilmesi için daha ileri bir arıtım zorunlu hale gelmektedir. Bu nedenle, boya moleküllerinin tam parçalanmasını sağlayan yeni arıtma teknolojilerinin geliştirilmesine odaklanılmıştır. Boyalı atıksuların etkili ve uygun yöntemlerle arıtılması tekstil sektörü için önemli bir konu olup deşarj standartları ile ilgili olarak konulan kısıtlamalar da günden güne daha katı hale gelmektedir. Tekstil boyama ve bitim işlemlerinden kaynaklanan atıksuların içindeki kalıcı ve toksik endüstriyel kirleticilerle kirlilik yükünün azaltılmasında ileri oksidasyon prosesleri (Advanced Oxidation Processes (AOP's)) yirmi yıldan fazla süredir başarı ile uygulanmaktadır (Vandervivere ve ark. 1998; Azbar ve ark. 2004). İleri oksidasyon prosesleri (Fenton (H₂O₂/Fe⁺²), Fenton-benzeri (H₂O₂/Fe⁺³), foto-Fenton (UV/H₂O₂/Fe⁺²), ozon türleri (O₃/H₂O₂, O₃/UV) ile homojen ve heterojen fotokatalizörlü oksidasyon prosesleri tekstil atıksularından renk, KOI ve TOK gideriminde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır (Lin ve Lai 2000; Chen ve ark.2003). Günümüzde, toksik organik kirleticilerin giderimi için ileri oksidasyon yöntemlerinin kullanımı büyük ilgi uyandırmaktadır. İleri oksidasyon yöntemleri verimli olmaları, seçici olmamaları ve geniş kullanıma sahip olmaları nedeniyle, ümit verici bir yöntem olarak

görülmektedir. İleri oksidasyon prosesleri ile toksik ve biyolojik parçalanmaya dayanıklı organik maddelerin zararsız formlara dönüşmesi yoluyla giderilmesi sağlanmaktadır.

1.7. İleri Oksidasyon Proseslerinin Üstünlüğü

İleri Oksidasyon Proseslerinin diğer proseslere üstünlükleri özetlenecek olursa:

- 1- İleri Oksidasyon Prosesleri yüksek oksidasyon potansiyeline sahip hidroksil radikallerini üretmekte ve bu radikallerle ortamdaki organik ve inorganik bileşenler reaksiyona girmektedir. Hidroksil radikali ($\cdot\text{OH}$) (indirgenme potansiyeli = 2,8 eV/NHE) sulu ortamdaki organik ve inorganik maddelerle reaksiyona giren oldukça agresif, reaktif ve güçlü bir oksidanttır (Legrini ve ark. 1993; Safarzadeh ve ark. 1997).
- 2- Bu reaksiyon sonucunda pek çok organik bileşenin, son ve kararlı ürünler olan su ve karbondioksit kadar mineralizasyonu mümkün olabilmektedir. Dolayısıyla arıtma verimi diğer proseslere göre oldukça yüksektir.
- 3- Klasik arıtma proseslerinde karşılaşılan çamur oluşumu ve çamur bertarafının meydana getirdiği sorunlar ve ek maliyetler bu tip proste neredeyse yok denecek kadar azdır.
- 4- Hidroksil radikalleri ile kirleticiler arasındaki reaksiyonun gerçekleşme süresi özellikle biyolojik arıtma proseslerine göre daha düşüktür.
- 5- İleri oksidasyon prosesleri için diğer arıtma proseslerine oranla daha az alana ihtiyaç duyulur.
- 6- Bu proseslerde sağlanan yüksek orandaki arıtma verimiyle, atıksulardaki kirleticiler büyük oranda giderilebilecek ve işletmeye iyi kalitede geri kazanılmış su elde edilebilecektir. Böylelikle işletme için temiz su kaynağına alternatif bir su kaynağı yaratılacak ve dolayısıyla işletmenin su maliyeti düşürülebilecektir.

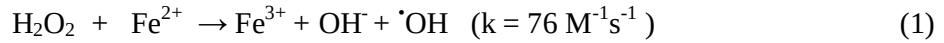
1.8. İleri Oksidasyon Prosesleri

1.8.1. Fenton Prosesi ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$)

İleri Oksidasyon yöntemlerinden biri olan Fenton prosesi ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$), kirlilik yükü fazla ve oldukça renkli olan atıksulara uygulanabilmektedir (Arslan ve ark. 2001; Alaton 2003).

Fenton oksidasyon prosesinde organik maddeler Fe(II) iyonu varlığında H_2O_2 ile reaksiyona girerek atıksu içerisindeki KOİ ve toksisiteyi azaltmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucu Fenton oksidasyonunun mekanizması bulunmuş ve asidik şartlar altında H_2O_2 'ten katalitik bozunmayla hidroksil radikallerinin ($\cdot\text{OH}$) oluştuğu görülmüştür (Harber ve Weiss 1934, Barb ve ark. 1951).

Fenton Prosesi asidik şartlar altında Fe^{2+} iyonunun hidrojen peroksit ile reaksiyonuna dayanmaktadır. Bu reaksiyon sonucu hidroksil radikalleri oluşmaktadır.



Ortamin asidik olması açığa çıkan hidroksil (OH^-) iyonunun proton (H^+) ile nötralleştirilerek reaksiyonun geri dönüşümünü engellemek ve verimi artırmak içindir.

Fenton uygulaması, Fe^{2+} 'nin sadece katalitik miktarının kullanılması, çözültiden kolayca uzaklaştırılabilmesi, H_2O_2 'in H_2O ve O_2 gibi toksik olmayan maddelere bozunması ve hidroksil radikallerinin sudaki mevcut kirleticileri mineralize etmedeki etkinliğinden dolayı önemli ve ekonomik bir ileri oksidasyon yöntemidir. Ancak optimum koşullar sağlanmak zorundadır. pH'ın önemi yanında ($\text{pH} = 3-5$) Fe^{2+} ve H_2O_2 oranları da oldukça önemlidir. Aksi halde organiklerin parçalanmasında önemli rol oynayan $\cdot\text{OH}$ radikallerinin tutulması ve reaksiyona girme eğilimlerinde azalma söz konusu olabilmektedir.

Fenton prosesi, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ oranına bağlı olarak farklı arıtma fonksiyonlarına sahiptir. Fe^{+2} miktarının H_2O_2 'den fazla olması halinde arıtımda oksidasyon yerine

kimyasal koagülasyon etkili olmaktadır. Fenton prosesinin başlıca avantajları şunlardır:

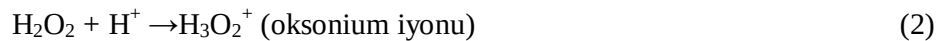
- Ø Hem demir hem de hidrojen peroksitin ucuz olması.
- Ø Homojen katalitik yapısından dolayı kütle transfer sınırlamasının olmaması.
- Ø Prosesin teknolojik olarak basit olması.

Fenton gibi ileri oksidasyon yöntemleri tekstil atıksularının arıtımında son zamanlarda önem kazanmıştır. Fenton prosesinde oluşan hidroksil radikalleri organik maddeyi okside ederek oldukça reaktif ve oksitlenebilir organik radikallerin oluşumunu sağlamaktadır. Fenton prosesinde oksidasyon ve koagülasyon birlikte meydana geldiğinden koagülasyon-flokülasyon prosese göre daha az çamur üretilmektedir. Fenton prosesi; reaktif, direkt, bazik, asit ve dispers boya gibi farklı tipte boya çeşitleri içeren tekstil atıksularından renk ve KOİ gideriminde etkili bir yöntemdir (Lin ve Peng, 1995).

1.8.1.1. Fenton Prosesini Etkileyen Faktörler

Fenton prosesini etkileyen faktörler; Fe^{2+} , Fe^{3+} , H_2O_2 konsantrasyonları, pH, sıcaklık ve organik ve inorganik kirleticilerin miktarıdır. Bu parametreler reaksiyon verimini tayin etmektedir.

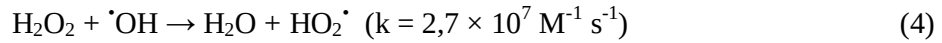
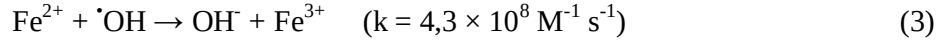
pH'nın Etkisi: Fenton prosesiyle yapılan çalışmalarda, çoğunlukla optimum pH olarak 3 bulunmuştur (Neyens ve Baeyens, 2003; Kuo, 1992; Meriç ve ark., 2004). Daha düşük pH'larda H_2O_2 proton yakalar, daha elektrofilik olur ve Fe^{2+} ile reaktivitesi azalır (Panizza, 2009; Panizza, 2012).



pH 3’de baskın demir türü $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ yapısındadır (Boye, 2002). pH>4 olması halinde çözeltide çeşitli Fe^{3+} hidroksit kompleksleri oluşur. Bunun sonucunda ise demir katalizörü deaktive olur (Zhou, 2007).

Optimum $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ oranı: Optimum reaktif dozajı, işletme maliyeti ve kirleticilerin giderim verimini büyük ölçüde tayin etmektedir. Optimal dozaj, demir ve hidrojen peroksit iyonlarına veya reaktiflerin birbirine nispi oranlarına göre belirlenmektedir.

Demir iyonlarının konsantrasyonunun artmasıyla kirleticilerin giderim hızı artmaktadır. Ancak, belli konsantrasyonun üzerinde bu giderim hızı oldukça azdır. Hatta, fazla demirin kullanılmasından dolayı çıkışta çözünmüş katı madde miktarı artmaktadır. Hidrojen peroksit konsantrasyonunun artmasıyla da kirleticilerin giderim hızı artmaktadır. Ancak; fazla miktarda Fe^{2+} ve hidrojen peroksit aşağıda verilen reaksiyonlara göre hidroksil radikalleriyle reaksiyona gireceğinden tavsiye edilmemektedir (Sun ve ark., 2006).



Kirletici Konsantrasyonu: Atıksulardan renk giderimi hidroksil radikali ($\cdot\text{OH}$) ile sağlanmaktadır. Boya konsantrasyonundaki artış boya moleküllerinin sayısını artıracığından renk giderimi azalmaktadır (Muruganandham ve ark., 2004). Szpyrkowicz ve ark., (2001) Fenton proses ile dispers boyalar için elde ettiği en yüksek KOİ ve renk gideriminin reaktif ve direkt boya için elde edilen sonuca benzer olduğunu ve Fenton prosesin boya tipinden etkilenmediğini belirtmişlerdir (Szpyrkowicz ve ark., 2001). Bunun yanında, reaktif boyalardan Fenton prosesi ile renk gideriminin yüksek çözünürlük ve düşük askıda madde konsantrasyonundan dolayı dispers boyalara göre daha yüksek olduğu belirtilmiştir (Kim, 2004). Kusic ve ark., (2006) antraquinon ve azo kromoforlu iki reaktif boyanın Fenton ve Fenton-benzeri yöntemle KOİ ve renk giderimini araştırmışlardır. Renk gideriminin boyanın yapısından etkilenmediğini, ancak mineralizasyon büyüklüğünün boyanın moleküler yapısına bağlı olarak değiştiğini belirtmişlerdir.

Sıcaklık: Fenton prosesinde diğer etkin bir parametre sıcaklıktır. Yapılan bir çalışmada 30 °C sıcaklık optimum olarak bulunmuştur (Lin ve Lo, 1997). Sıcaklığın 10 °C 'dan 40 °C 'ye artmasıyla parçalanma veriminin değişmediği, 40 °C üzerinde hidrojen peroksitin su ve oksijene parçalanmasının artmasından dolayı soğutma işleminin yapılması gerektiği tavsiye edilmiştir (Rivas ve ark., 2001).

1.8.1.2. Fenton Prosesi ve Toksisite

Tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksular kalıcı, tehlikeli ve toksik özelliğe sahip kirleticiler içermektedirler. Bu kirleticilerin çoğu biyolojik olarak parçalanamamaktadır. Bu tip kirleticilere sahip atıksuların arıtımında ileri oksidasyon yöntemleri iyi sonuçlar vermekte ve tercih edilmektedir. İleri oksidasyon yöntemlerinin en büyük dezavantajı, işletme maliyetinin yüksek olmasıdır. Çoğu zaman, bu tip kirleticilerin tam olarak parçalanması gerekli değildir. Bu nedenle, biyolojik parçalanabilirlik yerine toksisite testinin kullanılmasıyla ileri oksidasyon proseslerin işletme maliyetinin azaltılacağı belirtilmiştir. Ayrıca; biyolojik parçalanma seçilen mikroorganizma tipine bağlı olup, bu yolla elde edilen sonuçlar yapılacak diğer araştırmalar için bir karşılaştırma olanağı vermemektedir. Toksisite testi ise, standart hale getirilebilir ve güvenilir bir yöntemdir. Üç farklı biyotest (*Vibrio fischeri*, *Daphnia magna* ve mikroalg türleri (*Selenastrum capricornutum* veya *Phaeodactylum tricornutum*)), arıtma sırasında toksisite değişimini gözlemlemek için kullanılmaktadır (Alba ve ark., 2002). *Daphnia magna* biyotesti kullanılarak yapılan çalışmalarda, Fenton proses ile toksisitenin tamamen giderildiği belirtilmiştir (Meriç ve ark., 2004-2005; Alaton, 2007). Fenton prosesin; ozon, $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ ve $\text{TiO}_2/\text{UV-} / \text{H}_2\text{O}_2$ proseslerine nispeten daha kötü biyolojik parçalanma, aromatik bileşiklerin giderimi ve toksisite giderimi sağladığını belirtmiştir.

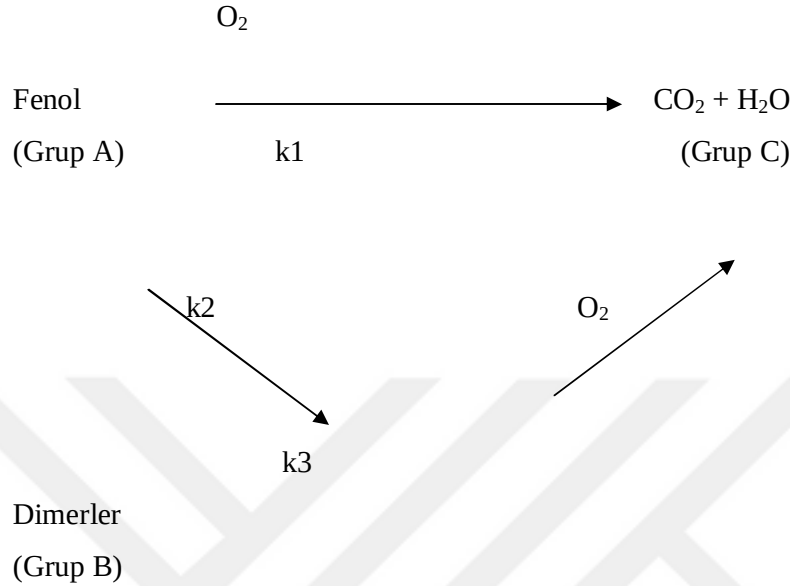
1.8.2. Islak Hava Oksidasyonu

Islak hava oksidasyonu bir sulu faz oksidasyon prosesi olup yüksek sıcaklık ve basınçta (398-593°K, 0,5-20 MPa) organik maddelerle kirletilmiş halde bulunan çamur, sulu çözeltiler ve direk olarak fabrika atık sularına uygulanabilir. Islak Hava Oksidasyonu, atık sulardan organik kirleticilerin tam oksidasyon ile giderilmesini sağlayan bir tekniktir. Islak Hava Oksidasyonu tehlikeli organik maddelerin karbondioksit, su buharına, amonyağa (nitrojen içeren atıklar), sülfata (sülfür içeren atıklar) ve halojen asitlere (halojenli atıklar) dönüşmesiyle sonuçlanır. Yüksek sıcaklık ve yüksek basınçta sudaki oksijenin çözünürlüğü ciddi boyutlarda artar ve bu da oksitlenmenin oluşması için büyük bir güç oluşturur. Suyun çok iyi bir transfer ortamı sağlaması ıslak hava oksidasyonunun başarısında büyük rol oynar. Islak hava oksidasyonu heterojen gaz-sıvı sisteminde oluşur ve sırasıyla şu adımlar gerçekleşir:

- 1- Oksijen fazından sıvı faza gaz transferi.
- 2- Gaz- sıvı ara fazında çözülmüş oksijenin bulk sıvıya transferi.
- 3- Çözülmüş oksijen ve kimyasal arasındaki tepkime.

Islak hava oksidasyonu, yakma ile gidermek için çok seyreltik, fakat biyolojik parçalanma için ise toksik olan organik kimyasal atık sular içeren sistemlerin temizlenmesinde kullanılmaktadır. Çoğu organik bileşik sitokiyometrik olarak yükseltgenir, karbon karbondioksit, hidrojen suya, halojenler halojenürlere, sulfur sülfata, fosfor fosfata, azot ise amonyak veya elementel azota dönüştürülmektedir. Uzun zincir yapısına sahip moleküler bileşikler farklı ara ürünler oluştururken bunların çoğunluğu karalı değildir. Bu ara ürünler daha sonra son ürünlere yükseltgenmektedir (Li ve Goyna, 1991). Organik bileşiklerin ıslak hava oksidasyonu için kinetik bir model geliştirilmiştir. Bu modele göre Islak hava oksidasyon sistemi üç şekilde olabilmektedir:

Tüm başlangıç ve ara ürün organik bileşikler (A), asetik asit gibi refrakter ara ürünler (B) ve yükseltgenmiş son ürünler (C).



Şekil 1.14. Islak Hava Oksidasyonu Li kinetic modeli (Li ve Goyna, 1991)

Islak hava oksidasyonu üzerindeki çalışmalar reaksiyonun birinci dereceden bir hız eşitliğine sahip olduğunu göstermiştir.

$$dc/dt = -kc \quad (5)$$

Burada t reaksiyonun zamanını, k reaksiyonun hız sabitini ve c ise oksitlenebilen maddenin derişimini ifade etmektedir. Islak hava oksidasyon hızı sıcaklığa önemli ölçüde bağlı olmakla birlikte basınç değişimine karşı aynı ölçüde hassas değildir. Oksidasyonu hızlandırmak için bazı metal tuzları ve metal oksitleri homojen ve/veya heterojen katalizör olarak kullanılabilir. Bu proseste oksidasyon sonunda heterojen katalizörün geri kazanılması kolay olduğundan bu tür katalizörlerin kullanılması daha yaygındır.

1.8.3. Ozon (O₃) Prosesi

Ozon endüstriyel kirleticilerin yükseltgenmesindeki uygulamalarda oldukça seçici yükseltgen olarak bilinir. Ozonun sudaki oksidasyon reaksiyonları oldukça karmasıktır. Ozon, sudaki organik maddeyle ya doğrudan ya da çeşitli oksijen

türevleri radikallerle (bunlar ikincil oksidant olarak bilinir) reaksiyona girer. Ozon, organik maddelerle olan reaksiyonlarında oldukça seçici iken ozonun bozunması sonucu oluşan hidroksil radikalleri organik maddelerle seçici davranmadan oldukça reaktif olarak reaksiyona girer. Ozonun bozunması bir dizi reaksiyonlarla gerçekleşir.

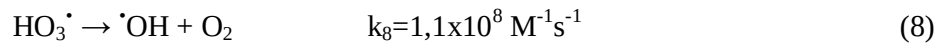
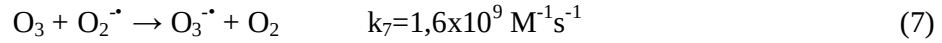
Başlatma adımı: Hidroksil iyonları ve ozon arasındaki reaksiyon sonucunda bir superoksit anyon radikali ($O_2^{\cdot-}$) ve bir hidroperoksil radikali ($HO_2^{\cdot}$) oluşur:



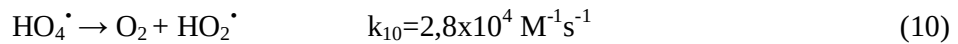
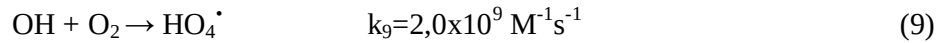
Hidroperoksil radikali bir asit-baz dengesindedir:



Radikal Zinciri: Ozon ve superoksit anyon radikali arasındaki reaksiyon sonucunda ozonür anyon radikali ($O_3^{\cdot-}$) oluşur, bu radikal hızlıca hidroksil radikallerine bozunur:



Oluşan hidroksil radikalleri ozonla aşağıdaki yollarla reaksiyona girebilir (Hoigne, 1982):



$HO_4^{\cdot}$ radikalinin oksijen ve hidroperoksit radikaline bozunmasıyla zincir reaksiyonu yeniden başlatılır (bakınız: başlangıç adımında birinci reaksiyon). Hidroksil radikalini superoksit radikallerine dönüştüren maddeler ($O_2^{\cdot-}/HO_2^{\cdot}$) zincir reaksiyonunu devam ettirirler, bu nedenle bunlara **ilerletici-promotör** denir. Organik

moleküller de promotör gibi davranır. Fonksiyonel gruplara sahip bazı organik maddeler hidroksil radikali ile reaksiyona girerek organik radikaller oluşturabilmektedir ($R^\bullet$):

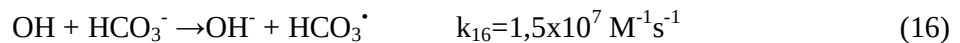
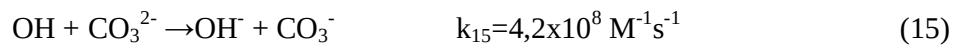


Eğer ortamda oksijen var ise organik peroksi radikalleri ($ROO^\bullet$) oluşabilir ve reaksiyon su şekilde ilerleyebilir:

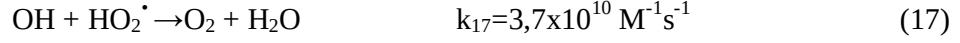


Hoigne tarafından tasarlanan bu reaksiyon yolunun doğrulanması için $HO_4^\bullet$ radikalinin deneysel kanıtı şarttır, bu nedenle Hoigne'nin modeli eksiktir. Tomiyasu ve arkadaşlarının (1985) ürettiği modelde bu radikallerin radikal zincir döngüsüne katılmadığı görülür. Ancak her iki modelden çıkarılan sonuç aynıdır. Hidroksil iyonları tarafından baslatılan ozonun bozunması bir zincir reaksiyonuna yol verir ve sonuçta hızlı reaksiyon veren, seçici olmayan $^\bullet OH$ radikalleri üretilir. Üretilen hidroksil radikalleri örneğin 10^{-4} M başlangıç konsantrasyonunda $10 \mu s$ 'den daha az olacak şekilde çok kısa yarılanma ömrüne sahiptir. Hidroksil radikali elektrofilik özelliklerden dolayı hedef molekülün en yüksek elektron yoğunluklu pozisyonunda reaksiyon verir.

Bitirme-son adım: Bazı organik ve inorganik maddeler hidroksil radikaliyle reaksiyona girerek $O_2^{\bullet -}/HO_2^\bullet$ üretmeyen ikincil radikaller oluşturur. Bu inhibitörler (ya da radikal tutucular) genellikle zincir reaksiyonunu durdurur ya da ozon bozunmasını engeller.



Zincir reaksiyonunun durdurulmasının bir baska olasılığı iki radikalin reaksiyonudur:



Birçok madde zincir reaksiyonunda baslatıcı, ilerletici ve sonlandırıcı olarak rol oynar. Bu maddeler için bazı örnekler aşağıdaki çizelgede verilmistir.

Çizelge 1.1. Ozonun suda bozunmasında bazı baslatıcı, ilerletici ve radikal tutucu maddeler (Staehelin ve Hoigne, 1983; Xiong ve Graham, 1992)

Başlatıcı	İlerletici	Radikal Tutucu
OH^-	Humik asit	$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{HO}_2^-$	Aril-R	PO_3^{3-}
Fe^{2+}	Primer ve Sekonder Alkoller	Humik asit, alkil-R Tert-butil alkol (TBA)

Baslatma adımı ve radikal zinciri basamaklarındaki k_6 - k_{10} hız sabitlerine sahip reaksiyonların birleşmesi sonucunda:



net reaksiyonu elde edilir.

Hidrojen peroksitin fotolizi ile hidroksil radikallerinin stokiyometrik üretimi ozonun fotolizinden daha fazladır. Ancak hidrojen peroksitin 254 nm'deki molar absorpsiyon katsayısı (19,6 L/ mol cm) ozona kıyasla (3300 L/mol cm) oldukça düşüktür. Sonuç olarak, yüksek absorpsiyon katsayısından dolayı pratikte ozonun fotoliziyle daha fazla radikal üretilir. Hidrojen peroksitten yeterli hidroksil radikali üretmek için yüksek hidrojen peroksit konsantrasyonu gereklidir. Ozonun suda mevcut organik maddelerle doğrudan reaksiyonu ($\text{M} + \text{O}_3$) $k=1,0 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ arasında değişen yavaş reaksiyon hız sabitleriyle seçici bir reaksiyondur. Ozon molekülünün doymamış bağla reaksiyona girerek ve bağın kırılmasına yol veren reaksiyonuna Criegee mekanizması denir. Bu mekanizma susuz çözeltilerde kendiliğinden gelişir.

Ozonun alisiklik tat ve koku bileşikleriyle (örneğin, geosmin ya da THM) ve aktive olmayan aromatiklerle (klorlu benzen bileşikleri) reaksiyonu yavaştır. Ozon elektron veren substituent taşıyan aromatik bileşiklerle (örneğin fenol) daha hızlı reaksiyona girer.

Eğer elektron veren bir substituent yoksa ozonlama hızı daha yavaştır. Genellikle iyonize olmuş ya da dissosiyeye olmuş organik bileşikler nötral formlarına göre ozonla daha hızlı reaksiyona girer. Doğrudan ozonlama reaksiyonu radikal reaksiyonlar inhibe edilmişse önemlidir. Radikal tutucu konsantrasyonu arttıkça oksidasyon mekanizması doğrudan reaksiyon yoluna yönelir. Bu nedenle ozonlama mekanizmasında inorganik karbon ve organik karbon önemli rol oynar. $\text{pH} < 4$ olan asidik koşullarda doğrudan reaksiyon baskındır, ancak $\text{pH}=10$ 'dan daha yüksek pH 'larda dolaylı reaksiyon önem tasır. Yer altı ve yüzey sularında ($\text{pH} \gg 7$) her ikireaksiyon yolu önemli olabilmektedir (Staehelin ve Hoigne, 1983). Ozon uygulamaları 70'li yılların başında başlamıştır. Ozonlama ile dikkate değer boyutlarda renk giderimi sağlanabilmektedir. Ozonlama sonucu elde edilen renk giderimi boyanın cinsine göre farklılık göstermektedir. Strickland ve Perkins (1995) tarafından yapılan çalışmada 30 dakikalık bir zaman süresince ozonlanan azoik, dispers/sülfür ve reaktif boya içeren atıksularda başarılı bir renk giderimi sağlanırken, Vat boyar maddesi içeren atıksu için aynı başarıyı gösterememiş ve renk giderimi %50 ile sınırlı kalmıştır. Boya banyosu çıkış sularının ozonlandıktan sonra tekrar kullanılabilmesi tesis için kimyasal madde ve su tasarrufu sağlamakta, atıksu arıtma tesisinin yükü azalmaktadır (Perkins ve ark., 1995). Yüksek kararsızlığına bağlı olarak oldukça iyi bir yükseltgen olan ozon aynı zamanda tekstil yas proseslerinden kaynaklanan atıksularda bulunan yüzey aktif maddeler ve taşıyıcılar gibi diğer kirleticilerin giderilmesine de yardımcı olmaktadır. Ozonla oksidasyon, klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasında da oldukça etkilidir. Boya içeren atık sulara uygulanan dozaj, toplam renge bağlıdır ve giderilecek KOİ bir kalıntı ya da çamur oluşumuna veya toksik ara ürünlerin oluşumuna neden olmaz. Boya içeren atık suların ozonlanmasında hız sınırlayıcı basamak ozonun gaz fazından atık suya olan kütle transferidir. Azo boyar madde içeren atık suların ozonlama yöntemiyle arıtıldığı bir

çalışmada ozon transfer hızının, başlangıç boya konsantrasyonuna, uygulanan ozon dozlaması ve sıcaklığa bağlı olarak arttığı belirtilmiştir. Çalışmanın sonucunda ozonlamanın kimyasal oksijen ihtiyacını %27 ila %87 oranında düşürebildiği ve atıksuyun biyolojik parçalanabilirliğini 11 ila 66 kez arttırabildiği vurgulanmıştır (Wu ve Wang, 2001). Diğer önemli bir avantaj ise ozonun gaz durumunda uygulanabilir olması ve dolayısıyla diğer bazı yöntemlerin aksine atık çamur oluşmamasıdır. Boyalardaki kromofor grupları genellikle konjuge çift bağlı organik bileşiklerdir. Bu bağlar kırılarak daha küçük moleküller oluşturabilir ve renkte azalmaya neden olabilirler. Bu küçük moleküller atıksuyun kanserojenik ya da toksik özelliklerini arttırabilmektedir. Bu durumun önlenmesinde ozonlama ilave bir arıtım metodu olarak da uygulanabilmektedir.

1.8.3.1. Ozonlama Yoluyla Renk Gideriminde Etkili Faktörler

pH'in Etkisi: Ozonun kirleticiler ile reaksiyonu pH'a bağlıdır. Direkt ve indirekt olmak üzere iki tip reaksiyon oluşabilmektedir (Alaton ve ark., 2002; Hsu ve ark., 2001).

A) Direkt Reaksiyon (Moleküler ozon): pH 2 ve altında oluşur (denklem 19). Düşük pH'larda ozon belirli fonksiyonel gruplara sahip bileşiklerle elektrofilik, nükleofilik ya da dipolar katılma gibi seçici reaksiyonlar verir.



B) İndirekt Reaksiyon (Serbest radikal oluşumu): pH 7 ve üzerinde oluşur. (denklem 20 ve denklem 21). Yüksek pH'larda ozon daha hızlı bozunur olur ve baskın olarak hidroksil radikali oluşturur.



Denklem 21’de M kirletici bileşenler ve M_{oksit} yükseltgenen bileşenlerdir. Genel olarak nötr pH’larda ozonun çözünürlüğü düşük olduğundan reaksiyon hızı da düşüktür, düşük pH’larda moleküler ozon reaksiyon verirken yüksek pH’larda oluşan radikaller reaksiyon verir. Hidroksil radikallerinin oksidasyon potansiyeli moleküler ozona göre daha yüksek olduğundan indirekt reaksiyonlarda oksidasyon daha hızlıdır. Ozonlama ile pH arasındaki diğer ilişki ozonlama süresince pH’ta oluşan değişimlerdir. Neamtu ve ark. (2004) dispers boyama atıksuyu ile yaptığı çalışmada başlangıçta pH 6,7 olan banyo pH’ının 30 dakikalık ozonlama sonunda pH 3,76’ya düştüğü, Zhang ve ark. (2004) reaktif boyarmaddelerle yaptıkları çalışmada ise 30 dakikalık ozonlama sonunda banyo pH’ının pH 10’dan pH 3,96’ya düştüğü rapor edilmiştir.

Sıcaklığın Etkisi: Sıcaklık ozonun çözünürlüğü üzerinde etkilidir, artan sıcaklıkla birlikte ozon çözünürlüğü azalır. Çözünürlüğün düşmesi nedeniyle ozonlama etkinliğinin azaldığı söylenemez çünkü sıcaklık artışı reaksiyon hızını da artırmaktadır. Oğuz ve ark. (2005) yaptıkları çalışmada sıcaklığın artırılmasıyla başlangıçta (5 dk.) ozonlama etkinliğinin (renk giderim oranının) azaldığı ancak artan muamele süresiyle birlikte (15 dak.) ozonlama etkinliğinin düşük sıcaklıktaki etkinlikle eşitlendiği rapor edilmiştir. Wu ve Wang (2001)’in yaptığı diğer bir çalışmada da artan sıcaklıkla (10- 40 °C) birlikte ozonlama etkinliğinin arttığı rapor edilmiştir. Her iki çalışmada da değişimin nedeninin artan sıcaklıkla birlikte ozon çözünürlüğündeki düşme buna karşın reaksiyon hızındaki artış olduğu rapor edilmiştir. İncelenen literatürün genelinde denemeler düşük sıcaklıklarda (oda sıcaklığı, 20 °C civarı) yapılmıştır. Atık su için bu sıcaklık uygun görünmektedir çünkü atık suyun sıcaklığını artırmaya çalışmak ilave maliyetler getirecektir.

Mekanik Karıştırmanın Etkisi: Ozonlamada etkinliği sınırlandırıcı faktörlerin başında ozonun gaz fazından sıvı faza kütle transferi gelmektedir (Wu ve Wang, 2001; Saunders ve ark., 1983; Lin ve Liu, 2003). Lin ve Liu (2003) çalışmalarında artan rotor hızı ile birlikte ozonlama ile renk giderimi etkinliğinin arttığını rapor etmişlerdir. Etkinlikteki bu artışın nedeni olarak boyarmadde oksidasyonunun hızlı gerçekleşen bir reaksiyon olması ve kütle transferinin tüm prosesler için sınırlandırıcı bir faktör olması gösterilmiştir. Çalışmada bir rotor

vasıtasıyla mekanik karıştırma gerçekleştirilmiş ve oluşan merkezkaç kuvvetinin, ozonun gaz fazından sıvı faza geçmesinde kütle transfer katsayısını düşürdüğü belirtilmiştir. Aynı çalışmada sıvı sirkülasyonunun etkisi de araştırılmış ve çözelti sirkülasyonundaki artışın ozonlama etkinliğini düşürdüğü, bunun muhtemel nedeninin de ozon ile çözeltinin etkileşim süresinin kısılması olduğu belirtilmiştir.

Atıksu Bileşenlerinin Etkisi: Atıksu bileşenleri olarak hem boyarmadde konsantrasyonunun hem de çözeltide mevcut yardımcı kimyasal maddelerin etkisi söz konusudur. Boyarmadde konsantrasyonunun artmasıyla ozonlama etkinliğinin düştüğü birçok literatürde belirtilmiştir (Sevimli ve Sarıkaya, 2002; Arslan ve Balcıoğlu, 2000; Lin ve Liu, 2003; Konsowa, 2003; Hsu ve ark., 2001).

Ozon suda kısmen çözündüğü için boyarmadde konsantrasyonu arttığında ortamdaki boyarmadde ile reaksiyona girecek yeterli ozon bulunmayacağından ozonlama verimi düşmektedir. Ozonlama etkinliğinin düşmesinin diğer açıklaması ise başlangıç boyarmadde konsantrasyonu yüksek tutulduğunda oluşan ara ürünlerin ozonu tüketerek verimi düşürdüğü şeklindedir (Sevimli ve Sarıkaya, 2002; Wu ve Wang, 2001). Banyoda bulunabilecek diğer kimyasalların oluşturabileceği başlıca sorun ozonlamada etkiyi sağlayan moleküler ozonun ya da yüksek pH'larda hidroksil radikallerinin bu kirleticiler tarafından tüketilmesidir ki klor, karbonat ve bikarbonatın hidroksil radikalleri ile reaksiyona girdikleri literatürde rapor edilmiştir (Alaton ve ark., 2002). Muthukumar ve Selvakumar (2004) asit boyarmaddelerin renk giderimi üzerine yaptıkları çalışmada tuz mevcudiyetinin gerekli renk giderimi süresini uzattığını, bu bağlamda süreyi sodyum klorürün sodyum sülfattan daha çok uzattığını rapor etmişlerdir.

Arslan ve Balcıoğlu (2000)'nun reaktif boyarmaddelerle yaptığı çalışmada ise temel reaktif boyama yardımcıları olan tuz sodyum klorür (NaCl) ve sodyum karbonatın (Na_2CO_3) renk giderimi verimine etkisinin olmadığı, bununla birlikte sodyum karbonatın organik kirlilik uzaklaştırmada engelleyici etkisinin olduğu rapor edilmiştir. Neamtu ve ark. (2004) dispers boyarmaddelerle yaptıkları çalışmada da yardımcı kimyasal olarak kullanılan dispersatörün renk giderimi ve KOİ giderimi etkinliklerini önemli oranda düşürdüğü rapor edilmiştir

Ozon Dozunun Etkisi: Oksidasyon reaksiyonlarını moleküler ozon ya da ozonun reaksiyonlarıyla oluşan radikal türleri verdiğiinden ozon dozu ya da ozonlama süresi arttıkça ozonlama etkinliğinin artacağı açıktır. (Sevimli ve Sarıkaya, 2002; Oğuz ve ark., 2005; Wu ve Wang, 2001; Koch ve ark., 2002; Konsowa, 2003; Ciardelli ve Ranieri, 2001).

1.8.3.2. Ozonlamanın Renk ve Organik Madde Giderimi Üzerine Etkisi

Ozonlama ile renk giderimi konusunda oldukça başarılı sonuçlar rapor edilmiştir bununla birlikte KOİ değerlerindeki azalma renkteki kadar güçlü olmamaktadır. Araştırmacılar bazı durumlarda renk tamamen giderildikten sonra ozonlamaya devam ederek KOİ gideriminde daha yüksek oranlara ulaşmaya çalışmışlardır (Arslan ve Balcıoğlu, 2000).

Literatüre göre ozonlama süresi olarak en çok 30 dakikanın tercih edildiği görülmüştür (Strickland ve Perkins, 1995; Neamtu ve diğ., 2004; Oğuz ve ark., 2005; Wu ve Wang, 2001; Selçuk, 2005). Bazı araştırmacılar tam renk giderimine kadar işleme devam etmeyi tercih ederken (Muthukumar ve Selvakumar, 2004; Hsu ve diğ., 2001), ozonlamaya 60 dakika (Arslan ve Balcıoğlu, 2000; Ciardelli ve Ranieri, 2001), 90 dakika (Hsu ve diğ., 1998; Koch ve ark., 2002) ve hatta 210 dakikaya kadar (Szpyrkowicz ve ark., 2001) devam eden araştırmacılar olmuştur.

1.8.3.3. Ozonlama Sonucu Oluşan Ürünler

Reaktif (CI Reactive Red 120) ve dispers (CI Disperse Red 354) boyarmaddelerle yapılan iki ayrı çalışmada ozonlama sonucu oluşan başlıca ürünler sülfat, nitrat, format ve oksalat olarak belirlenmiştir (Neamtu ve ark., 2004; Zhang ve ark., 2004). Nitratın boyarmaddenin azo ve amino gruplarının oksidasyonundan, sülfat ise disperse boyanın oksidasyonundan oluşmaktadır (Neamtu ve ark., 2004). Ayrıca banyo pH'larında ozonlama sonucu meydana gelen düşmelerin (Strickland ve Perkins, 1995; Neamtu ve ark., 2004; Zhang ve ark., 2004; Koch ve ark., 2002) bu ürünlerin asit anyonları formunda olmalarından kaynaklandığı rapor edilmiştir

(Neamtu ve ark., 2004; Koch ve ark., 2002). $BOI_5:KOI$ oranı biyobozunabilirliğin bir göstergesidir ve ozonlama sonunda bu oran artmakta, yani atık suyun biyobozunurluğu artmaktadır (Sevimli ve Sarıkaya, 2002; Wu ve Wang, 2001; Koch ve ark., 2002). Ozonlama sonucu oluşan ürünlerin toksitesini ölçmek amacıyla algler üzerinde test yapılmış ve oluşan ürünlerin alglere karşı toksik özellik göstermediği rapor edilmiştir (Konsowa, 2003).

1.8.4. Foto Oksidasyon Teknolojileri

Foto-UV/Oksidasyon teknolojileri, ya uygun bir oksidan madde (hidrojen peroksit ya da ozon) ilavesiyle homojen bir ortamda yada yarı iletken partiküller (örn. titanyum dioksit) içeren heterojen bir ortamda meydana gelmektedir. Reaksiyonun gerçekleştiği ortama göre de homojen prosesler (UV/H_2O_2 , UV/O_3) ve heterojen prosesler (yarı iletken partiküllerin fotolizi) olarak adlandırılmaktadır. Hidroksil radikalleri, Fenton reaksiyonu olarak bilinen reaksiyonla da meydana gelmektedir. Fenton prosesinde $\cdot OH$, hidrojen peroksitin Fe^{+2} ve Fe^{+3} tuzlarıyla reaksiyona girmesi ile meydana gelmektedir.

1.8.4.1 Homojen Prosesler

1.8.4.1.1. UV /Hidrojen Peroksit (UV/H_2O_2) Prosesi

UV ($\lambda = 200-280$ nm; en çok kullanılan 254 nm) Radyasyonu kullanılarak H_2O_2 deki O-O bağının kırılarak $\cdot OH$ radikallerinin oluşması prosesin temelini oluşturur. UV/H_2O_2 ile reaktif boyaların arıtılabilirliği üzerine yapılan çalışmalara bakıldığında, bu metodun reaktif boyaların renk gideriminde başarılı olarak uygulanabileceği görülmektedir (Gogate ve Pandit; 2004; Muruganandham ve Swaminathan, 2004; Shu ve Chang, 2005). Bu prosesin en önemli avantajı, renk giderimi esnasında atıksuda bulunan organiklerin tamamen mineralize olabilmesi sonucu ilave arıtma problemleri oluşmamasıdır.

UV ışınlaması altında, H_2O_2 'nin fotolizi sonucunda iki adet hidroksil radikali oluşmaktadır. Oluşan radikaller daha sonra organik kirleticilerle reaksiyona girer veya bir H_2O_2 parçalanma-oluşma döngüsüne uğrar (Crittenden ve ark., 1999).



H_2O_2 'nin bu parçalanma-oluşma döngüsü Benitez ve ark. (1996)'nın belirttiği gibi, arıtma süresince sabite yakın bir H_2O_2 konsantrasyonunu ifade etmek için kullanılmıştır. Daha öncekilerde görüldüğü gibi H_2O_2 hidroksil radikalleri için işe yarayıcı bir rol oynar. Burada dikkat edilmesi gereken durum, aşırı H_2O_2 dozunun radikal parçalanmalarını engelleyebilir olmasıdır. Diğer taraftan da, yeterli H_2O_2 , hidroksil üretimini hızlandıran UV'yi absorbe edebildiğinden gerekli bir unsurdur. Teorikte (22. reaksiyona göre) UV/ H_2O_2 prosesinde başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun fazla olması oluşacak giderilmek istenen hedef kirlilikle reaksiyona girecek olan $\cdot OH$ radikal miktarını artırır.

Hidrojen peroksitin doz aşımı, 23. reaksiyona göre ortamdaki $\cdot OH$ Radikallerinin tüketilerek peroksi radikalleri oluşmasına ve bozunma reaksiyon veriminin düşmesine neden olur. Oluşan peroksi radikalleri hedef kirleticilerle reaksiyon verebilir ama reaksiyon hızı $\cdot OH$ radikale göre oldukça düşüktür.

H_2O_2 , 200-300 nm dalga boyları aralığında düşük molar absorblama kapasitesine sahiptir. Bu nedenle, su içerisindeki askıda katı maddeler ve organik bileşikler ile UV'yi absorblama rekabetine dayanıklı değildir. Organik bileşikler aktive olduktan sonra, daha hızlı bir şekilde H_2O_2 ile reaksiyona girebilirse, H_2O_2 /UV prosesinde baştan sona parçalanmaya daha fazla katkı sağlaması beklenebilir (Zhou ve ark., 2002).

Bu prosese etki eden başlıca faktörler, parçalanması istenen hedef bileşiğin başlangıç konsantrasyonu, H_2O_2 dozu, atıksu pH sı, bikarbonat varlığı ve reaksiyon süresidir. Boya banyosunun kompozisyonu önemlidir. Çünkü çözelti içinde mevcut bikarbonat, karbonat ya da diğer reaktif safsızlıklar hidroksil radikalleriyle

reaksiyona girmektedir. Karbonat ve bikarbonat iyonları hidroksil radikalleri tutucu olarak bilinmektedir.

Bozunma prosesinin kinetik hız sabiti, kirliliğin başlangıç konsantrasyonu ile ters orantılıdır. (Robinson ve ark., 2001).

Genellikle, pH 7 olduğunda, UV radyasyon şiddeti yüksek olduğunda, farklı boya sınıfları için farklı değerler alan optimum miktarda hidrojen peroksit uygulandığında ve boya banyosu yükseltgenme potansiyeli peroksitten büyük olan oksitleyici maddeler içermediğinde etkili bir renk giderimi sözkonusudur (Slokar ve Marechal, 1998).

Boya içeren atıksuların fotokimyasal yöntemlerle arıtılmasının en önemli avantajı atık çamur oluşmaması ve kötü kokulara neden olan organiklerin önemli derecede azaltılmasıdır.

1.8.4.1.2. UV/Ozon (UV/O₃) Prosesi

Ozonun suda UV ışığıyla fotolizi, OH[•] oluşturmak üzere UV radyasyonu ya da ozonla reaksiyona giren H₂O₂ oluşturmaktadır. Bu reaksiyon aşağıda gösterildiği şekilde gerçekleşmektedir.



ya da



1.8.4.2. Heterojen prosesler (Yarı İletken Partiküllerin Fotolizi)

UV ışığı ve yarı iletken partiküllerin varlığında kirleticilerin bozunması yani fotokatalitik bozunma, birçok organik kirletici ve toksik madde bozunmasında önemli bir yoldur. Fotokatalitik bir sistem, bir çözücünde süspanse halde bulunan yarı

iletken partiküllerden meydana gelmektedir. Hidroksil radikalleri fotokatalitik bir sistemde başlıca oksidanlardır.

Birçok metal oksidin yarı iletken olduğu bilinmektedir. Şimdiye kadar fotokatalitik bozunma prosesi için Fe_2O_3 , SrTiO_3 , In_2O_3 , $\text{K}_4\text{NbO}_{17}$, WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 , MoS_2 , SiC ve ZnFe_2O_4 gibi çok sayıda madde; alifatik aromatikler, boyalar, pestisitler ve herbisitler gibi çok sayıdaki organik kirleticinin bozunmasında fotokatalizör olarak kullanılmıştır. Bunlar içerisinde fotokatalitik prosese en uygun ve aktif yarı iletkenin ise, TiO_2 olduğu belirlenmiştir. TiO_2 , geniş pH aralığında yüksek fotokimyasal kararlılığa sahiptir. Bunun yanı sıra, diğer maddelerin aksine korozyona da neden olmamaktadır. TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesi ise, hammaddeye ve TiO_2 'i hazırlamak için kullanılan metoda bağlıdır.

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



Yarı iletkenlerde $\cdot\text{OH}$ oluşumu iki şekilde sağlanmaktadır:

1-) Valans bandı boşluklarının adsorblanan H_2O ya da yüzey OH^- grupları ile reaksiyonu yoluyla;



2-) $O_2^{\cdot-}$ 'den, H_2O_2 oluşumu yoluyla; Yüzeye adsorblanmış olan oksijen iletim bandı elektronlarıyla süperoksit iyonu ($O_2^{\cdot-}$) vermek üzere reaksiyona girer. Asidik koşullarda $O_2^{\cdot-}$ ile H^+ reaksiyonundan perhidroksil radikali ($HO_2^{\cdot}$) oluşabilir. Perhidroksil radikali daha sonra hidrojen peroksit oluşturur.



H_2O_2 'in herhangi bir reaksiyonla parçalanması $\cdot OH$ meydana getirmektedir. H_2O_2 , elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesini azaltan ve $\cdot OH$ meydana getiren elektron alıcısı olarak davranmaktadır. Yarı iletken partikül yüzeyinde meydana gelen H_2O_2 fotolizi (heterojen fotoliz) daha verimlidir ve homojen H_2O_2 fotolizinin gözlenmediği dalga boylarında meydana gelmektedir.



Günümüzde TiO_2 varlığında fotokatalitik bozunma; ucuzluğu, basit oluşu, etkinliği ve son derece düşük organik kirletici seviyeleri sağlanabilmesi nedeniyle ticari açıdan da ilgi görmektedir. Fotokatalitik bozunma işlemlerinde, TiO_2 iki şekilde uygulanmaktadır. Sulu ortamda süspanse halde veya destek materyallerde immobilize edilmiş bir şekilde (örn. kuvars kum, cam, aktif karbon vb). Immobilize TiO_2 kullanımının etkinliği, genellikle süspanse TiO_2 'nin kullanıldığı sistemlere göre daha düşük gibi görünmektedir. Ancak, teknik uygulamalar için immobilize edilmiş TiO_2 kullanımı süspanse halde TiO_2 kullanımına göre daha uygundur. Çünkü sulu ortamda süspanse halde TiO_2 kullanımı durumunda katalizör partiküllerin geri

kazanımı için ilave donanım ve enerji gereksinimine ihtiyaç duyulmaktadır. Katalitik modifikasyon, işletme şartlarının değiştirilmesi (örn. pH), oksidant kullanımı (örn H_2O_2) ve gelişmiş reaktör tasarımı ile sistemin etkinliğini artırmak da mümkündür. Bu faktörler, sistemin etkinliğini artırmanın yanı sıra aynı zamanda fotokatalitik bozunmanın dezavantajı olan enerji maliyetini de azaltmaktadır.





2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Kang ve ark., (2000), tekstil atıksuyundan $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (pH=4), $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (pH=4), $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (pH=7), ve $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (pH=4), prosesleriyle renk giderme verimini sırasıyla %93, %82, %73 ve %64 olarak bulmuşlardır.

Kang ve ark., (2002), polivinil alkol ve R94H reaktif boya karışımından elde ettikleri sentetik tekstil atıksuyundan renk ve KOİ giderimi için Fenton prosesi, Fenton benzeri proses ile +2 ve +3 değerlikli demir ile koagülasyon yöntemini karşılaştırmışlar ve renk giderimi büyüklüğünün Fenton prosesi > Fenton benzeri proses > Fe^{3+} ile koagülasyon > Fe^{2+} ile koagülasyon sıralamasında olduğunu belirtmişlerdir.

Neamtu ve ark., (2004), dispers red 354 azo boyanın giderimi için ozon, Fenton UV/ H_2O_2 ve foto-Fenton prosesi karşılaştırmışlar ve foto-Fenton yöntemin tekstil proseslerinden renk ve toksisite gideriminde en uygun ön arıtım metodu olduğunu belirtmişlerdir.

Azbar ve ark., (2004), poliester ve asetat fiber boyama çıkışlarından renk ve KOİ giderimi için çeşitli ileri oksidasyon proseslerini (O_3 , O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) ve kimyasal arıtım proseslerini ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 ve FeSO_4) karşılaştırmışlardır. KOİ ve renk giderimi için en yüksek sonuçlar $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ kombinasyonu ile elde edilmesine rağmen, Fenton prosesi ile yeterli bir KOİ ve renk giderimi elde edildiğini ve ekonomik olarak daha uygun bir yöntem olduğunu belirtmişlerdir.

Meriç ve ark., (2005), tekstil atıksuyundan KOİ, renk ve toksisite giderimi için Fenton prosesi, ozon ve koagülasyon-flokülasyon yöntemini karşılaştırmışlardır. Fenton prosesi ile ozon yöntemine göre daha yüksek KOİ giderimi ve benzer renk giderimi elde etmişlerdir. Ancak, Fenton prosesinde çamur üretimi ve kimyasal kullanımından dolayı ozon yöntemine göre uygulanılabilirliğinin hala oldukça zor olduğunu savunmuşlardır.

Solmaz ve ark., (2006), biyolojik olarak ön arıtmadan geçirilmiş tekstil atıksuyundan KOİ ve renk giderimi için koagülasyon, Fenton prosesi ve ozonlama

yöntemini karşılaştırmışlar ve Fenton prosesin diğer yöntemlerden daha etkili ve ekonomik olduğunu belirtmişlerdir.

Muruganandham ve Swaminathan (2006), reaktif yellow 14 azo boyanın giderimi için foto-Fenton, UV/TiO₂, Fenton ve UV/H₂O₂ ileri oksidasyon yöntemini karşılaştırmışlar ve renk giderimi büyüklüğünün sırasıyla foto-Fenton>UV/TiO₂>Fenton>UV/H₂O₂ olduğunu belirlemişlerdir.

Alnuaimi ve ark., (2007), nötral red quinon boyanın UV/H₂O₂ ve fenton yöntemi ile renk giderimini karşılaştırmışlardır. Fenton prosesin renk gideriminde daha etkili bir yöntem olduğunu bulmuşlardır.

Hsing ve ark., (2007), acid orange 6 azo boyadan renk giderimi için UV/TiO₂, O₃, O₃/UV, O₃/UV/TiO₂, Fenton ve elektrokoagülasyon (EC) proseslerini karşılaştırmışlar ve renk giderme veriminde Fenton>EC>O₃/UV/TiO₂=O₃/UV>O₃ olduğunu ve TOK giderme veriminde ise O₃/UV/TiO₂>O₃/UV>EC>O₃=Fenton sıralamasında olduğunu bulmuşlardır.

Szpyrkowicz ve ark., (2001), Fenton prosesi ile dispers boyalar için elde ettiği en yüksek KOİ ve renk gideriminin reaktif ve direkt boya için elde edilen sonuca benzer olduğunu ve Fenton prosesin boya tipinden etkilenmediğini belirtmişlerdir.

Kusic ve ark., (2006) antraquinon ve azo kromoforlu iki reaktif boyanın Fenton ve Fenton-benzeri yöntemle KOİ ve renk giderimini araştırmışlardır. Renk gideriminin boyanın yapısından etkilenmediğini, ancak mineralizasyon büyüklüğünün boyanın moleküler yapısına bağlı olarak değiştiğini belirtmişlerdir.

Bali ve ark., (2004), iki ticari boyanın (Direkt Yellow 12 ve Direkt Red 28) UV, UV/H₂O₂ ve foto-Fenton yöntemiyle renk giderimi ve mineralizasyonunu incelemişler ve DR 28'in DY 12'e göre özellikle mineralizasyon açısından daha dirençli olduğunu belirtmişlerdir.

Tang ve ark. (1996), klorlu etilenlerin H₂O₂/Fe²⁺ prosesi ile parçalanmasını araştırmışlar ve optimum pH'yı 3,5, etkin H₂O₂/Fe²⁺ oranını 5-11 olarak belirtmişlerdir.

Lu ve ark. (1999), diclorvos pestisitinin Fenton prosesi uygulamasında ilk 30 saniyede parçalanmanın çok hızlı olduğu, bu süreden sonra daha yavaş bir

reaksiyonla parçalanmanın sürdüğü belirtilmiştir. Yavaş yürüyen parçalanma reaksiyonunda hidroperoksi ($\text{HO}_2^\cdot$) radikallerinin etkin olduğunu ileri sürmüşlerdir.

Arslan ve ark. (2000), boyahane atıksularındaki rengin giderimini Fe(III)-oksalat-Fenton/UV-A [$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{-3}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$] ve $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ prosesleri ile araştırmışlar, renk gidermede ferrioksalatfoto-Fenton oksidasyon prosesinin fotokatalitik procesten üç kat daha hızlı olduğunu ve UV 280 nm gidermede ise $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ prosesinin daha iyi olduğunu tespit etmişlerdir. Bir saatlik arıtma periyodunda, ferrioksalat-foto-Fenton/UV-A ve $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ prosesi ile sırasıyla %17-23 TOC ve %73-86 UV 280 nm giderimlerinin yanı sıra tamamen renk giderimi ve kısmi mineralizasyon sağlamışlardır. Ayrıca, çalışmada boyahane atıksuları ne kadar seyreltilirse, o kadar hızlı renk giderme oranı elde edileceği sonucuna varılmıştır.

Muruganandham ve ark. (2006), reaktif azo boyar maddesi Reactive Yellow 14 (RY14)'ün üç farklı ileri oksidasyon prosesi ile giderimini araştırdıkları çalışmada, renk giderimini boyar madde konsantrasyonu ile H_2O_2 ve Fe^{+2} dozlarının etkilediğini belirlemişlerdir. Proseslere göre renk giderme verimi en yüksekten en düşüğe doğru $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2} > \text{UV}/\text{TiO}_2 > \text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2 > \text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ şeklinde elde edilmiştir.

Park ve ark., (2006), çiftlik hayvanlarından kaynaklanan atıksular üzerinde Fenton ve Foto-Fenton proseslerini denemişlerdir. Fenton prosesinde optimum reaksiyon süresi 60 dakika, $\text{pH}=4$, $\text{Fe}^{+2}= 0,066 \text{ M}$, $\text{H}_2\text{O}_2= 0,2 \text{ M}$, $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2=0,33$ bulunurken, Foto-Fenton prosesinde optimum reaksiyon süresi 80 dakika, $\text{pH}=5$, $\text{Fe}^{+2}= 0,01 \text{ M}$, $\text{H}_2\text{O}_2= 0,1 \text{ M}$, $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2=0,1$ olarak bulunmuştur. Bu optimum koşullar altında Fenton ve Foto-Fenton prosesleri için KOİ, renk ve fekal koliform giderim verimleri sırasıyla, %70-79, %70-85, %96-99,4 oranlarında elde edilmiştir.

Szpyrkowicz ve ark., (2001), dispers boyalar üzerinde uyguladıkları Fenton prosesi ile KOİ değerini 1400 mg/L den 100 mg/L ye indirgeyebilmişlerdir. Bu verim için belirlenen optimum $\text{pH}=3$ olurken, hidrojen peroksit ve demir sülfid dozları ise sırasıyla 600 ve 550 mg/L olmuştur.

Shyh ve ark., (2001), yine tekstil atıksularının renksizleştirilmesine yönelik yaptıkları Fenton oksidasyonu ile renkli polivinil alkol (PVA) ve reaktif boyar

maddeleri (R94H) arıtmışlardır. Hidroksil radikalleri 30 dakikalık sürede etkin bir renk giderimi (%96) sağlamış, fakat KOİ giderimini düşük (%36) seviyede kalmış. Çalışmada optimum pH 3-5 civarı bulunmuştur.

Malik ve Saha, (2003), iki farklı boyanın (Blue 2B (B54), Red 12B (R31)), Fenton reaktifleri kullanılarak oksidatif degradasyona uğratılmalarına yönelik olarak yaptıkları çalışma sonucunda bu boyalar için Fe^{2+} : H_2O_2 : boya oranları sırasıyla 1:32,9:2,4 ve 1:16,5:1,8 şeklinde bulunmuştur. Optimum başlangıç oranlarıyla giderim miktarı 30 dakikalık temas süresi için ve 30°C 'lik sıcaklıkta %97 lik bir parçalanma söz konusudur. Yine aynı çalışma da 60 dakikalık bir reaksiyon süresinden sonra KOİ giderimi %70 olarak ölçülmüştür.

Swaminathan ve ark., (2003), yılında yaptıkları çalışmada Red M5B ve Blue MR, H-asit boyaların renk giderimi için Fenton reaksiyonunu kullanmışlardır. Boyanın parçalanması üzerine pH, H_2O_2 , Fe^{+2} 'nin etkilerini çalışmışlardır. Fenton oksidasyonu süresince renk giderimi parçalanmadan daha hızlıdır. Oksidasyon hızı pH, H_2O_2 , Fe^{+2} 'den etkilenmiştir. Maksimum parçalanma için optimum değerler elde edilmiştir. pH= 3,0, Fe^{+2} konsantrasyonu: 10-25 mg/L ve H_2O_2 dozu 400-500 mg/L'dir. 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.

Azbar ve ark., (2004), yaptıkları çalışmada, polyester ve asetat fiber içeren çıkış sularında renk ve KOİ giderimi bakımından gelişmiş oksidasyon prosesleri (O_3 , O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ ile kimyasal arıtım metodlarını karşılaştırarak her proses için pH verimliliğini araştırmışlardır. Sıcaklık 20°C tutularak Kimyasal arıtım için pH: 8.5, Fenton prosesi için pH: 5, O_3 ve O_3/UV için pH:9 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ için ise pH: 3 olarak çalışmışlardır. İleri oksidasyon prosesleri, konvansiyonel kimyasal arıtımla karşılaştırıldığında yüksek bir verim göstermiştir. Yapılan çalışmada kimyasal arıtım metodlarıyla (demir klorür, demir sülfat ve alüminyum sülfat dozlanmış) KOİ bazında %60'lık bir giderim sağlarken, renk bazında yalnızca %50 'lik bir giderim olduğu gözlemlenmiştir. Oysaki ileri oksidasyon proseslerinden $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ kombinasyonu COD için %99 'luk bir giderim verimi sağlarken, renk içinde %96'lık bir verimle giderim söz konusudur.

Fe/ H₂O₂ ile yapılan araştırmaların sonucunda ise % 90'ın üzerinde bir verim oluşmuştur.

Meriç ve ark., (2004), çalışmalarında, Reactive Black 5 (RB5)'in Fenton prosesi ile renk ve KOİ giderimini araştırmışlardır. pH, sıcaklık, RB5 derişimi, FeSO₄ ve H₂O₂ derişimleri, bu çalışmada giderim üzerine etki eden parametreler olarak ele alınmıştır. Başlangıç RB5 derişimleri 100 ve 200 mg/L olarak seçilmiştir. 100 mg/L RB5 için, optimum pH 3 ve optimum sıcaklık 40 °C olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu optimum koşullarda, 100 mg/L FeSO₄ ve 400 mg/L H₂O₂ derişimlerinde yapılan deneylerde, %99 renk giderimi ve %71 KOİ giderimi gözlenmiştir. RB5 derişimi 200 mg/L için, 1000 mg/L H₂O₂ ve 225 mg/L FeSO₄ derişimleri alınarak optimum koşullarda yapılan deneylerde ise %84 KOİ giderimi gerçekleşmiştir. Ayrıca bu çalışmada ürünün toksik değerleri test edilmiştir. RB5 derişimi 75 mg/L iken %25, 100 mg/L iken ise %100 toksik etki görülmüştür. Sonuç olarak, derişim arttıkça toksik etkinin arttığı belirlenmiştir.

Ramirez ve ark., (2005), çalışmalarında, Orange II azo boyarmaddesinin Fenton prosesi ile giderimini, deneysel tasarım yöntemi kullanarak gerçekleştirmişlerdir. H₂O₂ derişimi, sıcaklık, Fe²⁺:H₂O₂ oranı ve pH etkileri incelenmiştir. Bu çalışmada, optimum pH 3 ve boyarmadde derişimi 0,3 mM olarak belirlenmiştir. Renk giderimi yanında Toplam Organik Karbon (TOK) ölçümleride yapılmıştır. 50 °C'de, 15,0 mM H₂O₂ derişiminde ve Fe²⁺/H₂O₂ = 0,05 oranında yapılan deneylerde, renk giderimi %99,0 ve TOC giderimi ise %72,3 olarak belirlenmiştir.

Arslan-Alaton ve ark., (2008), Fenton uygulanmış ve uygulanmamış asit boyalar (C.I. Acid Red 183 and C.I. Acid Orange 51) ve reaktif boya (C.I. Reactive Blue 4)'ın aerobik, anoksik ve anaerobik proseslerini araştırılmışlardır. 10dk içerisindeki optimum Fe:H₂O₂ oranı 1:5 (4 mM:20 mM) olarak bulmuşlardır. pH 3'teki Fenton prosesinde çözünmüş organik karbon giderimi ve kimyasal oksijen giderim etkinliği azalmıştır. Boyanın parçalanması sonucu asetat gibi ürünler tespit edilmiştir. Anaerobik parçalanma sonucunda işlenmemiş Red, Blue ve Orange boyları için metan üretiminde sırasıyla %100, %29 ve %0 inhibisyon gözlemlenmiştir. Metan üretiminde Reaktif Blue'nun inhibitör etkisi Fenton

işleminden sonra %21 olmuştur. Denitrifikasyon hem işlenmiş boyalar hem de işlenmemiş boyalara inbisyon etkisi göstermemiştir.

Kartal ve Turhan, (2006), yılında yaptıkları çalışmada Foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) ve $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ yöntemleri ile renk ve KOİ giderimini araştırmışlardır. Çalışmada Reactive Black 5 derişimi, H_2O_2 derişimi, Fe^{2+} derişimi ve sıcaklık gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Işık kaynağı olarak 254 nm dalga boyunda 8 W' lık Hg lamba kullanılmıştır. Yapılan deneyler sonunda H_2O_2 ve Fe^{2+} derişimlerinin artmasıyla renk ve KOİ gideriminin arttığı, boyar madde derişimin artmasıyla ise her iki giderimin de azaldığı gözlenmiştir.

Birgül, A. ve ark., (2007), tarafından Bursa ilinde faaliyet gösteren bir tekstil endüstrisinin atık suları üzerinde kimyasal arıtma ve ileri oksidasyon yöntemleri uygulanarak KOİ ve renk giderim verimleri araştırılmıştır. Fabrikanın mevcut atık su arıtma tesisi dengeleme tankından alınan numuneler koagülasyon, Fenton ve ozonlama deneylerine tabi tutulmuştur. Deneysel çalışmalar neticesinde KOİ ve renk parametreleri için en iyi giderim verimleri Fenton prosesi ve ozonlama prosesi ile elde edilmistir. Fenton prosesinde KOİ ve renk giderim verimleri sırasıyla %52 ve %96 iken, ozonlama prosesinde KOİ ve renk giderim verimleri sırasıyla %51 ve %98 olarak belirlenmiştir. Çalışma kapsamında uygulanan proseslerin işletme maliyetleri de incelenmiştir. İşletme ve ilk yatırım maliyetleri de göz önüne alındığında Fenton prosesinin, tekstil atık sularından KOİ ve renk gideriminde uygun bir yöntem olacağı kanısına varılmıştır.

Hui Sun ve ark., (2007), Fenton oksidasyonu ile Amido Black 10B nin bozunmasını incelemişlerdir. Optimum reaksiyon şartlarını $\text{pH}=3,5$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,5$ mM, $[\text{Fe}^{+2}]_0 = 0,025$ mM, $[\text{Boya}]_0 = 50$ mg/L ve sıcaklık 25°C olarak bulmuşlardır. Bu şartlarda yapılan 60 dk lık uygulama sonucunda %99,25 bozunma sağlanmıştır. Fenton uygulaması süresince Amido black 10 B'nin UV-visible spektrumunu gözlenmiştir Spektrum değerlendirmelerine göre, azo bağı (-N=N-) bozunmasının Amido black 10B deki aromatik yapının bozunmasından daha kolay olduğunu görmüşlerdir.

Lucas ve ark., (2006), Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$) ve foto Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}/\text{UV}$) ileri oksidasyon yöntemlerini kullanarak, Reactive Black 5 (RB5)'in renk giderim ve

bozunma yüzdelerini hesaplamışlardır. En düşük maliyetle en uygun giderim sağlayan deney şartlarını oluşturmaya çalışmışlardır. Her iki metod için de en uygun oranlar $[H_2O_2]_0/[Fe^{+2}]_0 = 9.6:1$ $[H_2O_2]_0/[RB5]_0 = 4.9:1$ olarak bulunmuştur. Renk giderimi için Fenton ve foto Fenton prosesi arasında çok az fark vardır. Fenton Prosesi ile renk giderimi %97,5 iken foto Fenton prosesi ile renk giderimi %98,1 olarak ölçülmüştür. TOK giderimi içinse Fentonda %46,4 iken foto Fentonda %21,6 gözlenmiştir. Aradaki bu farkı, düşük basınçlı civa lambasının renk gideriminde etkisinin az iken, boya mineralizasyonunda önemli rol oynadığını belirterek açıklamışlardır.

Gürsoy ve Alaton, (2003), yılında yaptıkları çalışmada sentetik azo boyarmadde atık suyunun farklı Fe^{2+} ve H_2O_2 derişimlerinin ve farklı atık su KOİ içeriklerinin Fenton oksidasyonunu nasıl etkilediğini incelemişlerdir. Fe^{2+} reaksiyonda katalizör görevi görerek, Fe^{2+} derişimin arttırılması ile renk, KOİ ve TOK giderim verimleri artmaktadır. H_2O_2 reaksiyonda oksidant görevi görerek, derişimin arttırılması, arıtım verimini Fe^{2+} kadar etkilememektedir; Atık su KOİ içeriğinin arttırılması ise reaksiyon verimini beklenildiği kadar etkilememektedir. Yapılan çalışma sonunda, Fenton oksidasyonu azo boyar madde sentez atık suyunun arıtımında etkin renk giderimi ile birlikte kısmi KOİ ve TOK giderimiyle ön arıtım amaçlı olarak önerilebilir olduğu belirtilmiştir.

Gözmen ve ark., (2009), yılında yaptıkları çalışmada, antrakinin boyalarından olan Reaktif Blue 4 (RB4) boyasının parçalanmasında, ıslak hava oksidasyonu (WAO), ıslak peroksit oksidasyonu (WPO), fotokatalitik oksidasyon ve elektro Fenton yöntemlerini kullanmışlardır. RB4'ün oksidasyonunu, toplam organik karbon içeriğindeki ve konsantrasyondaki azalışla değerlendirmişlerdir. Mineralizasyonda en etkili yöntemin WPO olduğunu bulmuşlardır.

Kusvuran, E. ve ark., (2004), Biyolojik olarak parçalanamadığı bilinen Reactive Black 5 (RB5), azo boyasını UV/TiO₂ ve diğer ileri oksidasyon yöntemlerini kullanarak parçalamıştır. Her bir proseste renk giderimi ve mineralizasyon verimliliğini, toplam organik karbon miktarındaki azalma ile takip ederek, karşılaştırmalı olarak tartışmıştır. Renk giderim ve mineralizasyonda en etkili metodun Islak hava oksidasyonu (WAO) yöntemi olduğunu belirtmiştir.

Mineralizasyon verimliliği kıyaslandığında ise $WAO > UV/TiO_2 > UV/EF > EF$ olduğu gözlenmiştir. Boya çözeltisine ileri oksidasyon proseslerinin 90 dk. uygulanmasıyla güvenle çevreye verilebileceğini gözlemlemiştir. RB5 in azalma kinetiği ise Langmuir–Hinshelwood kinetik modeli ile açıklanmıştır. İkinci dereceden hız sabiti (k'') ve adsorpsiyon sabiti sırasıyla (K) 5,085 mg/Ldk ve 0,112 L/mg, olarak belirlenmiştir. Reaktif Red 120 (RR120) boyasının UV/TiO₂, electro-Fenton (EF), ıslak-hava oksidasyonu (WAO), ve UV/electro-Fenton (UV/EF) ileri oksidasyon yöntemleri ile sulu ortamdan uzaklaştırıldığı bir çalışmada ise en etkili yöntemin WAO olduğu görülmüştür

Kusvuran, E. ve ark., (2004), RR120 boyasının UV/TiO₂ yöntemi ile parçalanma deneylerinde farklı pH değerleri ile çalışılmıştır. pH 3 de RR120 boyasının fotokatalitik bozunma kinetiği Langmuir–Hinshelwood (L–H) kinetik modeline başarılı bir şekilde uymuştur. (k'') sabiti ve adsorpsiyon sabiti (K) sırasıyla 4,525 mg/Lmin ve 0,387 L/mg, olarak belirlenmiştir. Renk giderimi verimlilik sıralaması $WAO > UV/TiO_2 = UV/EF > EF$ iken mineralizasyon sıralaması $WAO > UV/TiO_2 > UV/EF > EF$ şeklinde olduğu TOC analizleri yapılarak bulunmuştur. Bütün ileri oksidasyon yöntemleri için 90 dk reaksiyon süresinden sonra çözeltideki bozunma ürünlerinin çevre açısından güvenli olduğu bulunmuştur.

Day ve ark., (1973), propanoik asit çözeltilerini 237-288 °C arasında 1,71-5,17 MPa oksijen kısmi basıncında propanoik asitin iki farklı reaksiyon yolu izleyerek birincisinde karbondioksit ve suya diğerinde ise asetaldehit ve asetik asite dönüştüğünü bulmuştur. Propiyonik asiti ıslak hava oksidasyonunda hesaplanan aktivasyon enerjisi 134,82 kJ/mol'dür. Aktivasyon enerjisinin bu derece yüksek çıkması bu maddenin yüksek bir oksidasyon direncine sahip olduğunu göstermektedir.

Gallezot ve ark., (1996), maleik, formik ve okzalik asit çözeltilerinin katalitik ıslak hava oksidasyonları, 293-463 K de hava ile karbon üzerine tutturulmuş platin katalizörlüğünde gerçekleştirmiştir. Formik ve Okzalik asit in oksidasyonu atmosferik basınç altında farklı sıcaklıklarda ve farklı miktarlardaki katalizörlerle gerçekleştirilmiştir. Okzalik ve formik asit oksidasyonunun tam dönüşümle (karbondioksit ve su) sonuçlandığı gözlenmiştir. Reaksiyon ortamında herhangi bir

ara ürün saptanmamıştır. Formik asit geçici olarak oluşuyorsa bile tespit edilemeyebilir, çünkü formik asitin başlangıç oksidasyon hızı 326 K de okzalik asite göre 40 ile 50 kat daha yüksektir. Maleik asitin ılımlı koşullardaki oksidasyonunda reaksiyonun asetik asitin ara ürün olarak oluştuğu bir mekanizma üzerinde yürümediği belirlenmiştir çünkü asetik asit, maleik asitin Pt/C katalizörüyle oksidasyonunun gerçekleştirildiği sıcaklık ve basınçta yükseltgenemez.

Kayan ve ark., (2004), 2,4-dinitrotoluen, 2-nitrotoluidin ve 4-nitrofenol maddelerini ıslak hava oksidasyon yöntemi ile farklı sıcaklık ve farklı oksijen kısmi basınçlarında katalizörsüz ve bakır (II) tuzununu kullanılarak katalizörlü olarak incelemişlerdir. Sonuçta sıcaklığın artmasıyla tüm bileşiklerin oksidasyon hızlarının arttığı hem kinetik sonuçlarından hemde TOC analizlerinden gözlenmektedir.

Randall ve Knopp (1980), akrilonitril, nitrofenol bileşiklerinin 275 °C de 10 bar oksijen basıncında Cu^{2+} tuzu katalizörlüğü varlığında katalitik ıslak hava oksidasyonunu incelemişler ve bu inceleme sonucunda 1 saatlik reaksiyon periyodunda %100 oranında bir dönüşüm gerçekleştirilmiştir.

Immamura ve Knuaka, (1982), asetik asitin oksidasyonu için katalizör olarak Co:Bi (5:1) kullanmış 521 K ve 1 MPa oksijen kısmi basınç altında bir saatlik oksidasyon sürecinde asetik asitin %100 yükseltgendiği gözlenmiştir. Aynı orandaki Co:Bi diğer karboksilli asitler (propanoik asit, hekzanoik asit süksünik asit) için de etkin katalitik etki göstermiştir.

Arslan ve Balcıoğlu, (2000), yılında Procion Yellow ve Reaktif Black B boyar maddeleri için boya banyosu atık suyunda da çalışma yapmışlardır. 1,5 L kapasiteli hava kolonu reaktörü kullanmışlardır. Ozonun 3,51 g/s olarak net ozon dozuyla, 2340 mg/L saat hızında O_3/O_2 karışımı olarak kullanılmıştır. Bütün boyaların birkaç dakikalık işlem süresince parçalandığını gözlemlemişlerdir. Ancak KOİ ve TOK ölçümleri 1 saat sonra bile çok az bir kalıntı olduğunu göstermektedir. Radikal tutucuların eklenmesi reaksiyon hızını etkilememektedir. Direkt ozon atağı baskın mekanizmadır.

Wu ve Wang, (2001), yılında Reaktif Black 5 boyar maddesi ile çalışmışlardır. 26 mg/Ldk konsantrasyonda oksijenli karışım olarak ozon kullanmışlardır. Boyanın başlangıç konsantrasyonunu 0,5 g/L, sıcaklığı 20 °C sabit

bırakmışlardır. Ozonun kütle transfer hızını tahmin etmek için model geliştirmişlerdir. Kütle transferi genellikle hızı sınırlayan adım olarak önemlidir. Boya konsantrasyonu (0-25 g/L), ozon dozu (0-70 mg/dk) ve sıcaklık (10-40 °C) değerleriyle kimyasal reaksiyonun doğrusallığının arttığını gözlemlemişlerdir. Deney sonuçlarının gösterdiğine göre parçalanma için 1. dereceden hız sabiti uygulanan ozondaki artışla ve sıcaklıkla arttığını ve boyanın başlangıç konsantrasyonunun azaldığını göstermektedir.

Arslan ve Balcıoğlu (2001), yılında tekstil atık sularıyla çalışmışlardır. 2 farklı pH da (8 ve 11) çalışmışlardır. Ozon dozu olarak 2340 mg/L saat, O₃/O₂ karışımı kullanmışlardır. Atık suyun renk giderimi KOİ ve TOK giderimiyle karşılaştırıldığında daha hızlı olduğunu göstermişlerdir. KOİ ve TOK azalması ozonun kullanımıyla 1 saatlik işlem zamanında %20' den azdır. Ozonun UV/H₂O₂ ile birleştirildiğinde giderim artışının sırasıyla %50 ve %20 olduğunu gözlemlemişlerdir.

Faria ve ark., (2005), yılında yaptıkları çalışmada, farklı boya sınıflarını içeren renkli çözeltilerden organik maddeleri parçalamak için aktif karbon varlığında ozonlama yöntemini uygulamışlardır. Üç farklı boya çözeltisinin mineralizasyonu ve renk giderim kinetiğini aktif karbon üzerine adsorpsiyon, ozonla oksidasyon ve aktif karbon varlığında ozonlama yöntemlerini incelemişlerdir. Çözeltinin mineralizasyonunu total organik karbon içeriğiyle belirlemişlerdir. Ozonla renk gideriminin bütün çözeltilerde çok çabuk olduğunu TOK gideriminin ise başarısız olduğunu göstermişlerdir. Aktif karbonla da renk giderimi zamana bağlı olduğunu göstermişlerdir. Bu iki yöntemin birleşmesiyle organik maddelerin mineralizasyonu arttığını gözlemlemişlerdir. Aktif karbonun hem adsorbant hem de katalizör olarak görev yaptığı sonucuna varmışlardır.

Wang, C. ve ark., (2003), yılında Remazol Black 5 (RB5) azo boyar maddesinin parçalanma prosesinde ozonlamanın (20,5 mg/l) etkisini araştırmışlardır. KOİ, TOK, pH, iletkenlik, renk giderimi, BOİ_{5/28} ve boyanın toksik potansiyeli gibi parametreler ve proses süresince oluşan yan ürünleri incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre ozonlama, boya çözeltisinin renk giderimi için oldukça etkilidir, ancak KOİ ve TOK indirgemesinde kısmen etkilidir. 2 g/L RB5 sulu çözeltisinin 6

saat ozonlanmasından sonra KOİ %40 ve TOK %25 indirgenmiştir. Ozonlama süresince pH'nın hızlı düşmesi ve iletkenliğin keskin bir şekilde artması asidik yan ürünleri ve küçük parçaların oluştuğunu göstermektedir. Oluşan iyonlar yüksek performanslı iyon kromatografisi ile belirlenmiştir. Ozonlama prosesinde biyolojik olarak inatçı bileşiklerin biyolojik parçalanması artmıştır.

Eren ve Anis, (2006), Tekstil boyahanelerinde oluşan renkli atık suyun toksik özellik göstermesi nedeniyle renginin uzaklaştırılmasına çalışılmıştır. Atıktaki renk geleneksel arıtma metotları ile ancak kısmi olarak uzaklaştırılabilmektedir. Kuvvetli bir oksidan olan ozon yardımı ile atık suyun sadece rengi uzaklaştırılmamış aynı zamanda organik kirlilik miktarı da azaltılmıştır. Bu çalışmada pH, sıcaklık, mekanik hareket, atıksu bileşenleri ve ozon dozu gibi proses parametrelerinin ozonlamaya etkisi ve ozonlamanın renk ve organik kirlilik giderimindeki etkinliği literatür araştırması şeklinde incelenmiştir. Araştırma sonucunda çalışma şartlarından düşük ve yüksek pH'larda nötr ortama göre daha yüksek verim alındığı, mekanik karıştırmanın kütle transferini artırarak verimi yükselttiği, ozon dozundaki artışın etkinliği artırdığı ve sıcaklığın artmasıyla ozon çözünürlüğünün azalmasına karşın reaksiyon hızının arttığı, verimin çok fazla değişmediği görülmüştür. Bunun yanında boyama yardımcı kimyasallarının ozonu tüketerek ozonlama verimini düşürdüğü görülmüştür.

Song ve ark., (2008), yılında yaptıkları çalışmada UV/O₃ reaktöründe Reaktif Yellow 145 boyasının mineralizasyonunu incelemiştir. Çözelti pH'sı, başlangıç boya derişimi, ozon dozu, çözelti sıcaklığı gibi parametrelerin total organik karbon giderimine etkileri incelemiştir. Tek başına ozon ve tek başına UV ışınının kullanıldığı sistemlere göre UV/O₃ sisteminin TOK gideriminde daha etkili olduğu sonucuna varmışlardır. Elde edilen optimum koşullarda (pH 8, 30 °C ve 4,8 g/s ozon dozu, 500 mg/L boya konsantrasyonu) 150 dk sonra %80 TOK giderim etkinliği elde etmişlerdir. RY145 boyasının mineralizasyonu sonucu oluşan ara ürünler GC-MS ve iyon kromatografisi ile belirlemiştir.

Pachhade ve ark., (2009), yılında yaptıkları çalışmada, Procion RedMX-5B reaktif boyasının ozonlamasını araştırmışlardır. Boyanın renk giderimi ve parçalanması çalışmışlardır. Renk gideriminin organik gideriminden daha hızlı

olduğunu bulmuşlardır. Ozonlama süresince boyanın mineralizasyonu sonucu sülfat klorür, nitrat, okzalik asit ve asetik asit oluştuğunu göstermişlerdir. Metal iyonlarıyla çalışmaları içerisinde en iyi renk giderimi ve organik madde giderimi mangan katalizli ozonlama ile sağlamışlardır. IR analizi sonucunda aromatik bağların yok oluşunu ve karboksilik grupların oluşmasını gözlemişlerdir. Asetil benzoik asit, dietil ftalat ve ftalik anhidrid ürünlerini GC-MS analiziyle belirlemişlerdir.

Gül ve ark., (2007) ozonlama yöntemi ile sulu çözeltideki iki reaktif azo boyanın (C.I.Reaktif Red 194 (RR194) ve C.I.Reaktif Yellow 145 (RY145)) mineralizasyonunda ve bozunmasında granule aktif karbonun (GAC) katalitik rolünü araştırmışlardır. Sulu çözeltinin renksizleştirilmesi, bileşiğin yok olması, KOİ ve TOK giderimi bu araştırmanın ana parametreleridir. Organik iyonların (Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^-) formasyonu, pH değişimleri de ozonlama sırasında izlenmiştir. Azo boya ile kirletilen sulu çözeltileri renksizleştirmek için ozonun tek başına yeterli olduğu ve hemen hemen bütün KOİ nin giderildiği ancak yeterli mineralizasyonun gerçekleşmediği sonucuna varılmıştır. TOK giderim oranı hiç granule aktif karbon kullanılmadığında yaklaşık %25 iken bu değer GAC'ın varlığında iki katına çıkmıştır. Reaktif 'OH radikalleri GAC'ın yüzeyinde oluşurken organik türler ile reaktif radikallerin reaksiyonlarının çözeltinin içinde gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Organik maddenin etkili bir biçimde bozunmasını sağlamak amacıyla sulu çözeltideki GAC'ın organik maddeye göre kütle oranının optimum değerde olması gerektiği, aksi takdirde aşırı GAC'ın bozunma reaksiyonunu engellediği ortaya çıkarılmıştır.

Sarayu ve ark., (2007), sekiz tane ticari reaktif azo boyasının (Red RB, Remazol Red, Remazol Black, Remazol Orange, Remazol Blue, Remazol Violet, Remazol Yellow ve Golden Yellow) sulu çözelti içerisinde teker teker ve karışık olarak ozonlama yöntemiyle ayrışma değerleri incelenmiştir. Farklı substitusyon grupları içeren farklı yapılardaki sekiz ticari reaktif azo boyalarının yarı kesikli bir tepkime kazanında birer birer ve karışık olarak ozonlama yöntemiyle bozunması araştırılmıştır. Sonuçlar, bu boyalardan renk ve KOİ giderimi için pH 10 un etkili olduğunu göstermiştir. Boyalar renk giderimini farklı ozonlama zamanlarında göstermişlerdir. Boyalarda %95-99 arasında renk giderimi sağlamış olsa da, yapı

karmaşıklığı gösteren boyalarda KOİ giderimi daha değişik sonuçlar vermiştir. Substitusyon grupların oksidasyonları ve ayrımı ozonlama sırasında klorit, nitrat ve sülfatın serbest kalmasıyla kanıtlanmıştır. Ozonlamadan sonra BOİ₅/KOİ oranıyla ölçülen biyoayrışabilirlikte artış gözlenmiştir. Ozonlama reaksiyonu yalancı I. dereceden kinetik modeli izlemiştir. 30 dakikada 4,33 mg/L ozon miktarında maksimum renk ve KOİ giderimi sağlanmıştır. Çalışma aynı zamanda uygulanan ozon miktarının renk giderimi ve bozunmada olumlu etkisinin olduğunu göstermiştir.

Wang ve ark., (2003), yılında Remazol Black 5 (RB5) azo boyar maddesinin parçalanma prosesinde ozonlamanın (20,5 mg/L) etkisini çalışmışlardır. KOİ, TOK, pH, iletkenlik, renk giderimi, BOİ_{5/28} ve boyanın toksik potansiyeli gibi parametreler ve proses süresince oluşan yan ürünleri incelenmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre ozonlama, boya çözeltisinin renk giderimi için oldukça etkilidir, ancak KOİ ve TOK azalmasında kısmen etkilidir. 2 g/L RB5 sulu çözeltisinin 6 saat ozonlanmasından sonra KOİ %40 ve TOK %25 indirgenmiştir. Ozonlama süresince pH'nın hızlı düşmesi ve iletkenliğin keskin bir şekilde artması asidik yan ürünlerin ve küçük parçaların oluştuğunu göstermektedir. Oluşan iyonlar yüksek performanslı iyon kromatografisi ile belirlenmiştir. Ozonlama prosesinde biyolojik olarak inatçı bileşiklerin biyolojik parçalanması artmıştır.

Irmak ve ark., (2005), 17β-estradiol (E2) ve bisfenol A (BPA) olarak adlandırılan endokrin yıkıcı maddelerin dekompozisyonunu ve tamamen parçalanmasını O₃ ve O₃/UV ileri oksidasyon proseslerini kullanarak incelemişlerdir. Estradiolün O₃/UV sistemiyle mineralizasyonunda tüketilen ozon miktarı, bu maddenin bozunması için tüketilen (0,68 mmol) ozon miktarının 2,78 katı olduğu belirlenmiştir. Bisfenol A ve bu maddenin bozunması sonucu oluşan tüm ara ürünlerin O₃/UV yöntemiyle tamamen parçalanmasında ise Bisfenol A'nın bozunması için gereken ozon miktarının 1,26 katı ozon gerektiği gözlenmiştir. Estradiol hidroksil radikalleri ile reaksiyona girerek çeşitli oksidasyon ara ürünleri oluşturmuştur. Estradiolün aromatik halkasının hidroksil radikalleriyle yada doğrudan ozonla tepkimeye girmesi sonucunda benzer ürünler oluştuğu gözlemlenmiştir.

Azbar ve ark. (2004), tekstil atıksularında renk ve KOİ giderimi için kimyasal arıtma ve çeşitli ileri oksidasyon prosesleri ile (O_3 , O_3/UV , H_2O_2/UV , $O_3/H_2O_2/UV$ ve Fe^{+2}/H_2O_2) arıtılabilirlik çalışması gerçekleştirmişlerdir. Kimyasal arıtma ile karşılaştırıldığında çok iyi sonuçlar veren ileri oksidasyon proseslerinde, renkte %50, KOİ’de ise %60 oranlarında giderme verimleri elde etmişlerdir. $O_3/H_2O_2/UV$ kombinasyonu diğer ileri arıtma tekniklerine göre en iyi KOİ (%99) ve renk (%96) giderim verimlerini sağlarken, ekonomik bir çözüm olarak %90’lar seviyesinde KOİ ve renk giderimi veren Fe^{+2}/H_2O_2 kombinasyonunu önermişlerdir.

Eremektar ve ark. (2007), tekstil bitim işleminden kaynaklanan atıksuyun kalıcı KOİ fraksiyonları ile çıkış atıksuyunun toksisitesi ve bunların arasındaki ilişkiyi ön ozonlama ile ve ön ozonlama yapılmadan araştırmışlardır. Dengeleme tankından alınan iki atıksu örneğine, 30 dakikalık oksidasyon süresi boyunca 18,5 mg/L ozon dozlamışlardır. Ham suyun ve ozonlamayla arıtılan atıksuyun toksisitesi *Daphnia Manga* ile test edilmiştir. Ozonlama işlemi atıksudaki çözünebilir kalıcı KOİ fraksiyonunu azaltmış, toplam çözünebilir kalıcı KOİ değerini deşarj limitlerinin (250 mg/L) altına indirebilmiş ve ön ozonlama ham suyun toksisitesini azaltmıştır.

Muthukumar ve Selvakuma (2004), çalışmalarında asit boyama çıkış suyunda sodyum klorür ve sodyum sülfat tuzları varlığının ve bunların konsantrasyon düzeylerinin renk giderimi üzerine etkilerini çeşitli pH değerlerinde ozonlama ile incelemişlerdir. Çalışma sonucunda, çıkış suyundaki tuz içeriği renk giderim işleminin süresini artırırken, nötr pH değerindeki renk giderim süresi asidik ve alkali pH değerlerinden daha fazladır. Ozonun parçalanması pH değerine bağlı olduğundan, yüksek pH değerlerinde ozon ikincil oksidantlar olan $^{\bullet}OH$, $HO_2^{\bullet}$, $HO_3^{\bullet}$ ve $HO_4^{\bullet}$ ’e kadar parçalanırlar. Parçalanma ürünleri arasında serbest hidroksil radikalleri en yüksek oksidasyon potansiyeline sahiptir. Nötr pH’da ozonun verimi asidik pH’tan daha azdır ve daha az hidroksil radikali üretilmektedir. Çalışma sonucunda alkali pH değerinde, nötr ve asidik pH değerlerine göre renk giderim verimi oldukça yüksek düzeyde elde edilmişken, asidik pH değerindeki renk giderimi alkali pH değerlerine göre daha kısa zamanda gerçekleşmiştir.

Sarayu ve ark. (2007), farklı grupları içeren farklı yapılara sahip 8 adet ticari reaktif Azo boyalarının parçanabilirliğini ozonlama ile yarı kesikli bir reaktörde araştırmışlardır. Çalışma sonuçları, bu boyaların renk ve KOİ gideriminin pH=10'da etkili olduğunu göstermiştir. Renk gideriminde farklı boyalar, farklı ozonlama zamanlarına gereksinim duymuştur. Boyaların renk giderim oranı %95-99 olsa bile, KOİ giderimi farklı boyalar için çok değişken olmuştur. Bu durumun ortaya çıkmasında boya yapılarının karmaşıklığı önemli rol oynamıştır. Ozonlama esnasında klorür, nitrat ve sülfat açığa çıkarılarak, boya gruplarının moleküler parçalanması ve oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. BOİ₅/KOİ oranının ölçülmesiyle, ozonlamadan sonra biyolojik parçalanmada artış gözlenmiştir. Çalışma sonucunda birinci derece kinetiklerine uygun olan ozonlama işleminin, boya içeren atıksuların arıtımında uygulanabilir bir teknik olduğu ortaya konmuştur.

Sevimli ve Sarıkaya (2002), tekstil endüstrisi arıtma tesisi çıkışından alınan iki adet atıksu (Örnek A ve B) ile tekstil endüstrisinin boyama, bitim ve asit boyası çözeltisi aşamalarından elde edilen boya banyosu çıkış suyunun (Örnek C) ozonlama ile arıtımında, ozon dozu, pH ve başlangıç boya konsantrasyonunun arıtım üzerine olan etkilerini araştırmışlardır. Çalışmada örnek atıksuların başlangıç pH değerleri 2.4-11 arasında değişmektedir. Elde edilen sonuçlara göre 9'un üstündeki pH değerlerinde renk, KOİ ve çözünmüş organik karbon giderim oranları yüksek pH'dan etkilenmezken, pH değeri 11'e çıktığında giderim oranlarında ani bir artış gözlenmiştir. Bunun yanı sıra yüksek pH değerlerinde daha düşük pH değerlerine göre çok fazla miktarda ozon tüketilmiştir. Bu durum alkali pH değerlerindeki hidroksil radikalleri ile ozonun parçalanmasının artması ile açıklanabilir. Araştırmada yüksek pH değerleri için daha yüksek giderim oranları elde edilirken, Örnek B için düşük ve yüksek pH koşulları arasındaki giderim verimliliği farklılıkları oldukça azdır. Örnek B için 2.4-11 arasındaki pH değerleri için ortalama renk giderim verimi %87-91, KOİ giderim verimi %18-24 ve çözünmüş organik karbon giderim verimi %10-14 olarak gerçekleşirken, Örnek C için bu giderim verimleri sırasıyla %86-90, %15-17, %8-11 olarak elde edilmiştir. Çalışma sonucunda, ozonlama işlemindeki yüksek pH'ın renk, KOİ ve çözünmüş organik karbonun giderim verimliliğini artırdığı belirtilmektedir.

Chiron ve ark. (2000), atıksulardan pestisitlerin giderimi için ileri oksidasyon proseslerinin kullanılabileceğini belirtmişler ve bu amaçla ozonlama, foto Fenton ve TiO_2 ile fotokataliz prosesleriyle pestisitlerin arıtılabilirliği üzerine araştırmaların mevcut olduğunu belirtmişlerdir. Ozonlama ile pestisitlerin arıtılabilirlik çalışmalarında, %90 oranında giderim verimine ulaşıldığını ifade etmişlerdir.

Ince, (1998), H_2O_2 /UV prosesi ile Remazol Black B boyarmaddesinin renk giderimini incelemiştir. Deneyler, 1 kW orta basınçlı Hg lambasının yerleştirildiği silindirik bir fotoreaktörde, boyarmadde derişimi 35-37,5 mg/L ve H_2O_2 derişimi 0-13,12 mg/L aralıklarında alınarak gerçekleştirilmiştir. 596 nm dalga boyunda UV ışık kaynağı kullanılarak H_2O_2 derişimin etkisi araştırılmıştır. Sonuçta H_2O_2 miktarının artması ile renk gideriminin arttığı gözlenmiştir.

Galindo ve ark., (1998), monoazo boyarmadde çözeltilerinin, H_2O_2 varlığında fotooksidasyonu üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmada H_2O_2 ve boyarmadde derişiminin, sıcaklığın, pH'ın ve boyarmaddelerin kimyasal yapılarının etkileri incelenmiştir. Boyarmadde olarak C.I. Acid Orange 5, 6, 7, 20 ve 52 kullanılmıştır. Deneyler, 15 W'lık 253,7 nm dalda boyunda düşük basınçlı Hg lambasının yerleştirildiği bir fotoreaktörde gerçekleştirilmiştir. Düşük sıcaklık aralıklarında reaksiyonun etkilenmediği, H_2O_2 'in asitli ortamlarda daha etkili olduğu ve düşük pH'larda giderimin artarak boyarmaddenin molekül yapısındaki değişikliklere neden olduğu gözlenmiştir. Boyarmadde derişiminin artmasıyla renk ve KOİ gideriminin zorlaştığı, H_2O_2 derişiminin artmasıyla ise renk ve KOİ gideriminin arttığı belirtilmiştir.

Galindo ve Kalt (1999), yılında yaptıkları çalışmada nötral bir ortamda aminoazobenzenlerin çok düşük reaktivlik gösterdiklerini ve bunun nedeninin de azo kısmındaki gevşek bir hidrojen atomunun bulunmamasına bağlamışlar. UV/ H_2O_2 prosesinin su ile seyreltilmiş azo boyar maddelerin renk gideriminde faydalı olduğu, oksidasyon hızının moleküler yapıya bağlı olduğu belirlenmiştir. Örneğin monoazo boyaların $\cdot OH$ radikaline çok duyarlıyken aminoazobenzenlerin, kompleks krom boyaların ve diazo boyaların nötral ya da hafif asidik bir ortamda $\cdot OH$ radikaline

duyarlı olmadığı yani yapısında klor ve doymuş bağ içeren yapıların parçalanmada negatif etkiye sahip olduğu belirlenmiştir.

Georgiou ve ark., (2002), çalışmalarında, birkaç çeşit azo reaktif boyarmaddelerin (Levafix ve Remazol) ve pamuklu tekstil atık sularının H_2O_2 varlığında ve UV ışığı altında bozunmalarını incelemişlerdir. Boyarmadde derişimi, 100 mg/L'dir. Işık kaynağı olarak dalga boyu 253,7 nm'de 120 W'lık UV lambası kullanılmıştır. İlk 20 dakika sonunda boyarmadde renginin giderildiği gözlenmiştir. Tekstil atık suyunda bulunan aromatik zincirlerin birçoğunun, 2 saat reaksiyon süresi sonunda bozunduğu ve TOC gideriminin %80 olduğu tespit edilmiştir. Yüksek H_2O_2 (0,5-2 g/L) değerlerinde 1,5 saatten daha kısa sürede giderim gerçekleşmektedir. H_2O_2 kullanılmadığında, UV ışığı altında bir renk giderimi gözlenmemiştir. Azoreaktif boyarmaddelerin başlangıçta ara ürünlere, sonra benzen ürünlerine ve en son olarakta CO_2 , H_2O ve inorganik tuzlara kadar bozunduğu belirlenmiştir. Optimum pH'ın 3-3,5 olduğu tespit edilmiştir. UV ışığı kullanılmadan yapılan deneyde 48 saat sonunda bir renk giderimi gözlenmemiştir. UV ışığı kullanıldığı zaman 2 saat sonunda %70 KOİ elde edilmiştir.

Bali ve ark., (2004), çalışmasında, Chrysophenine Yellow (DY12), Congo Red (DR28) ve Remazol Black B (RB5) azo boyarmaddelerinin H_2O_2 /UV prosesinde giderimini araştırmıştır. Deneyler silindirik normal camdan yapılmış bir fotoreaktörde gerçekleştirilmiştir. 16 W'lık düşük basınçlı Hg buhar lambası (254 nm) UV kaynağı olarak kullanılmıştır. 100 mg/L derişimindeki DY12, RB5 ve DR28 boyarmaddeler için optimum H_2O_2 derişiminde, 58 dakika için %45 ve 120 dakika için % 60 olarak gözlenmiştir. Bu çalışmada Box-Wilson deneysel tasarım yöntemi kullanılmıştır. % renk giderim değerleri DR28, DY12 ve RB5 boyarmaddeleri için sırasıyla %85, %100 ve %100'dür. DR28, DY12 ve RB5 boyarmaddeleri için TOC giderim değerleri sırasıyla %13, %30 ve %34'dür. H_2O_2 derişiminin artması ile giderimin arttığı, DR28 azo boyarmaddenin diğer boyarmaddelere göre daha zor bozunduğu ve renk giderim etkilerinin boyarmadde derişiminin artması ile azaldığı gözlenmiştir.

Gültekin ve ark., (2004), İleri oksidasyon proseslerinden biri olan UV/ H_2O_2 yöntemi üzerine, hidroksil radikallerini tutan klorür, karbonat ve bikarbonatın

etkisini incelemişlerdir. Model bileşik olarak azo boyar maddelerinden biri olan C.I. Reactive Red 141 boyasını seçmişlerdir. Radikal tutucuların olmadığı ortamda 15 dk tamamen renk giderimi mümkün olmuştur. Karbonat ve bikarbonat türlerinin konsantrasyonunun artmasıyla renk giderim hızında düşme olmuştur. 100-1250 mM klorür konsantrasyonunda renk giderimi inhibe olurken yüksek konsantrasyonlarda etkisiz olduğunu bulmuşlardır.

Shu ve Chang, (2004), yılında yaptıkları çalışmada O_3 , UV/ O_3 ve UV/ H_2O_2 proseslerini C.I. Acid Orange 10, C.I. Acid Red 14, C.I. Acid Red 18, C.I. Acid Yellow 17, C.I. Direct Yellow 4, C.I. Acid Black 1 boyarmaddelerine uygulamışlar ve bu üç yöntemde de renk başarıyla giderilmiş fakat diazo bağlara sahip boyaların (C.I. Direct Yellow 4 ve C.I. Acid Black 1) monoazo boyalara göre renk giderimi daha zor olmuştur. Deneyler sırasında pH 5,4'den 3,5'a çekilerek asitlik sağlanmış ve artan asitlikle azo boya yapısındaki $R^+(SO_3^-)$ bağının kırılması sağlanmıştır. UV/ H_2O_2 prosesinde DY4 boyarmaddesinin renk giderimi 110 dakikada olurken UV/ O_3 ve O_3 proseslerinde sadece 16 dakikada gerçekleşmiştir.

Barakat ve ark., (2005), yılında yaptıkları çalışmada H_2O_2 ve UV ışığının kullanılmasının, fotokatalizör olarak TiO_2 ' in performansının gelişmesinde etkili olduğu ve H_2O_2 /UV/ TiO_2 fotokatalitik oksidasyonunun UV/ TiO_2 ve UV/ H_2O_2 prosesine göre daha etkili olduğu saptanmıştır. UV ışıması altında H_2O_2 prosesindeki $^{\bullet}OH$ radikallerinin fenol ve klorofenolün fotokatalitik oksidasyon hızını yükselttiği ve H_2O_2 'den üretilen $^{\bullet}OH$ radikallerinin ve UV fotonlarının çevre kirliliğine sebep olan organik maddeleri parçaladığı belirlenmiştir. H_2O_2 /UV/ TiO_2 prosesinde fenol oksidasyonlarında O_2 ve N_2 atmosferlerinin önemli bir faktör olmadığı ortaya konulmuştur.

Shu ve ark., (2005), çalışmalarında, Acid Orange 10 mono azo boyarmaddesinin H_2O_2 /UV ile giderimini pilot tesiste incelemişlerdir. Akış hızı, UV ışık şiddeti, pH, H_2O_2 ve boyarmadde derişimi gibi parametrelerin etkileri incelenmiş ve kinetik hız katsayısını hesaplanmıştır. Bu çalışmada 3124 W ve 5000 W'lık UV ışığı kullanılarak yapılan deneylerde 26,9 dakika sonunda 5000 W'lık UV kaynağı için % 99'luk bir renk giderimi elde edilmiştir.

Shu ve ark., (2006), çalışmalarında, C.I. Acid Black 1 (AB1) azo boyarmaddesinin fotokimyasal yöntemle renk giderimi sonuçlarından bir kinetik hız ifadesi geliştirmişlerdir. Ayrıca H_2O_2 ve UV ışığı varlığında renk giderimi incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda, 16 adet Hg basınçlı UV lambası (253,7 nm, 35 W/lamba)'nın yerleştirildiği bir fotokimyasal reaktör kullanılmıştır. Hız ifadesi çıkarmak için AB1 azo boyarmaddenin renk giderim kinetiği araştırılmıştır.

Gül ve Özcan-Yıldırım, (2009), yılında yaptıkları çalışmada Reactive Red194, Reactive Yellow145 ve sentetik tekstil boya banyosu atık suyunun parçalanmasında ozon ve H_2O_2 /UV-C yöntemlerini kullanmışlardır. Boya konsantrasyonu, H_2O_2 konsantrasyonu ve pH değerlerini araştırmışlardır. H_2O_2 /UV-C yönteminde renk ve aromatiklik gideriminin pH'ya bağlıyken, ozonlama yönteminin az seçici olduğu ve renk ve aromatiklik gideriminde daha etkili olduğunu bildirmişlerdir.

Shu ve Chang, (2004), yılında yaptıkları çalışmada O_3 , UV/ O_3 ve UV/ H_2O_2 proseslerini C.I. Acid Orange 10, C.I. Acid Red 14, C.I. Acid Red 18, C.I. Acid Yellow 17, C.I. Direct Yellow 4, C.I. Acid Black 1 boyarmaddelerine uygulamışlar ve bu üç yöntemde de renk başarıyla giderilmiş fakat diazo bağlara sahip boyaların (C.I. Direct Yellow 4 ve C.I. Acid Black 1) monoazo boyalara göre renk giderimi daha zor olmuştur. Deneyler sırasında pH 5,4' den 3,5' e çekilerek asitlik sağlanmış ve artan asitlikle azo boya yapısındaki $R^+(SO_3^-)$ bağının kırılması sağlanmıştır. UV/ H_2O_2 prosesinde DY4 boyarmaddesinin renk giderimi 110 dakikada olurken UV/ O_3 ve O_3 proseslerinde sadece 16 dakikada gerçekleşmiştir.

Kurbus ve ark., (2003), yılında altı vinilsülfon reaktif boyası ile 3 oksidasyon prosesinin (H_2O_2 /UV, H_2O_2 / O_3 ve H_2O_2 / Fe^{+2}) kullanılmasıyla renk giderimini çalışmışlardır. Renk giderimi verimliliğini, renk giderme zamanı, absorbans, KOİ ve TOK parametreleriyle ölçmüşler ve oksidasyon yöntemlerini karşılaştırmışlardır. 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 dk'da renk giderimini başarmışlardır. Renk gideriminden sonra absorbanslar sıfır

olmuştur. Renk gideriminde 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 3 proseste yüksek çıkmıştır.

Garcia ve ark. (2007), tekstil atıksularında UV/H_2O_2 , UV/TiO_2 , $UV/TiO_2/H_2O_2$ ve $UV/Fe^{+2}/H_2O_2$ yöntemleriyle kirlilik giderimini incelemişlerdir. Organik kirliliklerin gideriminde en etkili yöntem TiO_2 ve H_2O_2 'nin birlikte bulunduğu $UV/TiO_2/H_2O_2$ yöntemidir. Çalışma sonucunda fenton reaksiyonlarının daha yavaş ve karmaşık kinetikler ortaya koyduğu gözlenmiştir. Renk ve KOİ giderim verimlerinin en yüksekten en düşüğe doğru elde edildiği yöntemler, $UV/TiO_2/H_2O_2 > UV/Fe^{+2}/H_2O_2 > UV/TiO_2 > UV/H_2O_2$ sırasında gerçekleşmiştir.

Peternel ve ark., (2006), yılında yaptıkları çalışmada Reaktif Red 45 organik boyasını parçalamak ve ağartmak için ileri oksidasyon yöntemlerinden olan UV/H_2O_2 , UV/O_3 ve $UV/H_2O_2/O_3$ sistemlerini çalışmışlardır. Bu sistemler üzerine hidrojen peroksit dozajı ve pH etkisini araştırmışlardır. Renk giderim hızını karakteristik dalgaboyundaki absorbans ölçümleriyle, mineralizasyon hızı da total organik karbon içeriğinin ölçümü ile çalışmışlardır. Bütün uygulanan sistemlerde 60 dk sonra ağartma gerçekleşmiştir. 1 saat sonraki deneysel sonuçlara göre $UV/H_2O_2/O_3$ sisteminin %61,1 TOK ile en etkili sistem olduğu sonucuna varmışlardır. Diğer sistemler için daha fazla süre gerektirdiği sonucuna varmışlardır.

Muruganandham ve ark., (2004), UV-A ve H_2O_2 kombine sistemi ile Reaktif Orange 4 ün fotooksidasyonunu araştırmışlardır. Bu proseste optimum şartlar, $pH = 4$ ve $[H_2O_2] = 20$ mM olarak bulunmuştur. Renk giderimi ve bozunmanın Pseudo 1. derece kinetiğe uyduğunu görmüşlerdir. Boya çözeltisine eklenen NaOH ve Na_2CO_3 ün foto oksidasyonu güçlü bir şekilde inhibe ettiği ni açıklamışlardır.

Lucas ve ark. (2007), Reaktif Black 5'in (RB5) Fenton/UV-C ve ferriokzalat/ H_2O_2 /gün ışığı sistemi ile renk giderimi ve mineralizasyonunu incelemişlerdir. 30 dk da elde edilen deney sonuçları RB5 in renk giderimi ve toplam organik karbon (TOK) yüzdesinin Fenton/UV-C ve ferriokzalat/ H_2O_2 /gün ışığı sisteminde sırasıyla %98,1-%46,4 ve %93,2 ve % 29,6 olduğunu gözlemlenmiştir. Her iki proses için de optimum deney koşulları: $[RB5]=1 \times 10^{-4}$ mol/L, $pH= 5$, $[H_2O_2]= 1,5 \times 10^{-4}$ mol/L ve demir dozajı $= 1,5 \times 10^{-4}$ mol/L olarak

çalışılmıştır. Her iki sistemde renk giderimi yüzdesi yaklaşık sonuç verse de UV lambası çalıştırılması azo boyanın bozunmasında yarar sağlamıştır.

Muruganandham ve ark. (2007) ileri oksidasyon prosesleriyle Reactive Orange 4 (RO4) ve Reactive Yellow14 (RY14) azo boyar maddelerinin parçalanabilirliklerini UV/TiO₂, UV/H₂O₂, Fe⁺²/H₂O₂/UV prosesleriyle araştırmışlar, her üç proste de boyaları tamamen giderebilmişlerdir. Bu proseslerin içinde en yüksek boya giderim verimi her iki boya için de fotofenton prosesinde elde edilirken, en düşük verim UV/H₂O₂ prosesinde düşük UV adsorpsiyonu nedeniyle elde edilmiştir. Çalışmada ayrıca tüketilen elektrik enerjisi de hesaplanmıştır. Boya giderim verimleri en yüksekten en düşüğe doğru, Fe⁺²/H₂O₂/UV > UV/TiO₂ > UV/H₂O₂ prosesi sırasına göre, tüketilen elektrik enerjisi de UV/H₂O₂ > UV/TiO₂ > Fe⁺²/H₂O₂/UV prosesi sırasına göre elde edilmiştir. Çalışmada foto-Fenton prosesinin elektrik tüketimi ve boya giderim verimi bakımından en etkili proses olduğu belirtilmiştir.

Arslan-Alaton ve Alaton (2007) tekstil hazırlama, boyama ve bitim işlemlerinden açığa çıkan atıksudaki xenobiotikleri (noniyonik yüzey aktif madde (NS), sentetik tanin (ST) ve biyosidal bitim (BF)) ozon ve H₂O₂/UV-C prosesleriyle gidermeye çalışmışlardır. Çalışmada H₂O₂/UV-C prosesi ile pH=9, 30 mM (H₂O₂) konsantrasyonunda 120 dakikalık fotokimyasal arıtmadan sonra %50 oranında KOİ ve %40 oranında TOC giderimi sağlanmıştır.

Sanchez-Polo ve ark. (2007) sulu çözeltideki naftelensülfoik asitlerin parçalanabilirliğini, O₃, UV/H₂O₂ ve O₃/aktif karbon gibi değişik ileri oksidasyon prosesleriyle araştırmışlardır. Ayrıca bu proseslerdeki kinetikler ile proses mekanizmasını incelemişlerdir. Çalışma sonucunda UV ışığına H₂O₂ ilave edildiğinde parçalanma oranlarının artış gösterdiği görülmüştür. UV (254 nm) ile ileri oksidasyon prosesleri (O₃, O₃/aktif karbon, UV/H₂O₂) karşılaştırıldığında, UV'nin daha düşük parçalanma meydana getirdiği belirtilmiştir.

Bali ve ark. (2004) 16 W'lık düşük basınçlı civa buhar lambasının kullanıldığı fotoreaktörde, UV, UV/H₂O₂ ve UV/H₂O₂/Fe(II) prosesleriyle, boyar maddelerin (C.I. Reactive Black 5, C.I. RB5, C.I. Direct Yellow 12, C.I. DY12, ve C.I. Direct Red 28, C.I. DR28) fotolitik olarak parçalanabilirliğini araştırmışlardır.

Bütün boyar maddeler için UV veya H_2O_2 'nin tek başına kullanımında renk giderimi elde edilmezken, UV/ H_2O_2 prosesinde ise mineralizasyon düşük, ışınlama süresi yüksek olmuştur. 60 dakikalık ışınlama süresinde, UV/ H_2O_2 prosesinde renk giderim verimleri C.I. RB5 için %99 ve DY12 için %98 olarak sağlanmıştır. C.I. DR28 boyası için renk giderimi, 60 dakikalık ışınlama süresinde sadece %40 oranında elde edilirken, 120 dakikalık ışınlama süresinde %70 oranında elde edilmiştir. Rengin tam olarak giderildiği ve mineralizasyonun sağlandığı foto-fenton sisteminde ise ışınlama süresi daha düşüktür. Sisteme Fe(II) ilave edildiğinde, 5 dakikalık ışınlama sonunda C.I. RB5, C.I. DY12 ve C.I. DR28 boyar maddeleri için renk giderme verimleri sırasıyla %98, %88 ve %85 oranında elde edilmiştir. Bu boyar maddeler için max giderme verimleri sırasıyla, 45 dakikada %98, 60 dakikada %100 ve 90 dakikada %98 oranında elde edilmiştir. H_2O_2 ve Fe(II)'nin artan dozlarında mineralizasyon ve renk giderme verimleri artmıştır. Çalışmada incelenen boyar maddelerden C.I. DR28 boyası, C.I. RB5 ve C.I. DY12 boyalarına nazaran fotolitik olarak parçalanmaya daha dayanıklı olmuştur.

Yasar ve ark. (2006), tekstil, süt ve süt ürünleri, şeker ve un endüstrisi atıksularının karışımından oluşan atıksuda KOİ ve renk giderimini ileri oksidasyon prosesleri ile araştırmışlardır. Çalışmada 25 °C sıcaklık ve pH= 8 koşullarında, 10 dakika uygulanan 300 mg/sa dozajındaki ozonlama işlemi ile renkte %100, KOİ'de %96, UV/ H_2O_2 prosesi ile ise renkte %91, KOİ'de %82 oranlarında giderme verimleri elde etmişlerdir. Bunun yanı sıra uygulanan Fenton prosesi ile 60 dakikada %79 renk, %60 KOİ giderimi sağlanırken, foto-Fenton prosesinde ise her iki parametre için yaklaşık %100 oranında giderme verimi elde edilmiştir. Ayrıca çalışmada kullanılan tüm proseslerin elektrik tüketimleri karşılaştırılmış olup, elektrik enerjisi gereksinimi en düşükten en yükseğe doğru UV/ $Fe^{+2}/H_2O_2 < O_3 < UV/H_2O_2 < UV$ prosesi sırasında elde edilmiştir.

Aleboyeh ve ark. (2007) Acid Orange 7 azo boyasının, düşük basınçlı civa lambasının kullanıldığı fotoreaktörde, UV/ H_2O_2 kombinasyonu ile fotokatalitik olarak parçalanabilirliğini araştırmışlar ve 17,5 mg/L boya ve 525 mg/L H_2O_2 ilavesinde 3,75 W/L UV dozunda, 100 dakikada, %90 oranında TOC giderim verimi

elde etmişlerdir. 17,5 mg/L boyanın bulunduğu sentetik atıksuda, 25 dakikada %100 oranında renk, 120 dakikada %95 oranında TOC giderimi sağlamışlardır.

Arslan Alaton ve ark. (2002), reaktif boya banyosu çıkış sularında bulunan organik kirliliklerin parçalanmalarını ileri oksidasyon prosesleriyle ($O_3/OH^\cdot$, $H_2O_2/UV-C$ ve $TiO_2/UV-A$) incelemişler ve bu proseslerin arıtma verimliliklerini karşılaştırmışlardır. İOP'leri içerisinde en hızlı renk ($k_{10}=11,8$ 1/m-dak), UV_{280} ($k_{UV280}=0,35$ 1/dak) ve TOC giderimi (%40,5) ozonlama ($pH=7$) prosesinde elde edilmiştir. $TiO_2/UV-A$ prosesinde, nötral pH'ta en hızlı renk giderme ve en yüksek TOC giderimi sağlanmasına rağmen, bu proses oldukça yavaş bir şekilde gerçekleşmiştir. İşletme maliyetleri açısından, $TiO_2/UV-A$ prosesinin suni UV-A ışığı yerine güneş ışığı kullanıldığında, yalnızca O_3 veya $H_2O_2/UV-C$ prosesleri ile rekabet edebilir olduğu belirlenmiştir. Ayrıca incelenen proseslerden $H_2O_2/UV-C$ ve ozonlama prosesinin elektrik enerjisi sarfiyatı da hesaplanmıştır. Bu atıksulardaki rengi tamamen gidermiş olan $H_2O_2/UV-C$ prosesinde elektrik enerjisi tüketiminin $0,633$ kWsa/ m^3 , ozonlama prosesinde ise $0,684$ kWsa/ m^3 olduğu hesaplanmıştır.

Garcia ve ark. (2007), tekstil atıksularında UV/H_2O_2 , UV/TiO_2 , $UV/TiO_2/H_2O_2$ ve $UV/Fe^{+2}/H_2O_2$ yöntemleriyle kirlilik giderimini incelemişlerdir. Organik kirliliklerin gideriminde en etkili yöntem TiO_2 ve H_2O_2 'nin birlikte bulunduğu $UV/TiO_2/H_2O_2$ yöntemidir. Çalışma sonucunda fenton reaksiyonlarının daha yavaş ve karmaşık kinetikler ortaya koyduğu gözlenmiştir. Renk ve KOİ giderim verimlerinin en yüksekten en düşüğe doğru elde edildiği yöntemler, $UV/TiO_2/H_2O_2 > UV/Fe^{+2}/H_2O_2 > UV/TiO_2 > UV/H_2O_2$ sırasında gerçekleşmiştir.

Sauer ve ark. (2006), deri atıksularını İleri Oksidasyon Prosesleriyle (H_2O_2/UV , $TiO_2/H_2O_2/UV$ ve TiO_2/UV) arıtmaya çalışmışlardır. Çalışmada H_2O_2 konsantrasyonunun artmasıyla renk verici maddenin parçalanma oranının arttığı belirlenmiş, aşırı H_2O_2 dozlarının ise hidroksil radikale avcı etkisi göstermesinden dolayı zararlı etkide bulunduğu ifade edilmiştir. H_2O_2/UV prosesinde, 4 saat içerisinde KOİ %60 oranında giderilirken, tüm prosesler için KOİ giderim verimi $UV < H_2O_2/UV < TiO_2/H_2O_2/UV < TiO_2/UV$ proseslerine göre artacak şekilde elde edilmiştir.

Çokay Çatalkaya ve Kargı (2007) kağıt hamuru atıksularındaki TOK ve toksisite giderimini UV, UV/H₂O₂, UV/TiO₂, UV/H₂O₂/TiO₂ yöntemleriyle araştırmışlardır. TOK ve toksisite gideriminde en iyi verim alkali şartlarda UV/TiO₂'de sağlanmış olup, 60 dakikada pH=11'de 0,75 g/L TiO₂ konsantrasyonunda, TOC %79,63 ve toksisite %94 oranında giderilmiştir. UV/TiO₂ ve UV/H₂O₂/TiO₂ prosesleri yüksek oranda TOK giderimi sağlarlarken, UV/TiO₂ prosesi UV/H₂O₂/TiO₂ prosesine göre daha yüksek toksisite giderimi sağladığı için daha avantajlı bulunmuştur.

Beltran ve ark. (2005), fenol, pentaklorofenol ve penta nitrofenolün arıtılabilirliğini, TOK, KOİ, klorit ve nitratın mineralizasyonunu ve ara ürünlerin oluşumunu, fotokatalitik ozonlama, ozonlama, katalitik ozonlama, ozon fotolizi, fotokataliz ve fotoliz proseslerini uygulayarak araştırmışlar ve elde edilen sonuçları karşılaştırmışlardır. Çalışmada fotokatalitik ozonlama, KOİ ve TOK'da daha düşük parçalanmaya neden olurken, oluşan ara ürünlerin gideriminde farklı oksidasyon proseslerinde benzer sonuçları elde etmişlerdir. Çalışmada fenol, pentaklorofenol ve penta nitrofenol fotokatalitik ozonlama ile sırasıyla, %100, %90 ve %75 oranlarında giderilmiştir. KOİ giderimi de yaklaşık bu değerlerdedir. Buna karşın VUV ve VUV/TiO₂ prosesinde ise minimum değerlerde giderim verimleri elde edilmiştir. Fenol, pentaklorofenol ve penta nitrofenoller için mineralizasyon oranları sırasıyla %20, %15 ve % 30 mertebelerindedir.

Yonar ve ark. (2005b) homojen fotokimyasal oksidasyon prosesleriyle tekstil endüstrisi arı arıtma tesisi çıkış sularında KOİ ve renk giderimini kesikli reaktörde araştırmışlardır. %97 oranında KOİ ve %99 oranında renk giderme veriminin elde edildiği O₃/H₂O₂/UV prosesi, en yüksek giderme veriminin sağlandığı proses olmuştur. Bu proses için optimum pH değeri 3 ve optimum hidrojen peroksit dozu 25 mg/L olarak tespit edilmiştir. H₂O₂/UV, O₃/UV proseslerinin her ikisinde de KOİ'de %91'in ve renkte ise %96'nın üstünde giderme verimleri sağlanmıştır. O₃/H₂O₂/UV prosesinde arıtma maliyeti 11,25 \$/m³ iken, H₂O₂/UV prosesinde ise arıtma maliyeti 4,56 \$/m³ olarak hesaplanmıştır. %90'nun üzerinde KOİ ve renk giderme veriminin elde edildiği H₂O₂/UV prosesi, daha ekonomik bir çözüm olarak sunulmuştur.

Huang ve Wang (2007), quinolin, izoquinolin ve indol gibi azotlu, toksik ve parçalanabilirliği çok düşük olan bileşiklerin arıtılabilirliğini O_3/UV prosesiyle araştırmışlardır. Çalışma sonucunda O_3/UV yönteminin quinolin, izoquinolin ve indol gibi bileşiklerin parçalanabilirliği için etkili bir yöntem olduğu saptanmıştır. Çalışmada 100 mg/L'lik quinolin, izoquinolin ve indolün büyük bölümü giderilmiştir. Quinolin için uygulanan 50 dakikalık arıtma sonucunda %90'nın üstünde giderim verimi elde edilmiştir. Izoquinolin ve indolde ise bu giderim verimine 5 dakikalık arıtım süresinde ulaşılmıştır.

Mokrini ve ark. (1997), fenol ve benzoik asidin O_3 , O_3/UV ve O_3/H_2O_2 prosesleri ile giderimini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada her iki madde için ozon yüksek pH (9-12) aralığında istenilen verimliliği sağlarken, O_3/UV ve O_3/H_2O_2 prosesinin 3-7 pH aralığında daha yüksek hızlarda verimlilik sağladığı bildirilmiştir. Proseslerin fenol ve benzoik asit için genel giderim verimlerinin %10 ile %100 arasında değiştiği ifade edilmiştir.

Wu ve ark. (2007) dimetil sülfoksitin (DMSO) ozonlama ve ileri oksidasyon prosesleriyle (O_3/UV , O_3/H_2O_2 ve UV/H_2O_2) oksidasyonunu inceledikleri çalışmada, ozon bazlı ileri oksidasyon prosesinin UV/H_2O_2 'den daha etkili olduğu gözlenmiştir. DMSO gideriminde verimler sırasıyla $O_3/UV \approx O_3 > O_3/H_2O_2 > UV/H_2O_2$ prosesi şeklinde gerçekleşmiştir. TOK gideriminde ise verimler en yüksekten en düşüğe doğru olmak üzere, $O_3/UV > O_3/H_2O_2 > O_3 > UV/H_2O_2$ prosesi şeklinde elde edilmiştir. Sonuç olarak atıksudaki DMSO'nun gideriminde O_3/UV prosesi en uygun arıtma prosesi olarak belirlenmiştir.

Zayas ve ark. (2007) kahve proses suyundaki doğal organik maddenin giderimini kimyasal koagülasyon-flokülasyon ve ileri oksidasyon prosesleriyle araştırdıkları çalışmada, ticari flokülant maddeler kullanmışlar ve H_2O_2/UV , O_3/UV ve $O_3/H_2O_2/UV$ proseslerini asidik şartlar altında denemişlerdir. Kahve atıksuyunun arıtma verimini optimize etmek için, bu proseslerin her birinin farklı işletim şartlarını araştırmışlardır. Yüksek KOİ, düşük toplam askıda katı maddelerle karakterize edilen kahve atıksuyu, Ecofloc6260 + koagülant T-1 ile kimyasal olarak arıtıldığında KOİ'de %55-60 oranında giderme verimi elde edilmişken, kireç + koagülant T-1 ile kimyasal olarak arıtıldığında KOİ'de %67 oranında giderme verimi elde edilmiştir.

Kimyasal koagülasyon-flokülasyonla birlikte atıksu, UV/H₂O₂ prosesiyle arıtıldığında, 120 dakikalık ışınlama süresinde KOİ giderme verimi %86 oranında elde edilmiştir. H₂O₂/UV, O₃/UV ve O₃/H₂O₂/UV prosesleri içinde en etkili olan proses ise O₃/H₂O₂/UV prosesidir ve bu süreçte 35 dakikada, pH = 2'de KOİ'de %87, aynı şartlarda H₂O₂/UV ve O₃/UV proseslerinde ise %84 oranında KOİ giderme verimi elde edilmiştir.

İrmak, S. ve ark., (2004). 4-klor-2-metilfenol (PCOC) ün sulu çözeltisinin TiO₂ varlığında UV ışığı ile uzaklaştırılması çalışılmıştır. Bu proses ile PCOC nin yalnızca %51,4 ünün bozunduğu belirlenmiştir. Bozunma düzeylerinde iyileştirme, elektron alıcısı olarak kullanılan çeşitli oksidantlar ile başarılmıştır. Periyodat iyonu, PCOC'in bozunmasını geliştirmekte diğerlerinden çok daha fazla etkili oksidant olmaktadır. PCOC'in bozunma oranında UV/TiO₂ sistemlerinde kullanılan oksidantın etkisi, sırasıyla IO₄⁻ > BrO₃⁻ > H₂O₂ > O₂ > ClO₃⁻ şeklindedir. UV/TiO₂/H₂O₂ sisteminde metal iyonlarının varlığı, organik substratın, parçalanma oranını artırmıştır. Mn²⁺, Cr³⁺, Fe²⁺ ve Fe³⁺ iyonlarının TiO₂/UV/H₂O₂/Mn²⁺ sisteminde 4-klor-2-metilfenolün fotokatalitik bozunmasına olan etkisi IO₄⁻ > BrO₃⁻ > H₂O₂ > O₂ > ClO₃⁻ şeklindedir. UV/TiO₂/H₂O₂ sistemine metal iyonlarının eklenmesi organik substratın bozunma oranını artırmıştır. TiO₂/UV/H₂O₂/Mn²⁺ sistemine Mn²⁺, Cr³⁺, Fe²⁺ and Fe³⁺ metal iyonlarının eklenmesi PCOC nin bozunmasına şu şekilde artırmıştır: Fe³⁺ > Fe²⁺ > Mn²⁺ > Cr³⁺.

Han ve ark. (2004) sulu çözeltilerdeki 4-klorofenol, hidroquinon ve 4-nitrofenolün fotokatalitik parçalanabilirliğini ve mineralizasyonunu iki çeşit düşük basınçlı civa lambası kullanarak araştırmışlardır. Bu lambalardan birisi 254 nm'lik UV lambası iken, diğeri 254 nm ve 185 nm'lik dalga boyunun her ikisini de üreten VUV lambasıdır. Çalışmada organiklerin parçalanmasında VUV ışınlaması en yüksek verimliliği sağlamıştır. VUV ışınlamasıyla sulu çözeltideki hidroquinon kolay mineralize olurken, 4-klorofenol ise kolay parçalanmıştır, ancak 4-nitrofenol zor parçalanmış veya mineralize olmuştur. Çalışma sonucunda nitrofenoller gibi parçalanabilirliği zor olan bileşikler için VUV ışınlamasının verimli olduğu ortaya konmuştur.

Feng ve ark. (2006), asit kırmızısı 213 (AR 213) organik boyasının 207 nm dalga boyundaki UV ışınlamasıyla fotolitik olarak parçalanabilirliğini araştırmışlardır. Çalışmada uygulanan UV ışınlamasında, farklı başlangıç pH değerlerinde oksidant madde ilave edilmeden KrBr excimer lambası kullanılmıştır. Ayrıca 207 nm dalga boyundaki ışınlamanın reaksiyon mekanizması üzerine başlangıç pH değerinin etkisi analiz edilmiştir. Başlangıçta asidik pH değerine sahip olan ışınlanan çözeltide, alkali pH'a ulaşıldığında çökeltiler meydana gelmiştir. Çözelti tekrar asidik pH değerine indirildiğinde ise bu çökeltiler gözlenmemiştir. KOİ giderim verimi çökeltilerin filtrasyonu sonucunda büyük ölçüde artmıştır. Renk ve KOİ giderim oranlarının her ikisi de 2,8 başlangıç pH değerine sahip çözeltide maksimum seviyeye ulaşmıştır. Benzer durum diğer boya çeşitlerinde de gözlenmiştir. Asidik çözeltide oluşan yan ürünler elektro-sprey iyonlama olarak tanımlanmıştır.

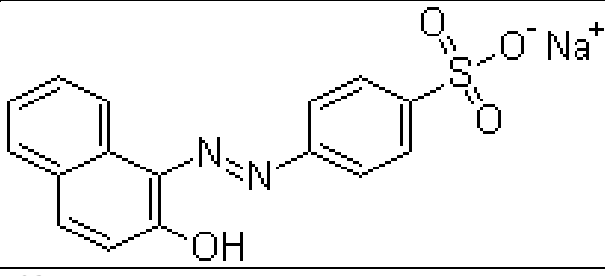


3. MATERYAL VE METOD

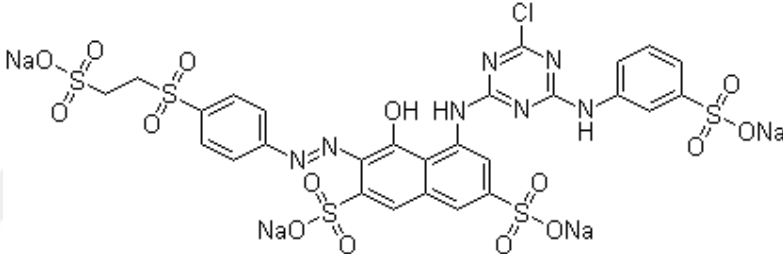
3.1. Materyal

Çalışmada kullanılan Azo Boyar Maddeler Dyestar marka üç, dört ve beş aromatik halkaya sahip ACID ORANGE II (% 97), ACID BLACK 1 (%98) ve REACTIVE RED 198 (%98) olarak seçilmiştir. Fotolitik parçalanma reaksiyonlarında Pen-Ray marka 254 nm dalga boyunda UV lambası kullanıldı. Ozonlama deneylerinde Ozo-1VTT model ozon jeneratörü (Kanada) kullanıldı. Diğer kullanılan tüm kimyasallar Merck marka olarak seçildi. Çalışılan boyaların kimyasal yapıları ve karakterizasyonları Çizelge 3.1, 3.2 ve 3.3 de 'de verilmiştir.

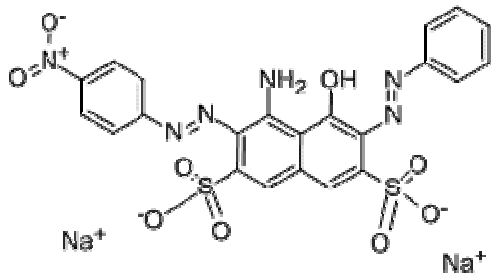
Çizelge 3.1 AO-II karakterizasyonu

Adı	Acid Orange II
sınıfı	Reaktif
Kimyasal Sınıfı	Monoazo
Ticari ve Genel Adı	C.I. Acid Orange 7; C.I. 15510;
Molekül Formülü	$\text{HOC}_{10}\text{H}_6\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$
Molekül ağırlığı (g/mol)	350,32
Moleküler Yapısı	
λ (max.) nm	483

Çizelge 3.2 RR198 karakterizasyonu

Adı	Reactive Red 198
sınıfı	Reaktif
Kimyasal Sınıfı	Monoazo
Ticari ve Genel Adı	Reactive Red 198, Everzol Red RBN
Molekül Formülü	$C_{27}H_{18}ClN_7O_{15}S_5Na_4$
Molekül ağırlığı (g/mol)	968,21
Moleküler Yapısı	
λ (max.) nm	516

Çizelge 3.3 AB-I karakterizasyonu

Adı	Asit Black-I
sınıfı	Reaktif
Kimyasal Sınıfı	Diazo
Ticari ve Genel Adı	Acid Black, Amido Black1, CI No 50420
Molekül Formülü	$C_{22}H_{14}N_6Na_2O_9S_2$
Molekül ağırlığı (g/mol)	616,49
Moleküler Yapısı	
λ (max.) nm	615

3.1.2. Kullanılan Diğer Kimyasallar

Hidrojen peroksit (%35 merck) Amonyum demir (II) sülfat hekzahidrat (mohr tuzu- merck) (fenton reaktanını hazırlamada kullanıldı.)

H₃PO₄ (%85 Merck marka) ve NaOH (Merck marka) tampon çözelti hazırlamada kullanıldı.

3.1.3. Kullanılan Cihaz, Araç ve Gereçler

Ultraviyole Lamba: Penray PCQ lamba (254 nm)

Ozon Jeneratörü: Ozo-1VTT model ozon jeneratörü (Kanada)

Oksijen Tüpü: Ozon üretimi için jeneratöre oksijen gönderilmesinde kullanılmıştır.

Magnetik karıştırıcı: İleri oksidasyon yöntemlerinin boya çözeltilerine uygulanması sırasında çözeltinin homojen olması için kullanılmıştır.

pH metre: Boya çözeltilerinin pH'larının ayarlanmasında Hanna8417 marka pH metre kullanıldı.

3.2. Metod

3.2.1. Analitik Metodlar

3.2.1.1. UV-Visible Spektrofotometre

Parçalanma deneyleri sırasında boya miktarındaki azalmayı takip edebilmek için Shimadzu marka UV-2101 PC kullanıldı. kuvars küvet (HELLMA (45x12.5 mm) Spektrofotometre cihazı kullanıldı. Renk (Absorbans) ölçümleri AO-II için 483 nm, RR198 için 516 nm ve AB-I için 616 nm de yapıldı.

3.2.1.2. TOK Analizörü

Örneklerdeki toplam organik karbon azalışı incelenmiştir. Bu işlem için Tekmar Dohrmann Apollo 9000 TOC analizörü kullanıldı.

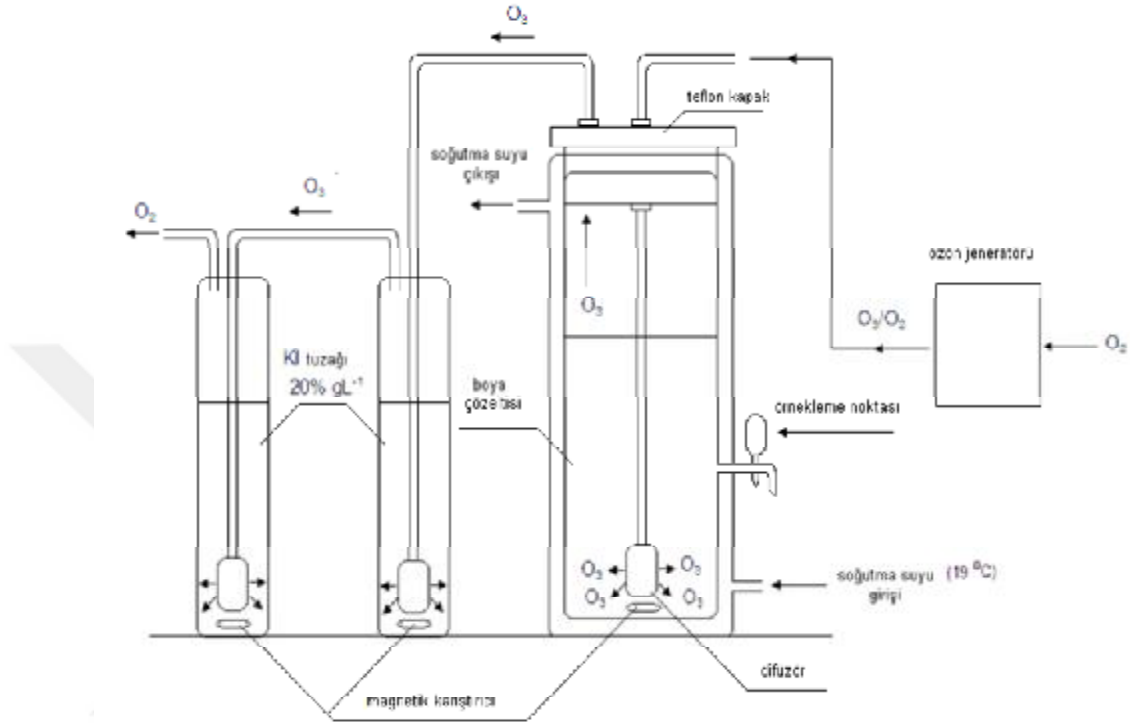
3.2.2. İleri Oksidasyon Metodlarının uygulanması

3.2.2.1. Ozonlama Deneyleri

3.2.2.1.(1). Optimum pH çalışmaları

1000 mL hacimli cam reaktörde 500 mL hacminde boya çözeltisi ile gerçekleştirildi. Öncelikli olarak Ozonlamanın azo boyar maddeyi en ileri düzeyde parçalayabildiği pH değeri belirlendi. Bu işlem için, 0.1 M derişiminde pH= 3, 7 ve 10 değerlerinde fosfat tamponu hazırlandı. 0,91 mM derişimde olacak şekilde azo boyar madde çözeltileri hazırlandı. Ozon Kaynağı olarak %99,5 saflıkta oksijen içeren bir oksijen tüpü kullanılmıştır. Ozon reaktör içerisine reaktörün dibine yerleştirilen ve ozonun düzgün kabarcıklar halinde yayılmasını sağlayan difüzörler vasıtası ile verilmiştir. Ozon gazının geçtiği tüm malzemeler teflon olup, Oksidasyon reaktöründen kullanılmadan çıkan ozonun absorblanması için bu reaktörü takip eden, içinde % 2'lik KI (potasyum iyodür) çözeltisi bulunan 2 adet seri bağlı, 250 ml hacmindeki gaz yıkama şişeleri kullanılmıştır.

Belirli konsantrasyonda gaz fazında ozon, ozon jeneratöründen, her bir boyanın üç farklı pH daki 500 mL hacimli çözeltilerine gönderildi. Belirli sürelerde 1'er mL örnekler alınıp UV/Visible spektrofotometresinde ilgili dalga boyunda azo boyar madde derişimdeki azalış izlendi (RR198 için 518nm, AO-II için 483 nm ve AB-I için 616 nm)



Şekil 3.1. Ozonlama deneylerinde kullanılan deney düzeneği

3.2.2.1.(2). Kinetik ve Mineralizasyon Deneyleri

En fazla parçalanmanın olduğu pH değerinde (10) 1,82, 1,52, 1,21, 0,91, 0,61, 0,30 mM derişimlerinde hazırlanan Azo Boyar Maddeler cam reaktöre alınarak, renk giderimi sağlanıncaya kadar, belirli konsantrasyondaki ozon ile etkileştirildi. Belirli sürelerde 1'er mL örnekler alınıp UV/Visible spektrofotometresinde ilgili dalga boyunda (RR198 için 518 nm, AO-II için 483 nm ve AB-I için 616 nm) azo boyar madde derişimlerindeki azalış izlendi. pH=10 ve 1,82 mM başlangıç boya konsantrasyonları için 100 dakikalık ozonlama reaksiyonu gerçekleştirildi ve her 20 dakikada örnekler alınıp toplam organik karbon (TOC) azalışı belirlendi. Bu işlem için Tekmar Dohrmann Apollo 9000 TOC analizörü kullanıldı.

3.2.2.2. UV/H₂O₂ Deneyleri

3.2.2.2. (1). Optimum pH'nın ve H₂O₂ Dozunun Belirlenmesi

0,1 M H₃PO₄'ün pH= 3, 7 ve 10'a tamponlanmış çözeltilerinin her biriyle RR198., AB-I ve AO-II nin 0,1 mM'lık çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerden, t=0 anını temsilen 1 ml alındı.

Üç farklı pH da , 0,1 mM konsantrasyonda hazırlanan boya çözeltilerinden 400 mL lik hacim 500 ml lik cam reaktöre aktarıldı. UV lambası çözeltinin merkezinde olacak şekilde çözeltiliye dik olarak daldırıldı Reaktif boya çözeltileri konsantrasyonu sabit tutularak (0,1 mM), H₂O₂ (1mM, 2,5 mM, 5 mM) başka bir ifadeyle H₂O₂/Boya molar oranları (mM/mM) 10,25,50 olacak şekilde ,H₂O₂ boya çözeltilerine eklendi. H₂O₂ nin eklenmesinin ardına UV lambası çalıştırılarak deney başlamış kabul edildi. Deney süresince magnetik karıştırıcılarla yeterli karışım sağlandı.

t=10, 20, 30, 40, 50, 60, 70. dakikalarda çözeltilerden alınan 1 er ml lik örnekler alınarak, UV Spektrofotmetresinde renk giderimi gözlemlendi.

3.2.2.2. (2). RR198, AB-I ve AO-II'nin Kinetik deneyleri

RR198, AB-I ve AO-II'in 0,2, 0,12, 0,08, 0,04, 0,02 mM konsantrasyonundaki çözeltileri, her bir boya için belirlenmiş optimum pH'larda tamponlanmış çözeltiler içerisinde hazırlandı. (mM/mM) [H₂O₂]/ [Boya] = 25 oranında H₂O₂, boya çözeltilerine eklendi. UV lambası çalıştırılarak deney başlatıldı. t=10, 20, 30, 40, 50, 60, 70. dakikalarda çözeltilerden alınan 1 er ml lik örnekler alınarak, UV Spektrofotmetresinde renk giderimi gözlemlendi.

3.2.2.2. (3). H₂O₂ farklı Damlatma Hızı

Fosforik asit tampon çözeltisinde pH = 3 olacak şekilde hazırlanan 0,2 mM Boya Çözeltisi ne , H₂O₂/Boya = 25 oranında (mM/mM) , H₂O₂ , damlatma hızı

0.5-1-2 mldk⁻¹ olacak şekilde ilave edildi belirli sürelerde örnekler alınarak Uv-Visible spektrofotometresinde renk giderimi gözlemlendi.

3.2.2.3. Fenton Deneyleri

Fenton oksidasyon deneyleri, 500 mL hacimli cam reaktörde. 400 ml lik reaksiyon çözeltileri ile pH=3 te (Literatürde geçen, Fenton ve Fenton benzeri oksidasyon için en uygun pH değeri) ,oda sıcaklığında farklı Fe²⁺ / H₂O₂ ve Fe²⁺/Boya oranlarında yürütülmüştür. Fenton reaktiflerini oluşturmak amacı ile H₂O₂ (Merck marka ağırlıkça %35) ve amonyum demir (II) sülfat heksahidrat (mohr tuzu) (stok çözeltisi hazırlanarak) kullanılmıştır. Deney süresince magnetik karıştırıcılar ile yeterli karışım sağlanmıştır. Fenton ile oksidasyonu sırasında fosforik asit tamponu içerisinde hazırlanan boya çözeltilerinin derişimi 0,1 mM, H₂O₂ derişimi 2,5 mM olarak sabit tutulurken Fe²⁺ derişimi 0,025 mM -0,125mM-0,25mM-0,625mM -1,25 mM olacak şekilde ayarlanmış ve pH 3’de çalışılmıştır. Böylece dolaylı olarak Fe²⁺/Boya =0,25-1,25-2,5-6,25-12,5 ile Fe²⁺/H₂O₂ 0,01-0,05-0,1-0,25-0,5 oranları elde edilerek deneyler gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.3. (1) H₂O₂ Farklı Damlatma Hızı

Boya çözeltilerinin Fenton oksidasyonu sırasında,H₂O₂ sisteme iki türlü eklenmiştir.

1- Sabit boya konsantrasyonunda Fe²⁺/H₂O₂ = 0.25 oranını sağlayacak H₂O₂ sisteme deney başlangıcında birden eklenerek,

2- 0,5, 1,0 ve 2,0 mldk⁻¹ olacak şekilde üç farklı damlatma hızı ile çözeltiliye eklenmiştir.

Belirli sürelerde 1’er mL örnekler alınıp çözeltildeki boya konsantrasyonu UV/Visible spektrofotometresinde izlendi.

3.2.2.4. UV-H₂O₂, Ozon ve Fenton İleri Oksidasyon Sistemlerine Tabi Tutulan RR198, AB-I ve AO-II Reaktif Boyaların Toksisite Testleri

Ozon, UV-H₂O₂ ve Fenton deneyleri ile AO-II, RR198 ve AB-I boyalarının 1,0 mM konsantrasyonunda yapılan denemelerde parçalanma ürünleri farklı zaman aralıklarında antibakteriyel aktiviteleri disk diffüzyon tekniği ile *Bacillus subtilis* (NRRL B-354), *Escherichia coli* K-12 (ATCC), *Staphylococcus epidermidis* (NRRL B-4268) test suşları kullanılarak belirlenmiştir.

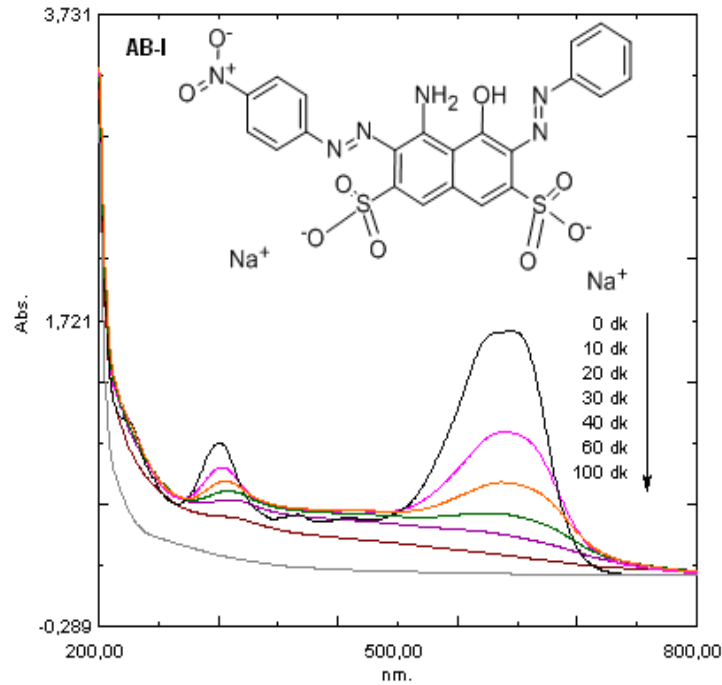
Çalışmada kullanılan bakteriler Nutrient Buyyon'a aşılansarak 37°C' de 24 saat inkübe edilmiştir. Mikroorganizma kültürleri besi yerinin yüzeyine steril eküvyonla yayılmıştır. Besiyerine yerleştirilen 6 mm çapındaki boş disklere bitki ekstraktları steril olarak 5-10 µl emdirilmiştir. Kontrol olarak amfisilin (Am), tetrasiklin (Te) hazır antibiyotik diskleri kullanılmıştır. Oluşan inhibisyon zonları milimetrik olarak ölçülmüştür.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Boya Çözeltilerinin UV/H₂O₂ Oksidasyon Deneyleri

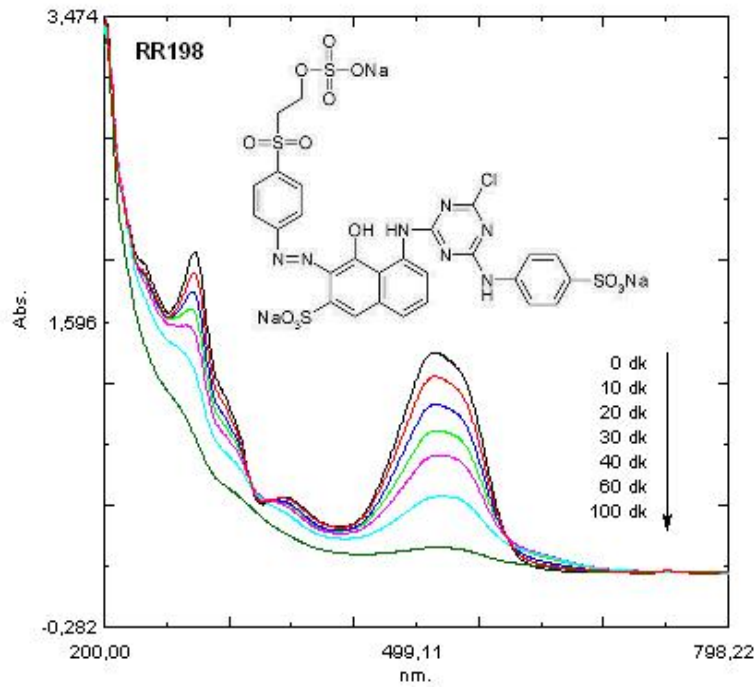
4.1.1. Boya Çözeltilerinin UV/H₂O₂ Oksidasyonunda UV-Vis Spektrum Taramaları

Hedef bileşik olarak seçilen AB-I, RR198 ve AO-II boya çözeltilerinin UV/H₂O₂ sistemi ile oksidasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Başlangıç çözeltisinin sıfırıncı dakikadaki ve oksidasyon başlatıldıktan sonra çeşitli zaman aralıklarında alınan örnekleri 200-800 nm dalga boyları arasındaki UV spektrumları incelenmiştir. Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3’de AB-I, RR198 ve AO-II boyalarının 0,12 mM’lık çözeltilerinin başlangıç anında ve bu boyaların UV/H₂O₂ sisteminde 100 dakikalık fotooksidasyonları sırasında belirli zaman aralıklarında alınan örneklerin spektrum taramaları verilmiştir.



Şekil 4.1. AB-I boyasının absorbans taraması ([AB-I]=0,12mM, [H₂O₂]/[AB-I] =25, pH=7)

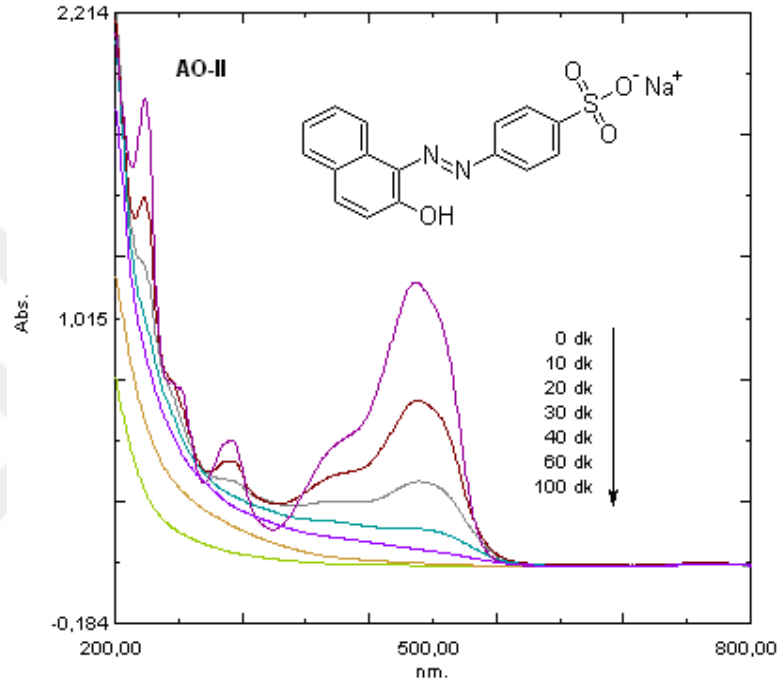
Şekil 4.1 incelendiğinde 0,12 mM'lık AB-I çözeltisinin UV- H_2O_2 ileri oksidasyon sisteminde 100 dakika fotooksidasyonu süresince UV absorbans değerlerinin değişimi görülmektedir. UV- H_2O_2 prosesi boyunca 0-100 dk zaman aralığında yapılan örneklemelerde 616 nm ($n-\pi^*$ geçişleri) dalga boyunda gerçekleşen absorbans azalışı, boyanın yapısında bulunan azo ($-N=N-$) kromofor grubunun okside olduğunu göstermektedir. Bunun yanında 318 nm dalga boyunda konjüge aromatik gruplara ait absorpsiyon bandında da azalmalar, bu gruplarında okside olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.2. RR198 boyasının absorbans taraması ([RR198]=0,12mM, $[H_2O_2]/[RR198]$ =25 pH=10)

Şekil 4.2'de RR198 boyasının 0,12 mM 'lık çözeltisinin 200-800 nm aralığında absorbans taraması görülmektedir. RR198 yapısında maksimum absorbansın görüldüğü 518 nm'deki $n-\pi^*$ geçişleri azo kromofor grubuna ($-N=N-$) karşılık gelen absorpsiyon bandını oluşturmaktadır. Bu dalgaboyuna sahip adsorpsiyon bandındaki azalış H_2O_2 -UV ileri oksidasyon sisteminde oluşan aktif oksidant yapıların bu kromofor gruplarla etkin bir şekilde reaksiyona girdiğini

göstermektedir. 100 dakikalık etkileşim sonucu % 95'in üzerinde oksidasyon ve buna bağlı olarak aynı oranda renk giderimi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.3. AO-II boyasının absorbans taraması ([AO-II]=0,12mM, [H₂O₂]/[AO-II] =25 pH=3)

Şekil 4.3'de AO-II boyasına ait 0,12 mM'lık çözeltinin 200-800 nm dalga boyu aralığındaki UV taraması görülmektedir. Çalışılan üç boya arasında moleküler olarak en küçük yapıya sahip AO-II boyasında azo (-N=N-) kromofor grubuna ait n- π^* geçişleri maksimum absorbansın gerçekleştiği 483 nm dalga boyunda gözlenmiştir. Diğer iki boya ile karşılaştırıldığında aynı kromofor grubunun yaptığı absorbans değerinin daha kısa dalga boyuna kaydığı tespit edilmiştir. Tüm boyalar kendi içerisinde değerlendirildiğinde maksimum absorbansın gerçekleştiği dalga boyu ile boya moleküllerinin büyüklükleri arasında doğrusal bir ilişki gözlenmiştir. Buna göre molekül büyüklüğü azaldıkça maksimum absorbansın daha küçük dalga boyuna kaydığı tespit edilmiştir.

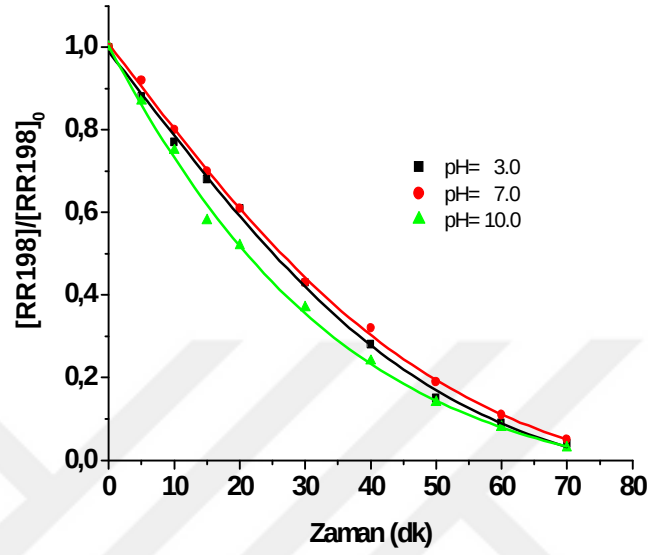
Üç reaktif boya için de n- π^* geçişine ait pikin şiddetinin hızlı azaldığı buna karşın aromatik yapıdan kaynaklanan piklerin şiddetinin ise daha yavaş azaldığını

görülmektedir (Şekil 4.1,4.2,4.3). Bu durum $\cdot\text{OH}$ radikalının öncelikli olarak azo grubuna ($-\text{N}=\text{N}-$) saldırarak uzun konjuge π sistemini kopardıktan sonra renk giderimi sağladığı şeklinde açıklanabilir. Azo grubunun bozunması aromatik halkanın bozunmasından daha hızlı gerçekleşmektedir (Sun ve ark. 2007). Tanaka (2000) ve Stylidi (2003), azo boyar maddelerin ileri oksidasyon mekanizmasını açıklarken, genel olarak $\cdot\text{OH}$ radikallerinin elektronca zengin azo bağı civarını ($\text{C}-\text{N}=\text{N}-$ bağı) tercih ettiğini, $\text{C}-\text{N}=\text{N}-$ bağı ve $-\text{N}=\text{N}-$ bağlarının fotokatalitik yıkımı ile boyaların renginin gittiğini belirtmişlerdir.

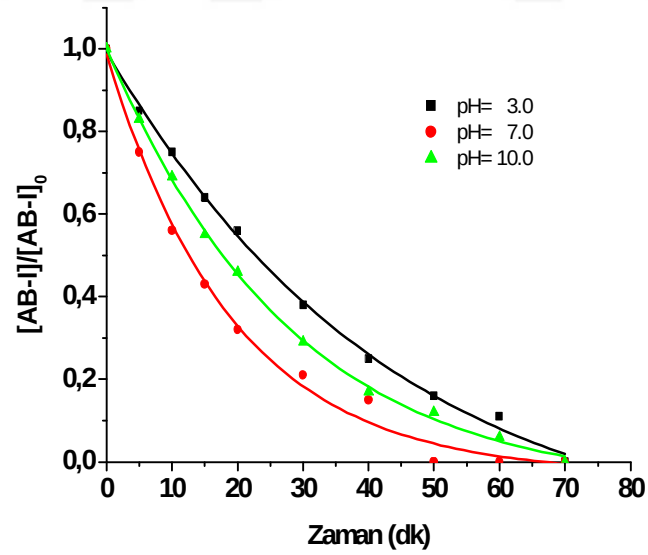
4.1.2. UV/ H_2O_2 Oksidasyonunda pH'ın Etkisi

UV/ H_2O_2 ileri oksidasyon prosesinde optimum pH'nın belirlenmesi uygulama süresinin kısılması ve yüksek giderim verimi için incelenmesi gereken önemli bir parametredir. RR198, AB-I ve AO-II boyalarının, UV/ H_2O_2 sisteminde etkin şekilde bozunduğu pH değerlerinin belirlenmesi için her üç boyanın asidik (pH 3), nötral (pH 7) ve bazik (pH 10) pH'lara sahip 0,1 M fosfat tamponu içinde hazırlanan çözeltilerinin UV/ H_2O_2 oksidasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Her bir boya için maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyunda gerçekleştirilen UV-Vis absorpsiyon ölçümlerine dayanarak boya derişimin azalışı ve renk giderimi takibi gerçekleştirilmiştir.

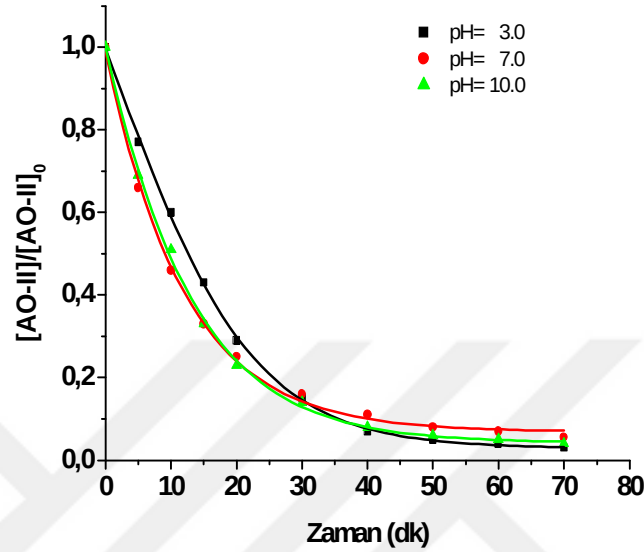
Çalışmada kullanılan her üç boyanın (RR198, AB-I ve AO-II) UV- H_2O_2 ileri oksidasyon yöntemi ile oksidasyonunda pH'nın etkisinin belirlenmesi için asidik (pH=3), nötral (pH=7) ve bazik (pH=10) olmak üzere üç farklı pH'da oksidasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.4, 4.5, 4.6). Her üç boya için pH değişimine paralel oksidasyon düzeyinde önemli bir farklılık gözlenmemiştir. RR198 boyası bazik pH'da daha etkin bir oksidasyona maruz kalırken, AO-II çok azda olsa asidik ortamda daha fazla okside olmuştur. AB-I boyasının ise nötral pH'da daha etkin olarak okside olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.4 ve Şekil 4.5).



Şekil 4.4. RR198 boyasının farklı pH'lardaki UV/H₂O₂ sisteminde oksidasyonu [RR198]=0,1 mM, [H₂O₂]=2,5 mM



Şekil 4.5. AB-I boyasının farklı pH'lardaki UV/H₂O₂ sisteminde oksidasyonu [AB-I]=0,1 mM, [H₂O₂]=2,5mM



Şekil 4.6. AO-II boyasının farklı pH'lardaki UV/H₂O₂ sisteminde oksidasyonu
[AO-II]=0,1 mM, [H₂O₂]=2,5mM

Her üç boyanın renk giderim oranının %90 ve üzeri olduğu durum değerlendirildiğinde, en küçük molekül yapısına sahip AO-II boyası için 30-40 dk'lık fotolizi sonrası bu sonuca ulaşıldığı, daha büyük molekül yapısına sahip AB-I ve RR198 boya-ları için sırasıyla 40-50 dk ve 60-70 dk fotoliz zamanının gerektiği görülmektedir. Molekül büyüdükçe boyanın yapısında bulunan aromatik yapıların miktarı arttığından kromofor grup ile bu aromatik yapılar •OH radikalleri ile reaksiyona girmek için yarışmalı bir etki sergilemektedirler. UV/H₂O₂ sisteminde üretilen •OH radikalının üretim hızının sabit olduğu düşünüldüğünde bu kromofor grupların tam anlamı ile okside olması için daha uzun bir süre gerekli olacaktır. Sonuç olarak boyanın molekül büyüklüğü ile renk giderim süresinin doğru orantılı söylenebilir.

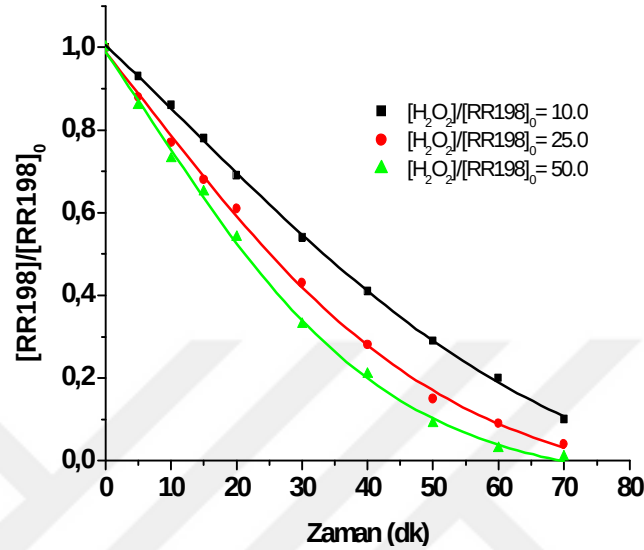
4.1.3. UV/H₂O₂ Oksidasyonunda H₂O₂/Boya Oranının Etkisi

UV/H₂O₂ prosesinde optimum H₂O₂ konsantrasyonunun belirlenmesi hem verimli oksidasyon gerçekleşmesi hem de pahalılığı nedeni ile maliyet düşürmek için

önemlidir. Literatürde, UV/H₂O₂ sisteminde optimum dozun aşılması reaktif boyaların bozunma yüzdesini azalttığını belirten çalışmalar vardır.

Muruganandham ve ark. (2004), Reactive Orange 4 (RO4) boyasının UV/H₂O₂ ileri oksidasyon sistemi ile oksidasyonunda [H₂O₂] konsantrasyonunun 10 mmol ve boya konsantrasyonu 1x10⁻⁴ mol iken 60 dk sonunda %93,47 renk giderimi gözlerken boya konsantrasyonunun 5x10⁻⁴ mol'e çıkarılması sonucu renk giderim oranının % 62,9 değerine düştüğünü bildirmişlerdir. Aynı çalışmada boya konsantrasyonu sabitken H₂O₂ derişiminin optimum doz etkisi 5-25 mmol aralığında H₂O₂ kullanılarak araştırılmıştır. H₂O₂'in dozunun 5 mmol den 20 mmol'e çıkması ile renk giderimi %98,3 ten %94,3'e mineralizasyon verimi %75,62 den %68,83 e düşmüştür. Bu sonuçlara göre fotooksidasyon için optimum H₂O₂ miktarı 20 mmol olarak bulunmuştur. Bu sonucu, H₂O₂'in doz aşımının hidroksil radikali oluşumunda engelleyici etki yaratması şeklinde açıklamıştır. Alnaizy ve Akgerman (2000), UV/H₂O₂ prosesi ile fenol gideriminde H₂O₂ /Fenol oranının oldukça etkili olduğunu, bu oranın 100-250 aralığında olması gerektiğini belirtmişlerdir. pH değişiminin verim artışına neden olmadığını belirttikleri çalışmalarında, H₂O₂ /Fenol oranının artışının oksidasyon artışına neden olmadığı ve belirli bir orandan sonra engelleyici etki yarattığını gözlemişlerdir. H₂O₂ konsantrasyonunun yüksek olduğu durumlarda H₂O₂'in kendisinin radikal tutucu gibi davranır bunun nedeni aşağıdaki eşitliklerde (Eşitlik 4.1 ve Eşitlik 4.2) belirtildiği gibi H₂O₂'in radikal tutucu gibi davranarak hidroksil radikal oluşumunu engellemesidir (İnce ve Gönenç, (1997), Shu ve ark. (1994)).

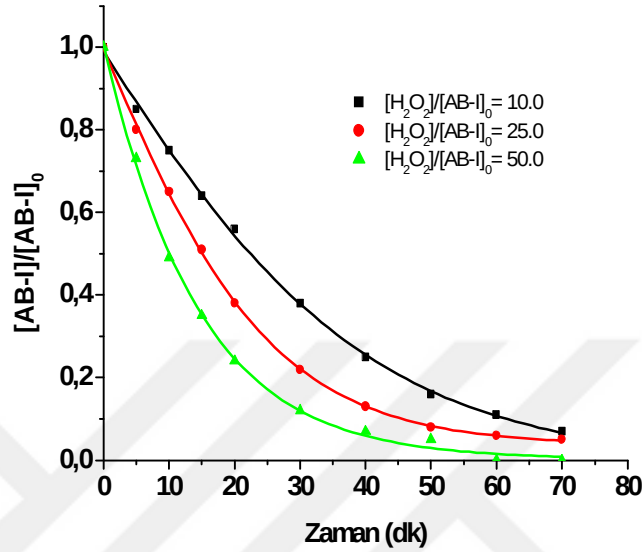




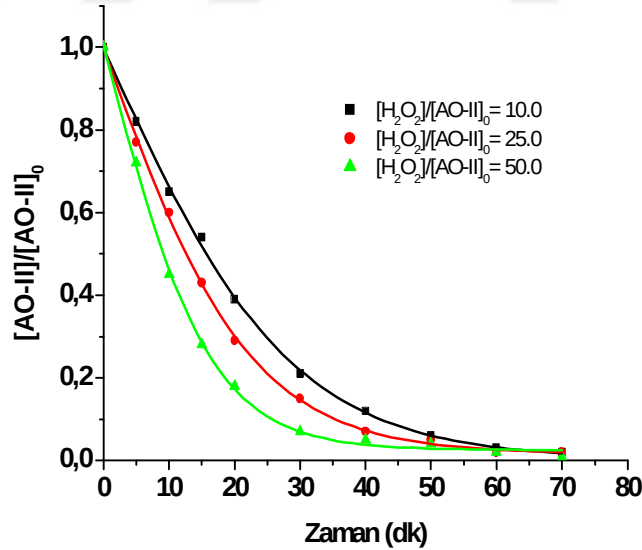
Şekil 4.7. $[H_2O_2]/[Boya]$ oranının etkisi: $[RR198]=0,1$ mM, $pH=3$, $[H_2O_2]=1,0$ mM-2,5mM-5,0 mM

Şekil 4.7’de RR198 boyasının konsantrasyonu pH 3 de sabit tutulduğu, farklı miktarlarda H_2O_2 ilavesi yapılarak $[H_2O_2]/[RR198]=10, 25$ ve 50 oranlarında gerçekleştirilen fotolitik oksidasyon deneylerinin sonuçları verilmiştir.

$[H_2O_2]/[RR198]$ oranının artırılması ile renk giderim oranlarında artış gözlenmiştir. $[H_2O_2]/[RR198]$ oranı 10 olduğu durumda 70 dakika sonunda renk giderim oranı % 89 olarak gerçekleşirken aynı sürede $[H_2O_2]/[RR198]$ oranı 5 kat artırıldığında renk giderimi % 99 olarak gözlenmiştir. Benzer durum AB-I ve AO-II içinde gerçekleşmiştir. $[H_2O_2]/[Boya]$ oranı 5 kat artırıldığında renk giderim oranları AB-I ve AO-II için sırasıyla % 84 ’ten % 100 ’e ve % 97 ’den % 99 değerlerine artmıştır (Şekil 4.8 ve Şekil 4.9).



Şekil 4.8. $[H_2O_2]/[Boya]$ oranının etkisi: $[AB-I]=0,1$ mM, $pH =3$, $[H_2O_2]= 1,0$ mM-2,5mM-5,0 mM



Şekil 4.9. $[H_2O_2]/[Boya]$ oranının etkisi: $[AO-II]=0,1$ mM, $pH =3$, $[H_2O_2]= 1,0$ mM-2,5mM-5,0 mM

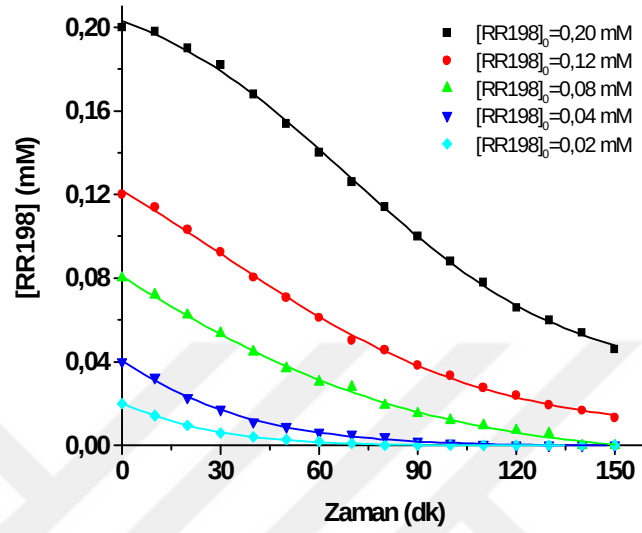
H_2O_2 konsantrasyonunun artmasına paralel renk giderimin artması en üst limit olarak kullandığımız H_2O_2 konsantrasyonunun radikal tutucu etkisi yaratmayacak düzeyde kaldığını göstermektedir. Bununla birlikte oranın 25'ten 50 değerine çıkarılması önemli bir fark yaratmadığından ve H_2O_2 , oksidasyon prosesleri

için maliyeti fazla olan bir girdi olduğu için çalışmalarda $[H_2O_2]/[Boya]$ oranı 25 olarak seçilmiştir.

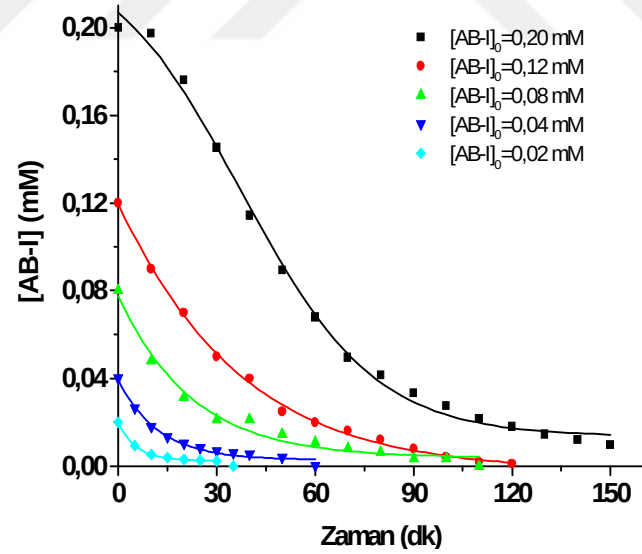
4.1.4. UV/ H_2O_2 Oksidasyonunda Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

RR198, AB-I ve AO-II boyları için fotolitik renk giderimi çalışmalarında kullanılan başlangıç konsantrasyonları aralığı 0,02-0,20 mM olarak belirlendi. RR198, AB-I ve AO-II için reaksiyon pH değerleri sırasıyla 10, 7 ve 3 olacak şekilde fosfat tamponu kullanılarak hazırlandı. Her üç boya içinde reaksiyon süresi 150 dk olarak uygulandı. Boyalar için elde edilen sonuçlar Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de görülmektedir. Bu sonuçlara göre UV- H_2O_2 sisteminde, RR198, AB-I ve AO-II reaktif boylarının artması ile bozunma hızının azaldığı gözlenmiştir. RR198 boyasında başlangıç konsantrasyonu 0,20 mM olduğu durumda 150 dk’lık fotoliz sonucunda yaklaşık %80 oranında bozunma gerçekleşirken, 0,12 mM başlangıç konsantrasyonunda aynı süre içinde yaklaşık %84 oranında bir bozunma gerçekleşmiştir. Daha düşük konsantrasyonlarda ise 140 dk reaksiyon süresi sonunda 0,08 mM başlangıç konsantrasyonuna sahip RR198 boyasının tamamının bozunması gerçekleştirilmiştir. Benzer şekilde 0,04 ve 0,02 mM başlangıç konsantrasyonlarındaki RR198 çözeltileri UV- H_2O_2 sisteminde sırasıyla 100. dk ve 60. dk’da tamamen bozunmuşlardır. Benzer durum AB-I ve AO-II boyları içinde gözlenmiştir. Bunla birlikte 0,20 mM konsantrasyona sahip RR198 çözeltisi 150 dk’lık UV- H_2O_2 uygulamasında % 80 oranında bozunurken aynı konsantrasyona sahip AB-I ve AO-II boya çözeltilerinin bozunma oranları sırasıyla % 95 ve % 100 olmuştur.

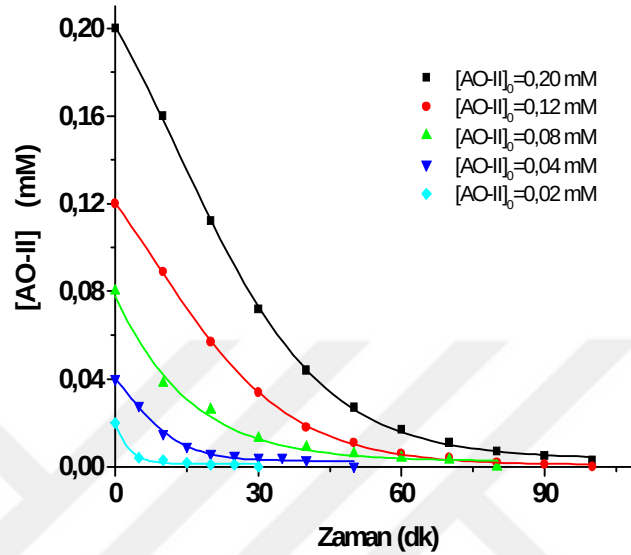
Molekül yapısının küçülmesi daha hızlı bozunma gerçekleştirmiştir. Aynı başlangıç konsantrasyonuna sahip boyalar karşılaştırıldığında bozunma hızı sıralaması $RR198 < AB-I < AO-II$ şeklinde olduğu gözlenmiştir. Bir başka ifade ile aynı konsantrasyonda olmasına rağmen molekül büyüklüğü arttıkça $\bullet OH$ radikal üretim hızı boyanın bozunmasını %100 oranında karşılayamamaktadır.



Şekil 4.10. RR198 boyasının başlangıç konsantrasyonunun fotolitik bozunmaya etkisi (pH= 10)



Şekil 4.11. AB-I boyasının başlangıç konsantrasyonunun fotolitik bozunmaya etkisi (pH= 7)



Şekil 4.12. AO-II boyasının başlangıç konsantrasyonunun fotolitik bozunmaya etkisi (pH= 3)

UV-H₂O₂ sisteminde her üç boya için renk giderim hızı hesaplamalarının yalancı-birinci dereceden (pseudo-first order) hız denklemine büyük oranda uyduğu belirlenmiştir ve hesaplamalar bu denklem temel alınarak gerçekleştirilmiştir. Boyanın renk giderim hızı

$$\frac{\partial [Boya]}{\partial t} = -k[Boya][^{\bullet}OH] \quad (4.3)$$

eşitliği ile tanımlanabilir. Ortama eklenen H₂O₂ miktarı yeterli düzeyde olduğundan UV ile etkileşimi sonucu açığa çıkan [•]OH radikalleri miktarı oksidasyon reaksiyonun büyük bir bölümünde sabit olacağından [[•]OH] miktarı da sabit kabul edilebilir. Buna göre;

$$k' = k[^{\bullet}OH] \quad (4.4)$$

eşitliği yazılabilir. Eşitlik 4.4. eşitlik 4.3. 'de yerine yazılırsa

$$\frac{\partial [Boya]}{\partial t} = -k'[Boya] \quad (4.5)$$

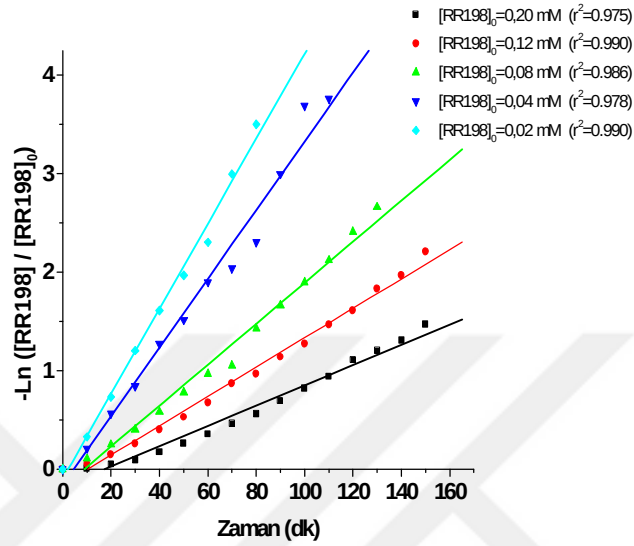
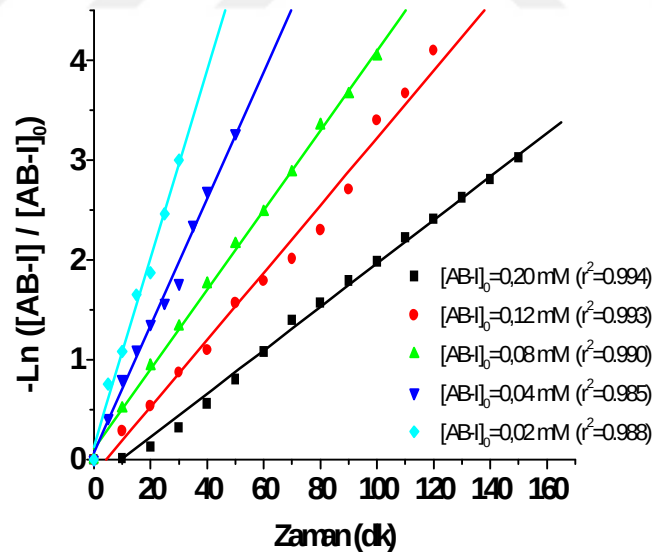
şeklini alır. Eşitlik 4.5 tekrar düzenlenirse

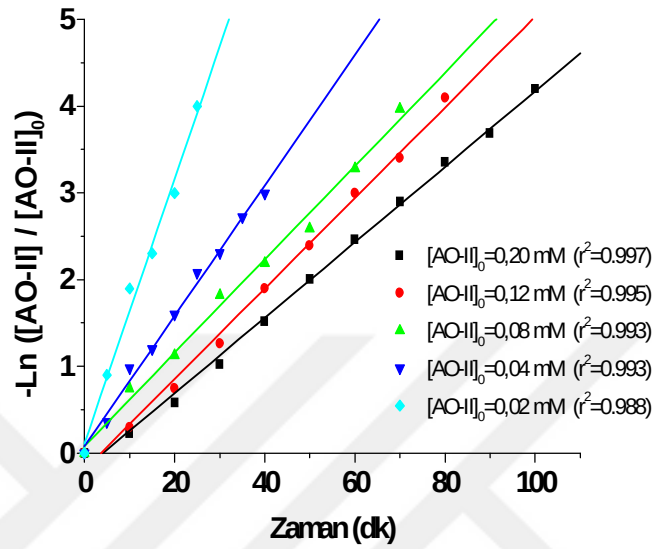
$$\int_{C_0}^C \frac{\partial [Boya]}{[Boya]} = -\int_0^t k' \partial t \text{ elde edilir. Gerekli işlemler yapıldığında}$$

$$-\ln \frac{C}{C_0} = k't \quad (4.6)$$

eşitliği elde edilir.

Çalışılan her üç boya için zamana (t) karşı $-\ln \frac{C}{C_0}$ grafiğe geçirildiğinde elde edilen sonuçlar Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15’de gösterilmiştir. Bu doğruların eğimi $k_{gözlünen}$ değerini verir.

Şekil 4.13. RR198 boyasının UV-H₂O₂ sistemi ile oksidasyonunda zamana (t) karşı
$$-\ln \frac{C}{C_0} \text{ grafiği}$$
Şekil 4.14. AB-I boyasının UV-H₂O₂ sistemi ile oksidasyonunda zamana (t) karşı
$$-\ln \frac{C}{C_0} \text{ grafiği}$$



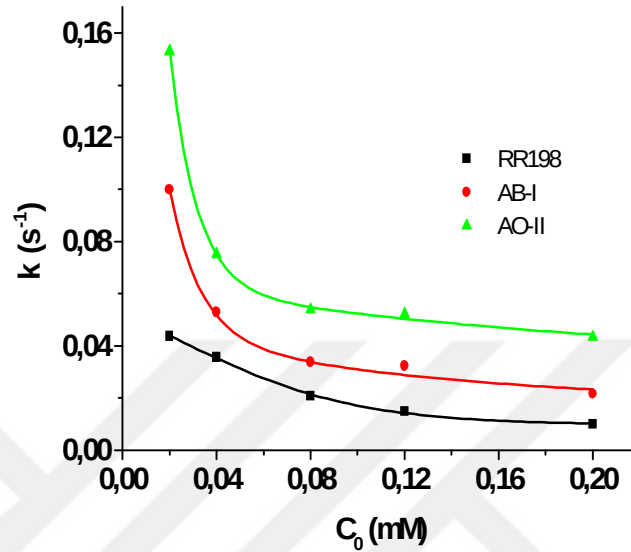
Şekil 4.15. AO-II boyasının UV-H₂O₂ sistemi ile oksidasyonunda zamana (t) karşı $-\ln \frac{C}{C_0}$ grafiği

Hız sabitlerinin başlangıç boya konsantrasyonunun artışı ile ters orantılı olarak değiştiği gözlenmiştir. RR198 boyasının oksidasyon hızı 0,0100-0,0438 dk⁻¹ değerleri aralığında değişirken daha küçük molekül yapısına sahip AB-I boyasının oksidasyon hız sabitleri 0,0217-0,0530 dk⁻¹ değerleri aralığında elde edilmiştir. En küçük molekül yapısına sahip AO-II boyasına ait oksidasyon hız sabitleri 0,0435-0,1530 dk⁻¹ aralığında değiştiği gözlenmiştir (Çizelge 4.1). Muruganandham ve ark. (2004) yaptıkları çalışmada Reactive orange 4 (RO4) boyasının konsantrasyon aralığının 1,0-5,0 mM olduğu durumda UV/H₂O₂ oksidasyonu sonucu oksidasyon hız sabitlerini 0,0454-0,0156 dk⁻¹ aralığında bildirmişlerdir.

Çizelge 4.1. UV-H₂O₂ sisteminde başlangıç boya konsantrasyonlarına göre bozunma hızlarının değişimi ve yarılanma süreleri

Boya	Konsantrasyon (mM)	k' (dk ⁻¹)	$t_{1/2}$ (dk ⁻¹)
RR198	0,20	0,0100	69,31
	0,12	0,0149	46,52
	0,08	0,0208	33,32
	0,04	0,0357	19,42
	0,02	0,0438	15,83
AB-I	0,20	0,0217	31,94
	0,12	0,0324	21,39
	0,08	0,0339	20,45
	0,04	0,0530	13,08
	0,02	0,1000	6,93
AO-II	0,20	0,0435	15,93
	0,12	0,0522	13,28
	0,08	0,0539	12,86
	0,04	0,0752	9,22
	0,02	0,1530	4,53

Şekil. 4.16'da hız sabitlerinin başlangıç konsantrasyonlarına göre değişim grafiği görülmektedir. Şekil 4.16'ya göre en küçük molekül büyüklüğüne sahip AO-II boyasının hız sabitleri-başlangıç konsantrasyon değişim grafiğinde en düşük başlangıç konsantrasyonunda (0,020 mM) hız sabiti en büyük değerine ulaşmıştır (0,1530 dk⁻¹). Bu noktadan sonra ikinci en düşük başlangıç konsantrasyonunda (0,04 mM) hız sabiti yaklaşık olarak % 50 oranında azalma göstermiştir. Diğer üç AO-II konsantrasyonu için hız sabitlerindeki azalma oranları %30'un altında gerçekleşmiştir. Benzer durum AB-I boyası içinde söylenebilir. 0,02 mM başlangıç konsantrasyonunda oksidasyon hız sabiti 0,1000 dk⁻¹ değerini alırken 0,04 mM başlangıç konsantrasyonunda ilgili hız sabiti yaklaşık % 50'lik bir azalış göstermiştir. Diğer üç konsantrasyon için ise hız sabitindeki azalma %35'in altında kalmıştır. Diğer iki boya ile karşılaştırıldığında RR198 boyası en düşük oksidasyon hız sabitlerine sahip olduğu görülmektedir. RR198 boyasının en yüksek hız sabiti 0,020 mM başlangıç konsantrasyonunda 0,0438 dk⁻¹ olarak gerçekleşirken, bir derişik konsantrasyon olan 0,04 mM başlangıç konsantrasyonunda yaklaşık % 18'lik bir azalma ile 0,0357 dk⁻¹ bulunmuştur.

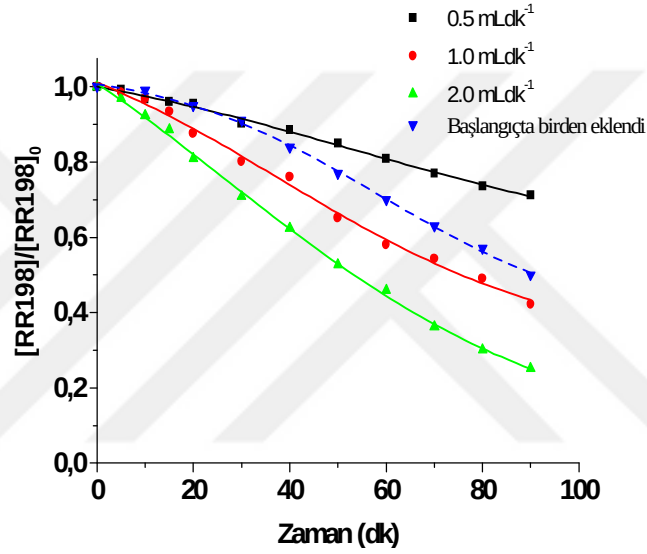


Şekil 4.16. UV-H₂O₂ sisteminde her üç boyanın hız sabitlerinin başlangıç konsantrasyonlarına göre değişim grafiği

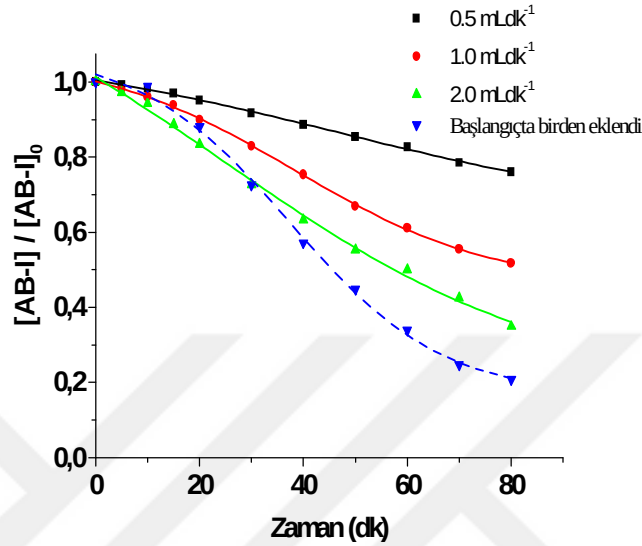
4.1.5. UV/H₂O₂ Oksidasyonunda H₂O₂ Dozajlama Hızının Etkisi

Bu bölümde hedef bileşik olarak seçilen boyaların konsantrasyonları 0,2 mM olacak şekilde sabit tutulmuştur. [H₂O₂]/[Boya] oranının 25 olacak şekilde 0,5; 1,0 ve 2,0 mLdk⁻¹ dozajlama hızlarında her üç boya için ayrı ayrı UV-H₂O₂ çalışmaları gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.17, Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da verilmiştir. Şekil 4.17’de RR198 boyasının üç farklı dozajlama hızındaki oksidasyon yüzdeleri görülmektedir. Şekil 4.17 incelendiğinde RR198 boyası oksidasyonun dozajlama hızının artmasına paralel olarak artış görülmektedir. En yüksek oksidasyon 2,0 mLdk⁻¹ dozajlama hızında gerçekleşmiştir. [H₂O₂]/[Boya] oranın 25 olacak şekilde peroksidin birden eklenmesi sonucu elde edilen sonuçların oksidasyon hızı 0,5 ve 1,0 mLdk⁻¹ dozajlama hızları arasında bir yer almıştır. RR198’in aksine diğer iki boya için en etkin oksidasyon peroksidin birden eklenmesi durumunda gerçekleşmiştir. RR198 boyasının molekül büyüklüğü nedeni ile yapısında bulunan aromatik yapıların •OH radikalleri ile yarışmalı etkiye girme olasılığı diğer iki boyaya göre oldukça yüksektir. Bunun yanında RR198 molekülünün •OH radikalleri ile reaksiyona girmesi sonucu oluşmuş olan ara ürünlerinde •OH radikalleri ile

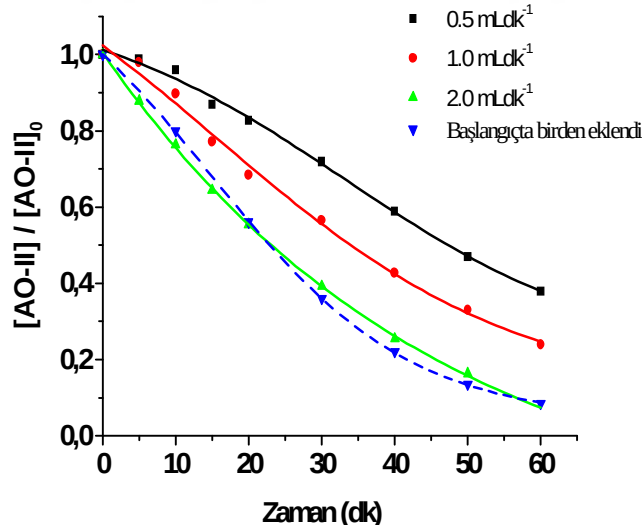
reaksiyona girme olasılığı diğerlerine göre oldukça yüksektir. Her ne kadar diğer iki boya için peroksidin $\cdot\text{OH}$ radikallerini engelleyici etkisi gözlenmese de RR198 boyasında bu etki daha net ortaya çıkmaktadır. Hem yarışmalı etki hem de engelleme etkisi nedeni ile peroksidin birden eklenmesi durumunda gerçekleşen oksidasyon 0,5 ve 1,0 mLdk⁻¹ dozajlama hızları arasında bir oksidasyona neden olmuş olabilir.



Şekil 4.17. H₂O₂'in birden veya belli hızlarda eklenmesinin bozunmaya etkisi: [RR198]=0,2 mM, [H₂O₂]/ [RR198] =25.



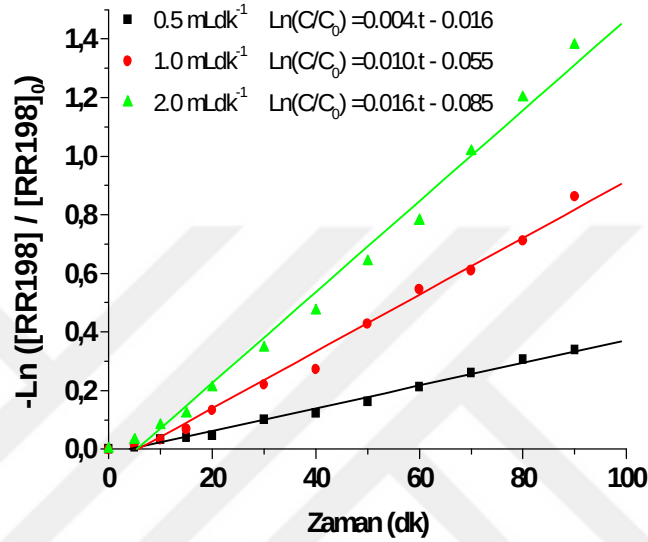
Şekil 4.18. H₂O₂'in birден veya belli hızlarda eklenmesinin bozunmaya etkisi: [AB-I]=0,2 mM, [H₂O₂]/ [AB-I] =25



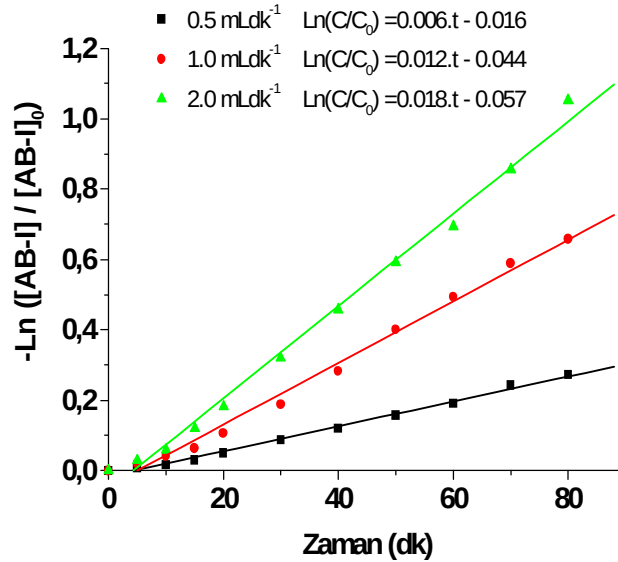
Şekil 4.19. H₂O₂'in birден veya belli hızlarda eklenmesinin bozunmaya etkisi: [AO-II]=0,2 mM, [H₂O₂]/ [AO-II] =25

RR198 boyası için dozajlama hızlarına karşılık gelen hız sabitleri 0,5 mLdk⁻¹ dozaj hızında oksidasyon hızı 0,004 dk⁻¹ olmuştur. Dozajlama hızı 2,0 mLdk⁻¹ değerine çıkartıldığında hız yaklaşık olarak 4 katlık bir artışla 0,016 dk⁻¹ olmuştur (Şekil 4.20). AB-I ve AO-II boyları için 0,5 ve 2,0 mLdk⁻¹ dozajlama hızlarında

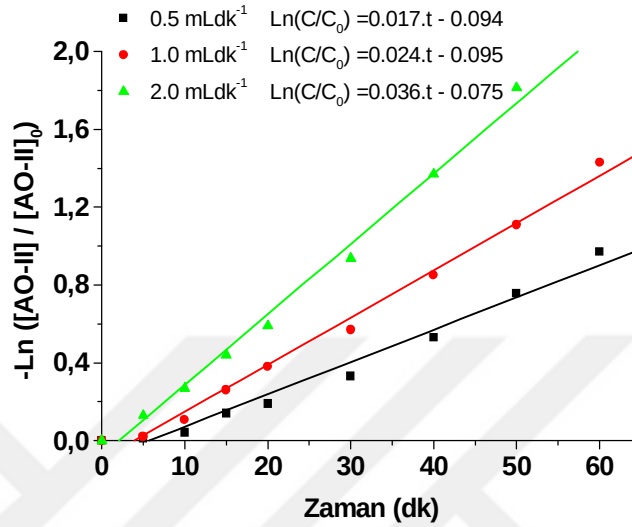
oksidasyon hız sabitleri sırasıyla 0,006 ve 0,018 dk⁻¹ ve 0,017 ve 0,036 dk⁻¹ olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.21 ve Şekil 4.22).



Şekil. 4.20. RR198 boyasının UV- H₂O₂ sistemi ile oksidasyonunda zamana (t) karşı $-\ln \frac{C}{C_0}$ grafiği (H₂O₂ üç farklı akış hızında sisteme verildiğinde)



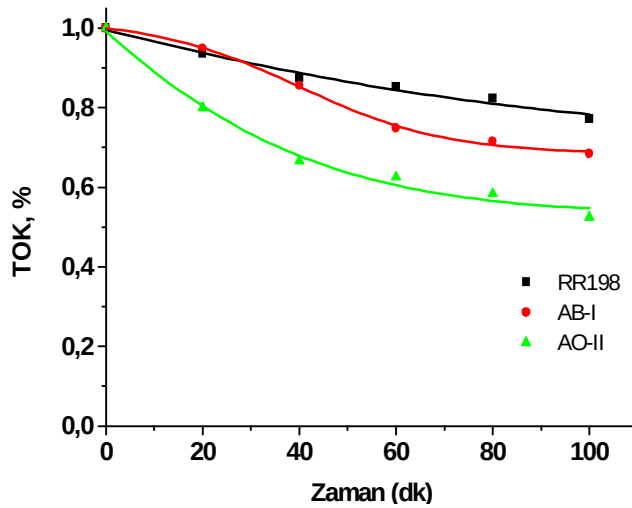
Şekil 4.21. AB-I boyasının UV- H₂O₂ sistemi ile oksidasyonunda zamana (t) karşı $-\ln \frac{C}{C_0}$ grafiği (H₂O₂ üç farklı akış hızında sisteme verildiğinde)



Şekil 4.22. AO-II boyasının UV- H₂O₂ sistemi ile oksidasyonunda zamana (t) karşı $-\ln \frac{C}{C_0}$ grafiği (H₂O₂ üç farklı akış hızında sisteme verildiğinde)

4.1.6. UV-H₂O₂ Oksidasyonunda Boya Çözeltilerinin Toplam Organik Karbon (TOK) Değişimi

Şekil 4.23'de RR198, AB-I ve AO-II boyalarının 0,2 mM çözeltilerinin UV- H₂O₂ oksidasyonunda toplam organik karbon (TOK) değişimi görülmektedir.



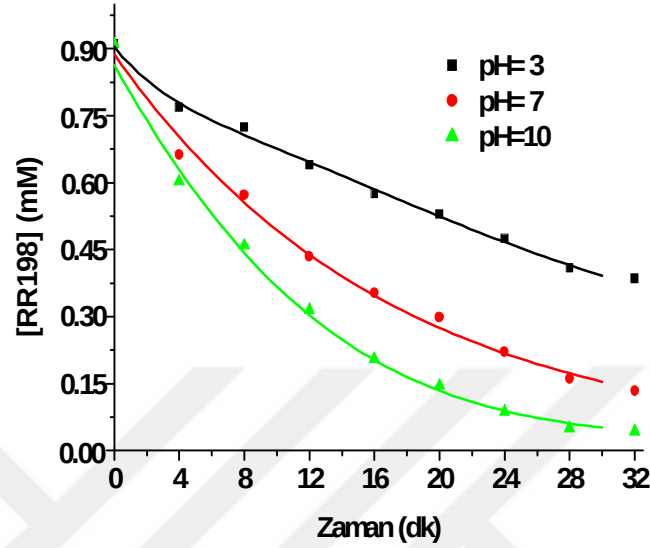
Şekil 4.23. RR198, AB-I ve AO-II boya çözeltilerinin UV-H₂O₂ işlem sürecinde zamana bağlı TOK değişimi ([Boya]=0,2 mM, [H₂O₂]/ [Boya] =25)

Şekil 4.23 incelendiğinde RR198, AB-I ve AO-II boya ları için 100 dk işlem sonrası TOK gideriminin sırasıyla %23, %32 ve %47 olduğu görülmektedir. 100 dakikada renk giderim oranları aynı sıra ile %56, %86 ve %97 olarak bulunmuştur. Oksidasyon sürecinde oluşan oksidasyon ürünlerinin giderimi için, bir başka deyişle TOK değerini daha alt seviyelere indirmek için oksidasyon süresi veya H_2O_2 dozu parametrelerin artırılması gerekmektedir. Sözü edilen değişikliklerin gerçekleştirilebilmesi mümkün olmakla birlikte maliyet artışına neden olmaktadır. Düşük maliyetli bir sistem hedeflendiğinde UV/ H_2O_2 oksidasyon sistemini biyolojik arıtma prosesi ile desteklemek şartı ile oksidasyon sonucu oluşan organik maddelerin tüketilmesi mümkündür. Benzer sonuçlar literatürde de gözlenmiştir. Dokuzoğlu ve ark. (2008), 200 ppm RB5 için 250-500-1000 ppm H_2O_2 uyguladıkları UV- H_2O_2 sisteminde 30 dakikalık uygulama sonrasında TOK giderimini sırasıyla, %10,4, %18,5 ve %24,4 olarak, 60 dakikalık uygulama sonrasında ise giderim oranlarını sırası ile %47,7; %52,5 ve %53,9 olarak gözlemişlerdir. Koprivanac ve ark. (2006), pH 6'da yaptıkları çalışmada optimizasyon sonunda 50 mM H_2O_2 ile Reaktif Red 45'in oksidasyonunda %100 renk giderimi gözlerken %30,8 TOK giderimi elde etmişlerdir.

4.2. Boya Çözeltilerinin Ozonlama Deneyleri

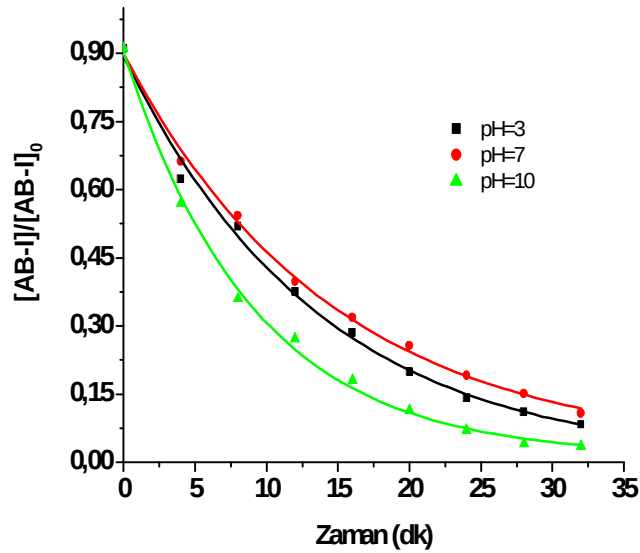
4.2.1. Ozonlama Uygulamasında Optimum pH Seçimi

RR198, AB-I ve AO-II boya larının, ozonlama (O_3) sisteminde etkin şekilde parçalandığı pH'nın belirlenmesi için bu boya ların asidik (pH 3), nötral (pH 7) ve bazik (pH 10) pH'lara sahip 0,1 M fosfat tamponu içinde hazırlanan çözeltileri kullanılmıştır.

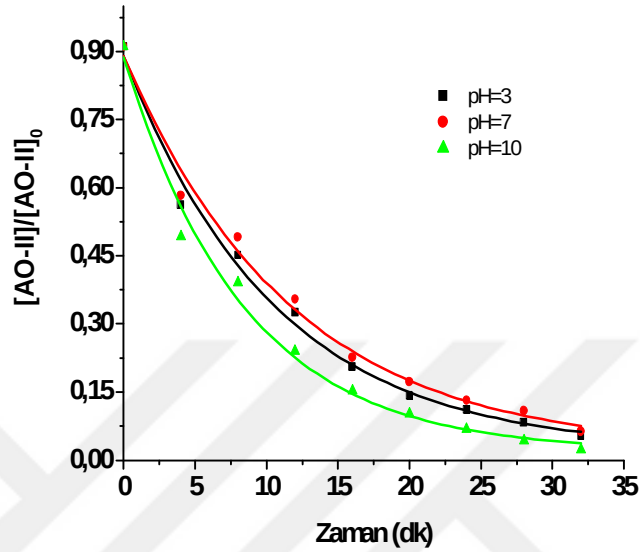


Şekil 4.24. RR198 boyasının ozon yöntemi ile bozunmasında pH'nın etkisi

Şekil 4.24' e göre RR198 boya çözeltisinin 32 dakika ozonla muamelesi sonucunda pH 3'de renk giderimi %58 iken pH 7 ve pH 10'daki renk giderimleri sırası ile %87 ve % 96 bulunmuştur. Diğer iki boya için (AB-I ve AO-II) 32 dakika sonunda pH 10'da renk giderimi sırası ile %96 ve %97 olarak gözlenmiştir (Şekil 4.25 ve 4.26)

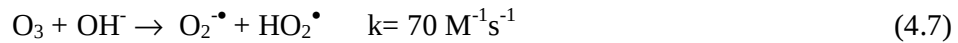


Şekil 4.25. AB-I boyasının ozon yöntemi ile bozunmasında pH'nın etkisi

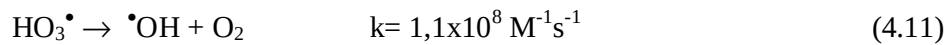
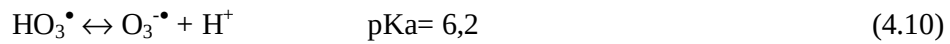
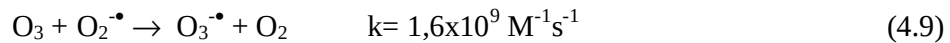
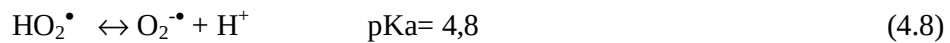


Şekil 4.26. AO-II boyasının ozon yöntemi ile bozunmasında pH'nın etkisi

Ozonun kirleticiler ile reaksiyonu pH'a bağlıdır. Doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki tip reaksiyon mekanizması gerçekleşir (Alaton ve ark., (2002); Hsu ve ark., (2001)). Ozon, pH 7'nin üzerinde baskın olarak hidroksil radikalleri oluşturur. Genel olarak nötr pH'larda ozonun çözünürlüğü düşük olduğundan reaksiyon hızı da düşüktür, düşük pH'larda moleküler ozon kirleticiler ile elektrofilik mekanizma üzerinden reaksiyon verirken yüksek pH'larda oluşturduğu $\cdot\text{OH}$ radikalleri ile reaksiyona girer. Hidroksil radikallerinin oksidasyon potansiyeli moleküler ozona göre daha yüksektir bu nedenle oksidasyon daha hızlı gerçekleşir.

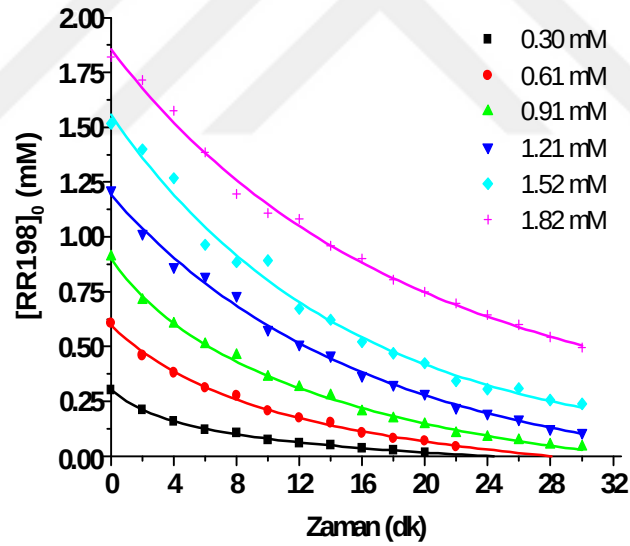


Hidroperoksil radikali ($\text{HO}_2^{\cdot}$) bir asit-baz dengesindedir.



4.2.2. Ozonlamada Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

RR198, AB-I ve AO-II hedef boyalarının ozon ile bozunmasında başlangıç konsantrasyonlarının etkisi, 0,30-1,82 mM konsantrasyon aralığında fosfat tamponunda hazırlanmış çözeltiler ile gerçekleştirildi. Her üç boya için elde edilen sonuçlar Şekil 4.27, Şekil 4.28 ve Şekil 4.29’da verilmiştir. Ozonun karbon-karbon çift bağı (C=C) ile verdiği reaksiyon oldukça iyi bilinmektedir. C=C bağı ozonid olarak bilinen kararsız ara ürünü oluşturmak üzere katılma reaksiyonu veren cazibe merkezleridir. Ozon resonans hibrid yapısına bağlı olarak ya elektrofilik ya da nükleofilik reaktif olarak davranır. Ozonun karbon-karbon çift bağına elektrofilik atak gerçekleştirme ihtimali nükleofilik ataktan daha fazladır.

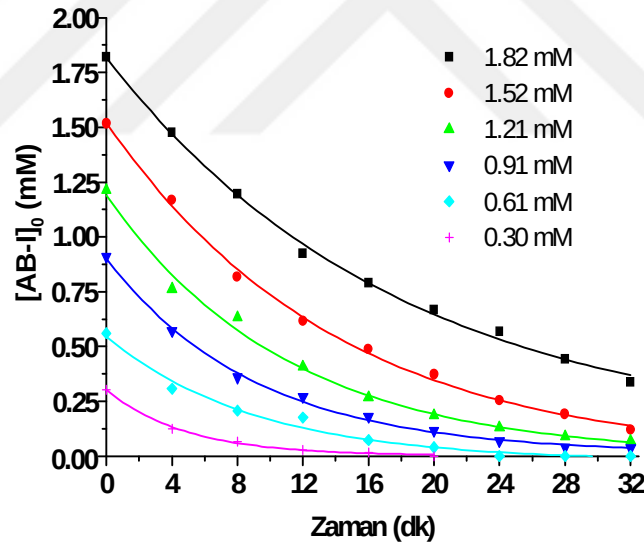


Şekil 4.27. Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki RR198 boyasının ozonlama ile bozunma süreçleri (pH= 10)

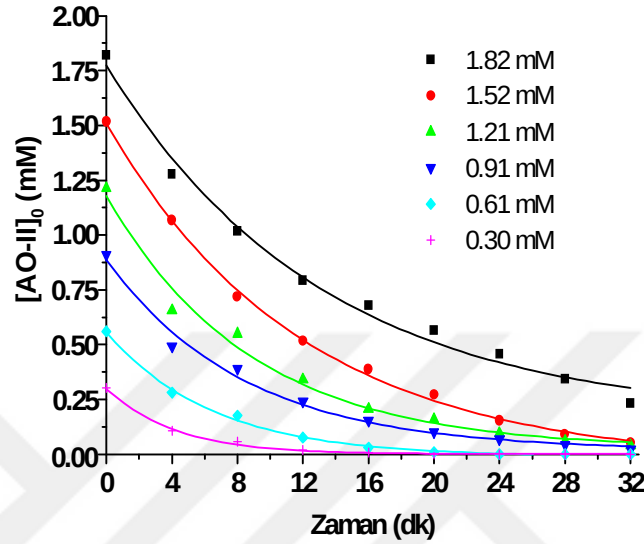
Her üç boya için de başlangıç konsantrasyonunun artması ile renk giderim hızları ters orantılı olmuştur. En hızlı renk giderimi, en düşük konsantrasyon olan 0,30 mM da gözlenmiştir. AB-I ve AO-II'nin 0,30 mM'lık konsantrasyonları için 20 dakikalık ozonlama sonucunda renk giderimi %100 bulunmuştur (Şekil 4.28 ve Şekil 4.29). Bu oran RR198 boyası için %72 olarak gözlenmiştir (Şekil 4.27).

Konsantrasyon 1,82 mM olduğunda ise, 20 dakika sonunda renk giderimi RR198, AB-I ve AO-II için sırası ile % 59, % 63 ve % 69 şeklinde gerçekleşmiştir.

Boyarmaddelerin başlangıç konsantrasyonlarının artmasıyla ozonlama hızı etkinliğinin düştüğü birçok araştırmacı tarafından da bildirilmiştir (Sevimli ve Sarıkaya, (2002); Arslan ve Balcıoğlu, (2000); Lin ve Liu, (2003); Konsowa, (2003); Hsu ve ark., (2001)). Ozon suda kısmen çözündüğü için boyarmadde konsantrasyonu arttığında ortamdaki boyarmadde ile reaksiyona girecek yeterli ozon bulunmayacağından ozonlama verimi düşmektedir. Ozonlama etkinliğinin düşmesinin diğer bir açıklaması ise başlangıç boyarmadde konsantrasyonu yüksek tutulduğunda oluşan ara ürünlerin ozonu tüketerek verimi düşürdüğü şeklindedir (Sevimli ve Sarıkaya, (2002), Wu ve Wang, (2001)).



Şekil 4.28. Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki AB-I boyasının ozonlama ile bozunma süreçleri (pH= 10)



Şekil 4.29. Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki AO-II boyasının ozonlama ile bozunma süreçleri (pH=10)

Ozonun sulu ortamdaki konsantrasyonu sudaki çözünürlüğü ile sınırlıdır ve iyonik şiddetle ters orantılıdır. Boya ile reaksiyona giren suda çözünmüş ozonun konsantrasyonu ozonun Henry sabiti (k_H) ve kısmi basıncı ile ilişkilidir. Çözünmüş ozon konsantrasyonu aşağıdaki eşitlik yardımı ile bulunabilir.

$$P = k_H [O_3] \quad (4.12)$$

Burada P, ozonun kısmi basıncının ve k_H , Henry sabitinin oksidasyon süresi boyunca büyük oranda sabit olduğu kabul edilebilir (Kuşvuran ve ark., (2011)).

Bu durumda, boyanın ozon ile reaksiyon hızı;

$$\frac{\partial [Boya]}{\partial t} = -k [O_3] [Boya] \quad (4.13)$$

şeklinde verilebilir. $[O_3]$ sabit olacağı için

$$k' = k [O_3] \quad (4.14)$$

eşitliği yazılabilir. Eşitlik yeniden düzenlenirse:

$$\frac{\partial [Boya]}{\partial t} = -k' [Boya] \quad (4.15)$$

ve integre edildiğinde,

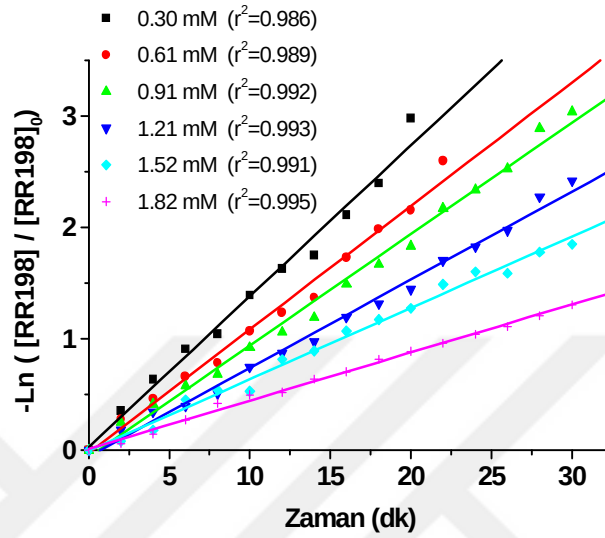
$$\int_{C_0}^C \frac{\partial [Boya]}{[Boya]} = - \int_0^t k' \partial t \quad (4.16)$$

$$-\ln \frac{C}{C_0} = k' t \quad (4.17)$$

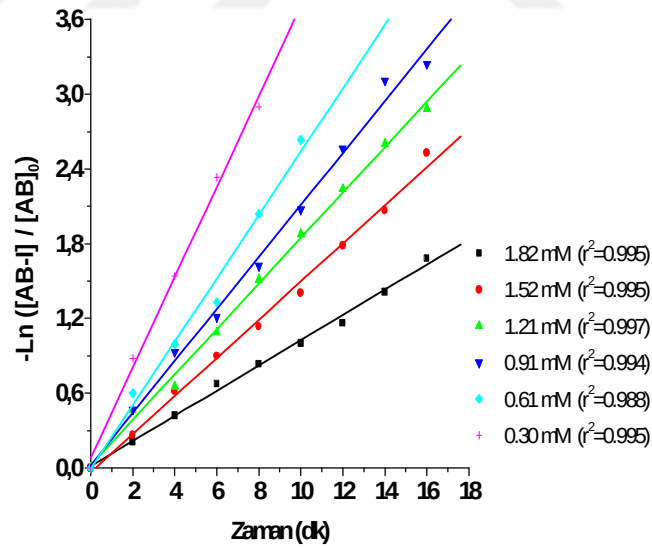
eşitliği elde edilir.

k' yalancı birinci dereceden hız sabiti (Pseudo-first-order) zamana karşı (t), $\ln ([Boya]/[Boya]_0)$ değerlerine karşılık grafiğe geçirilerek hesaplanmıştır (Şekil 4.30, 4.31 ve Şekil 4.32). Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, yalancı birinci dereceden hız sabitlerinin boyaların başlangıç konsantrasyonları ile ters orantılı olduğu gözlenmiştir. RR198 için 1,82-0,30 mM konsantrasyon aralığında hız sabitleri 0,043-0,135 dk⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Aynı değerler AB-I için 0,059-0,218 dk⁻¹ olarak bulunmuştur. AO-II boyası hız sabitleri ise 1,82-0,30 mM konsantrasyon aralığında 0,101-0,326 dk⁻¹ olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.2).

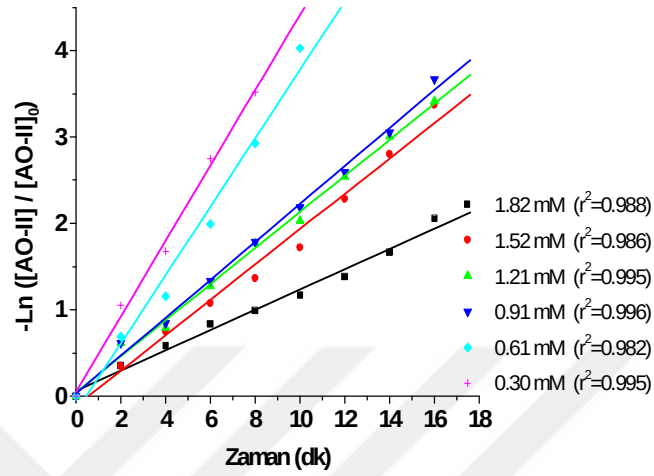
Wu, (2006)'da Reactive Red 2 (RR2)'nin ozonla renginin giderilmesi ile ilgili çalışmasında yalancı birinci dereceden hız sabitlerini (k), 20 ppm RR2 için pH 4,0; 7,0 ve 10,0 da sırası ile 0,029-0,070-0,123 dk⁻¹, 40 ppm konsantrasyonda ise aynı şartlarda, 0,028-0,049-0,096 dk⁻¹ olarak gözlemişlerdir. Mário ve ark., (2009) Reactive Orange 122 (RO122) sulu çözeltisinin asit ve alkali şartlarda ozonlanmasında pH 12,0'de RO122 konsantrasyonunun 150-300 ppm olduğu aralıkta hesapladıkları yalancı birinci dereceden hız sabitlerini 0,163-0,070 dk⁻¹ olarak, pH=4,5'da ise aynı konsantrasyon aralığında k değerlerini 0,099 - 0,052 dk⁻¹ olarak bulmuşlardır.



Şekil 4.30. RR198 boyasının ozon ile oksidasyonunda zamana (t) karşı $-\ln \frac{C}{C_0}$ grafiği



Şekil 4.31. AB-I boyasının ozon ile oksidasyonunda zamana (t) karşı $-\ln \frac{C}{C_0}$ grafiği

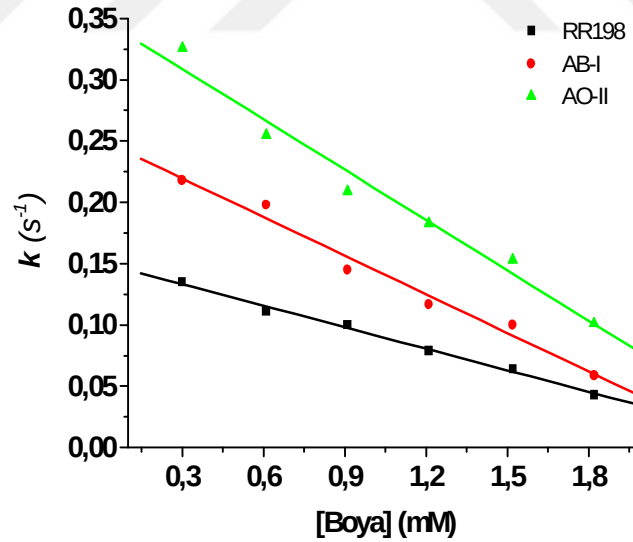


Şekil 4.32. AO-II boyasının ozon ile oksidasyonunda zamana (t) karşı $-\ln \frac{C}{C_0}$ grafiği

Çizelge 4.2. Ozonlama sisteminde başlangıç boya konsantrasyonlarına göre bozunma hızlarının değişimi ve yarılanma süreleri

Boya	Konsantrasyon (mM)	k' (dk ⁻¹)	$t_{1/2}$ (dk ⁻¹)
RR198	1,82	0,043	16,12
	1,52	0,064	10,83
	1,21	0,079	8,77
	0,91	0,100	6,93
	0,61	0,111	6,24
	0,30	0,135	5,13
AB-I	1,82	0,059	11,75
	1,52	0,100	6,93
	1,21	0,117	5,92
	0,91	0,145	4,78
	0,61	0,198	3,50
	0,30	0,218	3,18
AO-II	1,82	0,101	6,86
	1,52	0,153	4,53
	1,21	0,183	3,79
	0,91	0,209	3,32
	0,61	0,255	2,72
	0,30	0,326	2,13

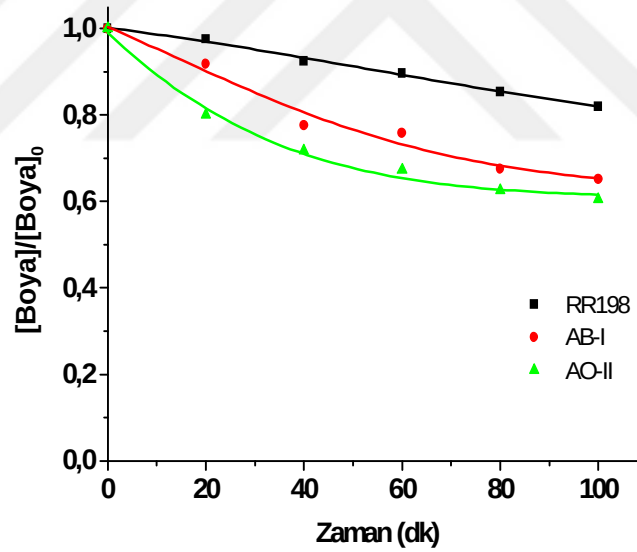
RR198, AB-I ve AO-II boya larının ozon ile oksidasyonu çalışmalarında elde edilen yalancı birinci dereceden hız sabitlerinin boya ların başlangıç konsantrasyonlarına bağlı olarak değişimi incelendiğinde, her 3 boya için başlangıç konsantrasyonlarının hız sabitleri ile ters orantılı olarak değiştiği gözlenmiştir (Şekil 4.33). Aynı başlangıç konsantrasyonuna sahip boya lar için ozonlama hız sabitleri sıralaması AO-II > AB-I > RR198 şeklinde gözlenmiştir. Şekil 4.33 incelendiğinde düşük başlangıç konsantrasyonlarında hız sabitlerinin değerleri arasındaki farklar daha konsantre başlangıç boya konsantrasyonları ile karşılaştırıldığında azalmaktadır. Boyanın molekül büyüklüğünün artması sonucunda boyanın yapısında bulunan aromatik gruplar ozon molekülleri ile yarışmalı olarak reaksiyona girmektedir. Bunun sonucu olarak küçük molekül yapısındaki boya lar göreceli olarak daha az miktardaki ozon ile reaksiyona girmektedir. Bu durum daha hızlı okside olmalarına neden olmaktadır.



Şekil 4.33. Ozonla ileri oksidasyon yönteminde boya çözeltilerinin başlangıç derişimine bağlı olarak hız sabitlerinin (k) değişimi

4.2.3. Ozonlama Sisteminde Boya Çözeltilerinin Toplam Organik Karbon (TOK) Değişimi

Şekil 4.34’de RR198, AB-I ve AO-II boyaalarının 0,9 mM konsantrasyonlarında ozonlama ile gerçekleştirilen oksidasyon çalışmalarında elde edilen toplam organik karbon (TOK) değişimleri görülmektedir. Şekil 4.34’e göre RR198, AB-I ve AO-II boyaaları için 100 dk’da TOK giderimi sırasıyla %18, %35 ve %40 olduğu görülmektedir. Her 3 boya içinde ilk 20 dk’daki TOK değerlerindeki azalışlar, mineralizasyonun oksidasyon ile birlikte başladığını göstermektedir. Bu durum ara ürünlerin boyanın ana molekülü ile yarışmalı etki gösterdiğini kanıtlamıştır.



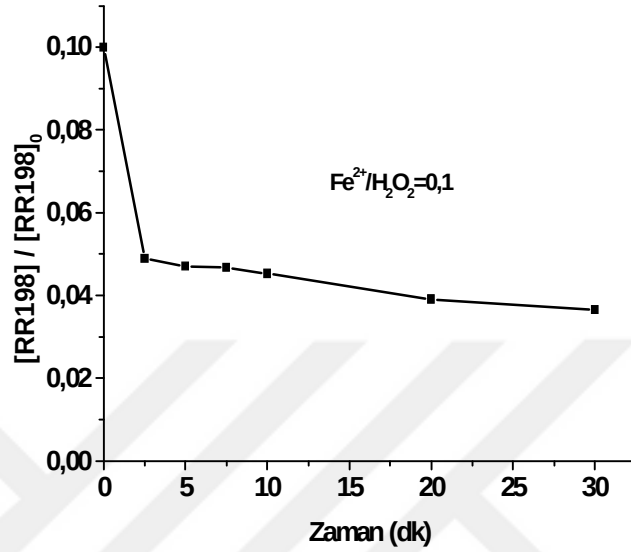
Şekil 4.34. Boyaların ozonla bozunmasında zamana karşı TOK değişimi ($[Boya]=0,9$ mM)

4.3. Boya Çözeltilerinin Fenton Deneyleri

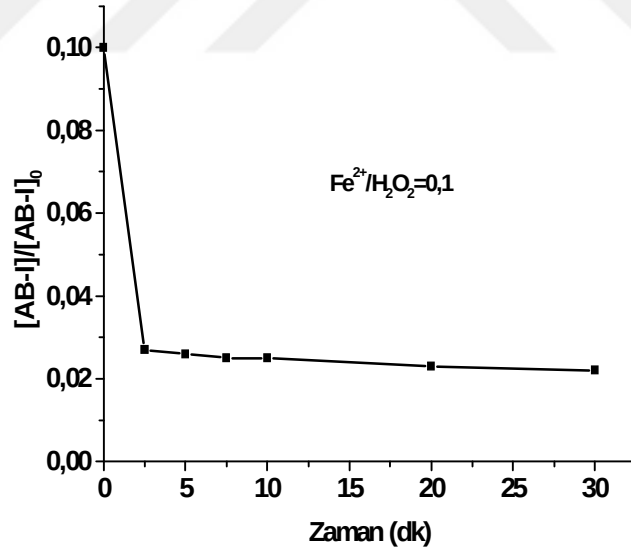
4.3.1. Fenton Oksidasyonunda $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2]$ ve $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{boya}]$ Oranlarının Etkisi

Fenton sisteminde, Fenton reaktiflerinin (Fe^{+2} ve H_2O_2) tepkimesi sonucu oluşan hidroksil radikallerinin boya molekülleri ile reaksiyonu için optimum oranlarının belirlenmesi gerçekleştirildi. Sözü edilen oran, sistemin verimliliği ve maliyet açısından gerekli bir parametredir. Bu amaçla pH 3’de boya ve peroksit konsantrasyonlarının sırasıyla, 0,1 mM ve 2,5 mM olarak sabit tutulduğu şartlarda $[\text{Fe}^{2+}]$ konsantrasyonları 0,25 mM, 0,125 mM, 0,250 mM, 0,625 mM ve 1,250 mM olacak şekilde değiştirildi. Böylece $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2]$ oranları dolaylı olarak 0,1 - 0,5 aralığında tutulmuş oldu.

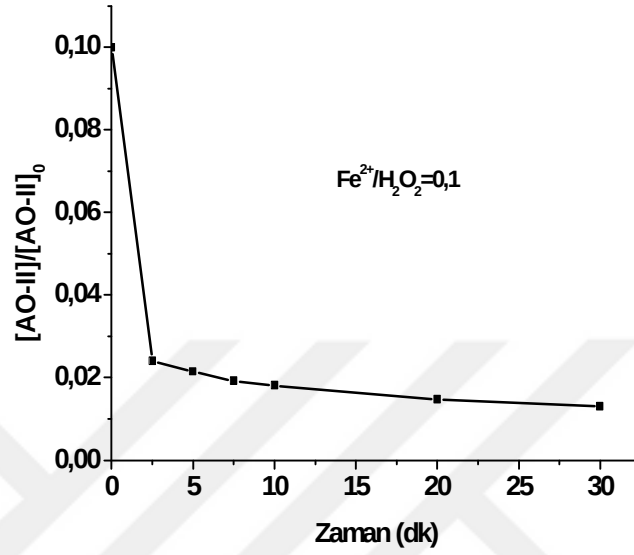
Şekil 4.35, Şekil 4.36 ve Şekil 4.37’de $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ oranının 0,1, boya konsantrasyonunun 0,1 mM olduğu durumda oksidasyonun zamanla değişimi görülmektedir. Şekil 4.35’e göre RR198 boyasının $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ oranının 0,1 olduğu durumda oksidasyonunun ilk 2,5 dakikasında çok etkin olduğu ve yaklaşık % 50’sinin okside olduğu belirlenmiştir. İleriki zamanlarda ise bozunma sürecinde önemli bir fark oluşmamıştır. AB-I (Şekil 4.36) boyasının aynı şartlarda ilk 2,5 dakikadaki oksidasyon oranı yaklaşık %72 olurken, AO-II (Şekil 4.37) boyasının oksidasyon oranı %78 olarak gözlenmiştir. Benzer sonuçlar Lu ve ark. (1999) tarafından da gözlenmiştir. Lu ve ark. (1999) diclorvos pestisitinin Fenton prosesi ile oksidasyonunda ilk 30 saniyede parçalanmanın çok hızlı olduğunu, bu süreden sonra daha yavaş bir reaksiyonla parçalanmanın sürdüğü belirtilmişlerdir. Yavaş yürüyen parçalanma reaksiyonunda hidroperoksi ($\text{HO}_2^\bullet$) radikallerinin etkin olduğunu ileri sürmüşlerdir.



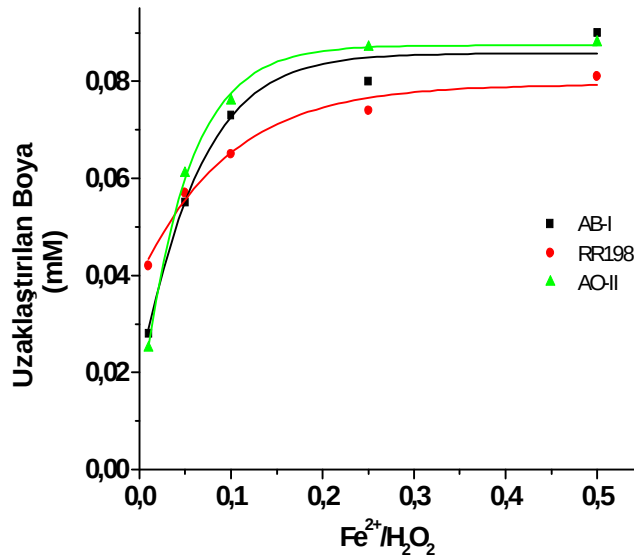
Şekil 4.35. RR198 boyasının Fenton oksidasyonunda zamana bağlı renk giderimi
 ([RR198]=0,1 mM, [Fe²⁺]/[H₂O₂]= 0,1, pH=3)



Şekil 4.36. AB-I boyasının Fenton oksidasyonunda zamana bağlı renk giderimi
 ([AB-I]=0,1 mM, [Fe²⁺]/[H₂O₂]= 0,1, pH=3)



Şekil 4.37. AO-II boyasının Fenton oksidasyonunda zamana bağlı renk giderimi ([AO-II]=0,1 mM, [Fe²⁺]/[H₂O₂]= 0,1, pH=3)

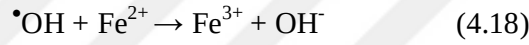


Şekil 4.38. AB-I, RR198 ve AO-II için farklı, [Fe²⁺]/[H₂O₂] oranlarındaki Fenton uygulamasında uzaklaştırılan boya konsantrasyonu ([Boya] = 0,1 mM, pH=3)

Şekil 4.38'de her üç boyanın 0,1 mM'lık sulu çözeltisinin pH 3'de farklı, [Fe²⁺]/[H₂O₂] oranlarında (0,01-0,05-0,1-0,25-0,5) gerçekleştirilen Fenton

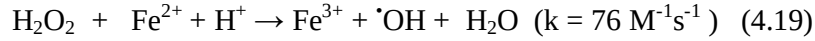
oksidasyonlarının ilk 5 dakikalarındaki bozunma grafiği verilmiştir. Oran 0,01'den 0,25 e kadar arttıkça uzaklaştırılan boyanın (mM) arttığını ve burada sabitleştiğini görülmüştür. $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ oranı 0,5 olduğunda ise giderimde çok fazla değişiklik olmamıştır. $[\text{Fe}^{2+}]$ konsantrasyonu 0,625 mM, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ konsantrasyonu 2,5mM ve [Boya] konsantrasyonu 0,1 mM olarak sabit tutulduğunda, $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ oranı 0,25 iken ilk 5 dakikada AB-I için bozunmadan geriye kalan boya 0,02 mM, RR198 için 0,03mM, AO-II için ise 0,01mM olmuştur.

$[\text{Fe}^{2+}]$ konsantrasyonu 0,025 mM -0,125mM-0,25mM-0,625mM -1,25 mM olarak çalışıldığında durumlarda ise; $[\text{Fe}^{2+}]$ konsantrasyonunun 0,025 mM'dan 0,625 mM'a kadar bozunma yüzdesinin arttığını, 0,625 mM'da giderimin en yüksek düzeye geldiğini ve 1,25 mM a kadar sabit kaldığını görülmüştür. Bunun nedeni demir miktarı arttıkça oksidasyonun artmış olmasıdır.



Elde edilen bu sonuçlar reaksiyonunun (Eşitlik 4.18) baskın gerçekleşmediğini göstermiştir.

Optimum oran çalışmalarında daha önceki çalışmalar (Lucas ve ark., (2006); Sun ve ark., (2007)) boyar maddelerin Fenton sistemi ile parçalanması sırasında, Fe^{2+} dozunun arttırılması sonucunda oluşan fazla $\bullet\text{OH}$ radikallerinin bozunma hızını arttığını, ancak optimum değerin aşılması ile Fe^{2+} 'nin radikal tutucu olarak davrandığını belirtmişlerdir. Benzer durum, H_2O_2 dozu için de geçerlidir. H_2O_2 dozu arttıkça, fazla H_2O_2 , $\bullet\text{OH}$ radikalleri ile reaksiyona girerek $\bullet\text{OOH}$ ($\text{HO}_2\bullet$) radikallerini oluşturur ve bozunma hızını düşürür. Sun ve ark. (2007), Amido Black 10B'nin Fenton ile oksidasyonu sırasında Fe^{2+} konsantrasyonunu arttırdıkça boyanın bozunma veriminin de arttığını gözlemişlerdir. 60 dk'lık deney süresinde, [Amido Black10B]=50 ppm ve $[\text{Fe}^{2+}]=0,01\text{mM}$ olduğu durumda bozunma verimini % 86,92, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,025, 0,05, 0,1 \text{ mM}$ 'a çıkardıklarında ise bozunma verimini sırası ile %97,35, %98,57 ve %98,89 olarak bildirmişlerdir. $[\text{Fe}^{2+}]$ oranının artışının bozunma hızını artırmasını,



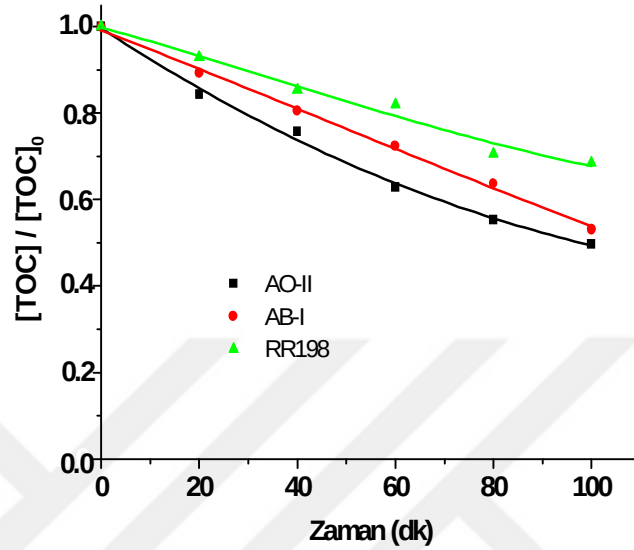
Eşitlik (4.19)'e göre açıklamışlardır. Bu reaksiyon gereğince $[\text{Fe}^{2+}]$ artması daha fazla $\cdot\text{OH}$ radikalının üretilmesine neden olduğunu belirtmişlerdir. $[\text{Fe}^{2+}]$ 'nin doz aşımı durumunda ise fazla Fe^{2+} 'nin $\cdot\text{OH}$ radikallerini tutucu etki gösterdiğini belirtmişlerdir (Eşitlik 4.18). Aynı çalışmada H_2O_2 konsantrasyonunun 0,1 mM'dan 1,00 mM'a yükseltilmesi Amido Black 10B'nin bozunmasında pozitif etki yarattığı bildirilmiştir. Çünkü H_2O_2 'nin artması ile kirletici ile reaksiyona girecek $\cdot\text{OH}$ radikal miktarı artmıştır. Bununla beraber H_2O_2 konsantrasyonu 2,00 mM dan 4,00 mM'a çıkartıldığında bozunma yüzde değeri azalmıştır. Bunun nedeni olarak ise reaktivitesi oldukça yüksek olan $\cdot\text{OH}$ radikalının H_2O_2 tarafından tüketilerek daha az reaktif olan $\cdot\text{OOH}$ radikalini oluşturması olarak açıklamışlardır (Eşitlik 4.20).



4.3.2. Fenton Oksidasyonunda Boya Çözeltilerinin Toplam Organik Karbon (TOK) Değişimi

Şekil 4.39'a göre Fenton oksidasyonuna tabi tutulmuş 0,2 mM AO-II, AB-I ve RR198 boya çözeltilerinin TOK giderimi 100 dakikalık işlem sonrası sırası ile %51, %47 ve %41 bulunmuştur. Sonuçlardan görüldüğü gibi en küçük molekül olan AO-II'de TOK giderimi en fazladır.

Literatürde Fenton prosesi ile tam renk giderimi sağlandığı, ancak kısmi mineralizasyondan dolayı organik madde gideriminin (TOK) %20-70 arasında olduğu görülmektedir (Azbar ve ark., (2004); Kurbus ve ark., (2003); Solmaz ve ark., (2006)).

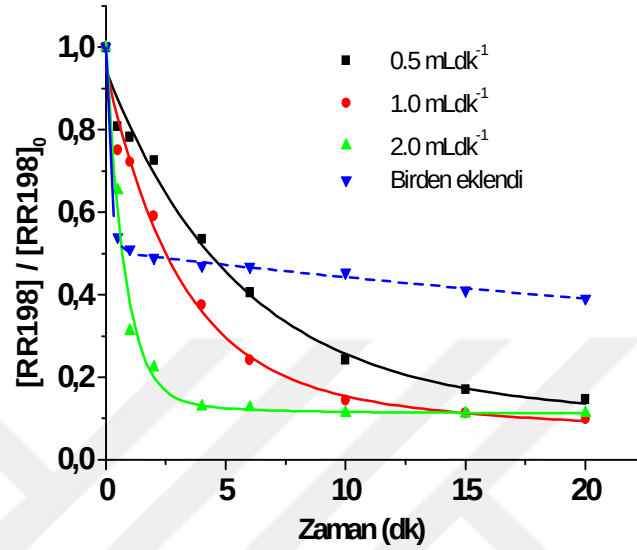


Şekil 4.39. Fenton oksidasyonunda boyaların zamana bağlı TOK giderimi

4.3.3.Fenton Oksidasyonunda H₂O₂ Besleme Hızının Etkisi

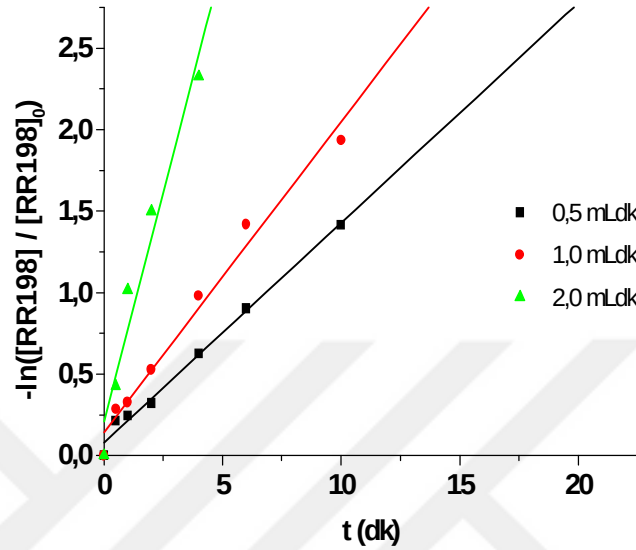
Fenton yönteminde, [H₂O₂]/ [Boya] oranı 25 iken gerekli H₂O₂ miktarı üç farklı akış hızında boya çözeltilerine eklenmiştir. Üç boya için, üç farklı akış hızında elde edilen değerler ve H₂O₂'nin başlangıçta birden eklenmesi ile elde edilen değerler Şekil 4.40, 4.42 ve 4.44'de grafiğe geçirildiğinde, her üç boya için de H₂O₂'nin damla damla boya çözeltisine eklendiği durumun boya giderim yüzdesini artırdığı gözlenmiştir.

Şekil 4.40 incelendiğinde RR198 boyasının Fenton yöntemi ile oksidasyonunda Fenton reaktiflerinden hidrojen peroksitin birden eklenmesi boya giderimini azaltırken, bu reaktifin yavaşça eklenmesi giderimi olumlu etkilemiştir. En etkili boya giderimi H₂O₂'nin 2,0 mLdak⁻¹ hızla eklendiği durumda elde edilmiştir.



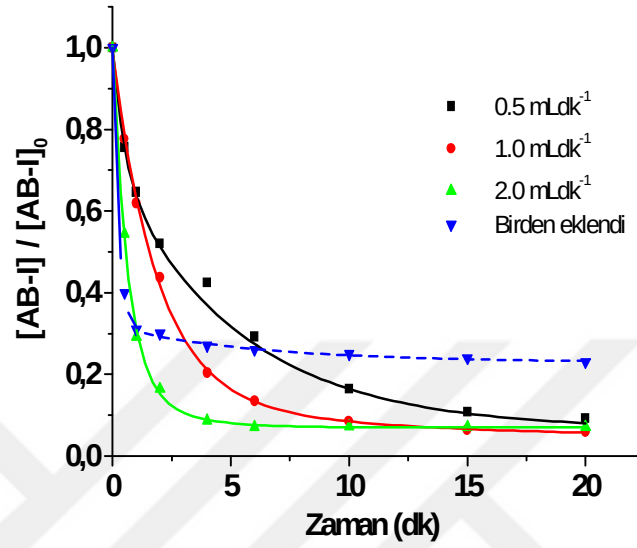
Şekil 4.40. RR198 boyasına Fenton sisteminde H₂O₂'nin birden veya farklı hızlarda eklenmesinin boyanın bozunmasına etkisi ([RR198]=0,2 mM, [Fe²⁺]/[H₂O₂]=0,25, pH=3)

Fenton reaktiflerinden hidrojen peroksitin RR198 boyasının oksidasyonu sırasında belirli hızlarda damla damla eklenmesinin bozunma hızına etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.41'de gösterilmiştir. Şekil 4.41'de yine en hızlı bozunma sürecinin H₂O₂'nin 2,0 mLdk⁻¹ hızla eklendiği durumda olduğu açıkça görülmektedir.



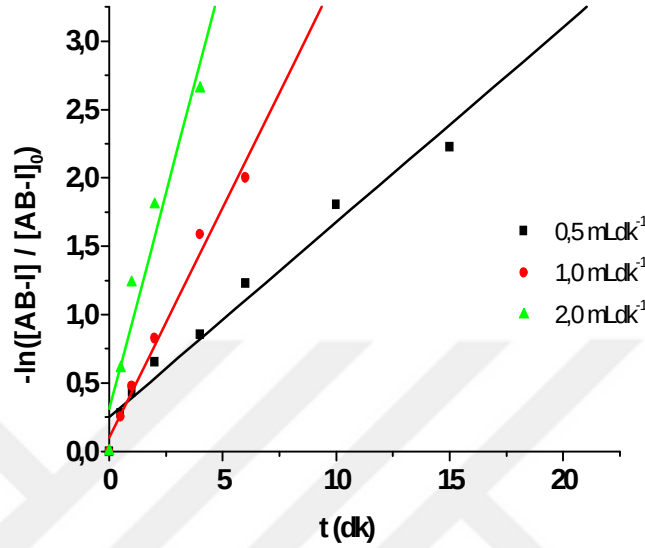
Şekil 4.41. RR198 boyasının H_2O_2 'in sisteme üç farklı akış hızında eklendiği Fenton oksidasyonunda zamana (t) karşı $-\ln \frac{C}{C_0}$ grafiği

Şekil 4.42'de AB-I boyasının Fenton yöntemi ile oksidasyonunda Fenton reaktiflerinden hidrojen peroksitin birden veya belli hızlarda damla damla eklenmesinin Fenton oksidasyonu sistemine etkisi verilmiştir. Birden eklenildiği durumda ilk dakikalarda etkili olurken ileri zamanlarda bozunma sürecine bir etkisi olmadığı görülmüştür. Yine en etkili boya giderimi hidrojen peroksitin kontrollü bir şekilde damla damla $2,0 \text{ mLdk}^{-1}$ hızla eklendiği durumda gözlenmiştir.



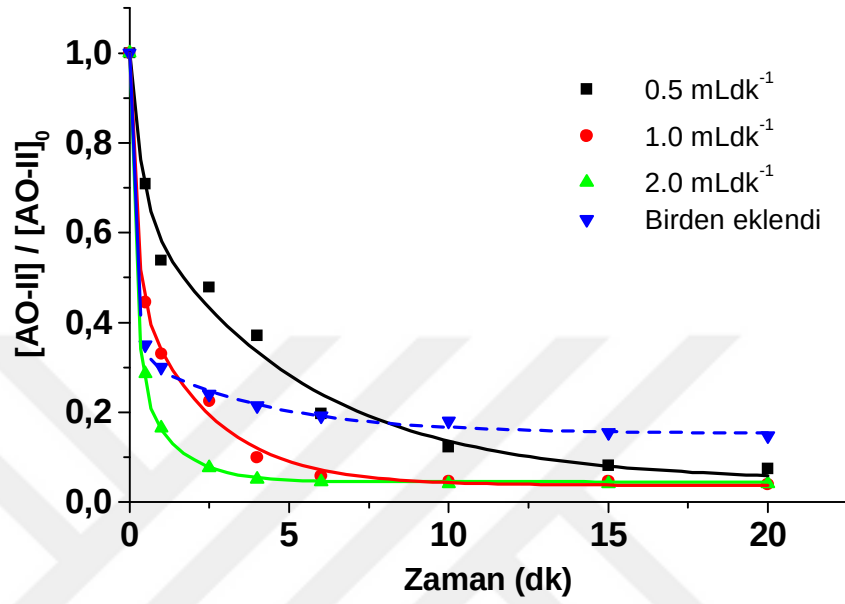
Şekil 4.42. AB-I boyasına Fenton sisteminde H_2O_2 'nin birden veya farklı hızlarda eklenmesinin boyanın bozunmasına etkisi ($[AB-I]=0,2$ mM, $[Fe^{+2}]/[H_2O_2]=0,25$, pH=3)

AB-I boyasının Fenton sisteminde bozunma kinetiğinin hidrojen peroksitin eklenme hızına bağlı değişimi Şekil 4.43'de verilmiştir.

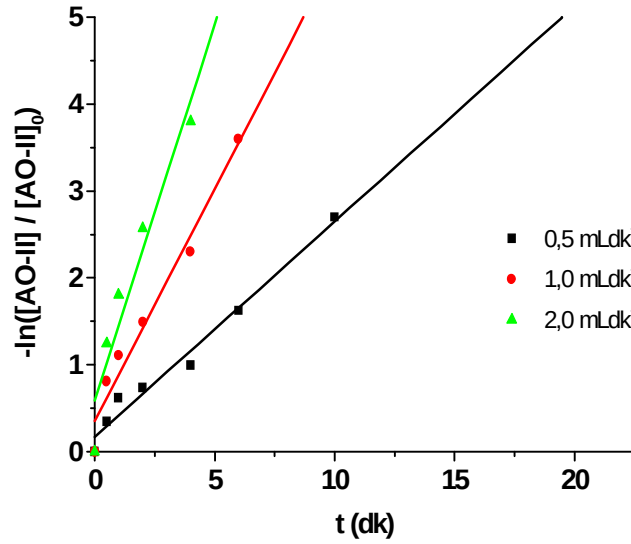


Şekil 4.43. AB-I boyasının H_2O_2 'in sisteme üç farklı akış hızında eklendiği Fenton oksidasyonunda zamana (t) karşı $-\ln \frac{C}{C_0}$ grafiği

AO-II boyasının Fenton oksidasyonunda hidrojen peroksitin sisteme birden veya belli akış hızlarında verilmesinin boya giderimi üzerindeki etkisi şekil 4.44'de verilmiştir. Diğer iki boya ile benzer sonuçlar gözlenmiş ve en iyi boya giderimi 2,0 mL dk⁻¹ akış hızında sisteme verilen hidrojen peroksit ile elde edilmiştir. Şekil 4.45'de sisteme verilen hidrojen peroksit miktarına bağlı boya giderim hızları görülmektedir.

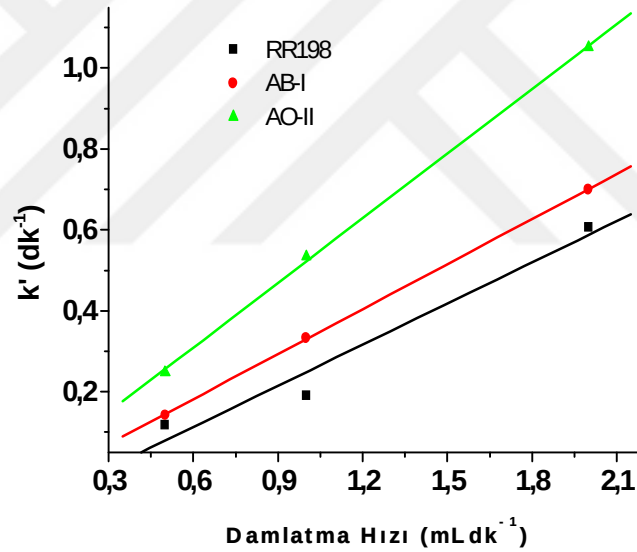


Şekil 4.44. AO-II boyasının Fenton sisteminde H_2O_2 'nin birden veya farklı hızlarda eklenmesinin boyanın bozunmasına etkisi ($[AB-I]=0,2$ mM, $[Fe^{+2}]/[H_2O_2]=0,25$, pH=3)



Şekil 4.45. AO-II boyasının H_2O_2 'in sisteme üç farklı akış hızında eklendiği Fenton oksidasyonunda zamana (t) karşı $-\ln \frac{C}{C_0}$ grafiği

Şekil 4.46'da hedef bileşik olarak seçilen üç farklı boya yapısının Fenton oksidasyonu sisteminde bozunma sürecine hidrojen peroksitin akış hızının etkisini karşılaştırılmıştır. Bu üç boyadan AO-II'nin Fenton sistemi ile daha etkin bir şekilde bozunduğu görülmektedir. Bunu sırasıyla AB-I ve RR198 boyaları takip etmektedir. Elde edilen sonuçlara göre Fenton reaktiflerinden biri olan hidrojen peroksitin sisteme çok hızlı veya çok yavaş verilmesinin Fenton tepkimesine göre hidroksil radikallerinin üretiminde yetersiz kaldığı söylenebilir. Fenton tepkimesi ile hidroksil radikalının kontrollü ve etkili üretimi $2,0 \text{ mLdk}^{-1}$ hızla sisteme hidrojen peroksit ilavesi ile sağlanabilmektedir.



Şekil 4.46. Fenton Oksidasyon sisteminde uygulanan hidrojenperoksit akış hızına karşı k değerleri

Her üç boya için Fenton sisteminde farklı hidrojen peroksit ekleme hızına bağlı elde edilen hız sabitleri Çizelge 4.3'de verilmiştir. Hidrojen peroksitin $2,0 \text{ mL dk}^{-1}$ hızla verildiği sistemlerde en etkili bozunmaya uğrayan AO-II boyasının bozunma hız sabiti $1,051 \text{ dk}^{-1}$ olarak elde edilmiştir.

Çizelge 4.3. Peroksitin 3 farklı hızda sisteme eklendiği Fenton oksidasyon sisteminde elde edilen k değerleri

H ₂ O ₂ Damlatma hızı mL dk ⁻¹	k _{gözlene} RR198 dk ⁻¹	k _{gözlene} AB-I dk ⁻¹	k _{gözlene} AO-II dk ⁻¹
2,0	0,6069	0,7000	1,051
1,0	0,1906	0,3326	0,5342
0,5	0,1176	0,1427	0,2479

4.4. UV-H₂O₂, Ozon ve Fenton İleri Oksidasyon Sistemlerine Tabi Tutulan RR198, AB-I ve AO-II Reaktif Boyaların Antibakteriyel aktivite analiz sonuçları

Yapılan analizlerde standart antibiyotiklerin bakterilere karşı gösterdiği inhibisyon etkisinde elde edilen zon çapları *Bacillus subtilis* (NRRL B-354) Te: 21 mm, AM 21 mm, *Escherichia coli* K-12 (ATCC); Te: 12 mm, AM 16 mm,, *Staphylococcus epidermidis* (NRRL B-4268); Te: 13 mm, AM 13 mm

Boyaların parçalanma ürünleriyle yapılan analizde boyanın kendisi ve farkı zaman aralıklarında ürünlerin disk difizyon tekniğine göre herhangi bir antibakteriyel zon çapı oluşturacak ürünlere parçalanmadığı görülmüştür.

Boyaların parçalanma ürünlerinin kullanılan bakteriler üzerine antibakteriyel aktivite göstermemesinin nedeni bakterilerin eğer toksik ürün varsa bu tarz toksik ürünlere karşı dirençli olması veya bu ürünlerin çok düşük konsantrasyonlarda olmasından ileri gelen bir durum olabilir.

Sonuç olarak, kullanılan üç ileri oksidasyon yönteminde, boyaların renk giderimi ile boyaların parçalanma ürünlerinin herhangi bir toksik ürüne dönüşmediği bu üç yöntemin çevreci bir yöntem olabileceği söylenebilir.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Bu çalışmada sırası ile, üç, dört ve beş aromatik halkaya sahip, AO-II, AB-I ve RR198 boyar maddelerinin üç farklı İOP ile (UV-H₂O₂, Ozonlama, Fenton) uzaklaştırılması incelendi.
2. UV-H₂O₂ ve Ozon sisteminde her bir boyar maddenin en etkin parçalandığı pH araştırıldı. Bunun için asidik (pH=3), nötr (pH=7) ve bazik (pH=10) pH'lar denendi. UV-H₂O₂ sisteminde AO-II için pH=3 te AB-I için pH=7 de RR198 için ise pH=10 da en etkin parçalanmalar gözlemlendi. Ozon sisteminde ise her üç boya da pH=10 da en etkin şekilde parçalandı.
3. UV-H₂O₂ sisteminde prosesin verimini ve maliyetini etkileyen bir girdi olan H₂O₂'in optimum dozunu belirlemek amacı ile [H₂O₂]/[Boya]=10,25 ve 50 (mM/mM) oranları denendi. Optimum oran [H₂O₂]/[Boya] =25 bulundu.
4. UV-H₂O₂ sisteminde boyaların bozunmasına başlangıç konsantrasyonlarının etkisi 0,02-0,2 mM konsantrasyon aralığında hazırlanan çözeltiler ile gerçekleştirildi. Bozunma hızının başlangıç konsantrasyonları ile ters orantılı değiştiği gözlemlendi. UV-H₂O₂ oksidasyon sürecinin 150. dakikasında 0,2 mM başlangıç konsantrasyonuna sahip RR198 in %80 düzeyinde bozunmasına karşılık 0,12 mM başlangıç konsantrasyonunda aynı süre içinde %84 oranında bozunma gerçekleşti. 140 dakikalık reaksiyon süresi sonunda ise 0,08 mM başlangıç konsantrasyonuna sahip RR198 boyasının tamamının bozunması gerçekleşmiştir. 0,04mM ve 0,02 mM RR198 çözeltileri sırası ile 100 ve 60 dakika da bozunmuştur. Benzer durum diğer iki boya için de gözlemlenmiştir. 150 dakikalık uygulama için 0,2 mM konsantrasyonlu AB-I ve AO-II boya çözeltilerinin bozunma oranı sırası ile %95 ve %100 olmuştur.
5. UV-H₂O₂ sisteminde, molekül yapısının küçülmesi ile daha hızlı bozunma gerçekleşmiştir. Aynı başlangıç konsantrasyonuna sahip boyalar için bozunma hızı sıralaması RR198<AB-I<AO-II şeklinde gerçekleşmiştir.

6. UV-H₂O₂ sisteminde hız sabitleri, başlangıç boya konsantrasyonlarının artışı ile ters orantılı olarak değişmiştir. 0,02-0,2 mM konsantrasyon aralığında çalışıldığında hız sabitleri RR198 için 0,0100-0,0438 dk⁻¹, AB-I için 0,0217-0,0530 dk⁻¹ AO-II için ise 0,0435-0,1530 dk⁻¹ şeklinde elde edildi.
7. UV-H₂O₂ sisteminde optimum H₂O₂, sisteme hem üç farklı dozajlama hızında (0,5-1,0-2,0 mL dk⁻¹) hem de deney başlangıcında birden eklendi. Dozajlama hızının artması ile RR198 boyasının oksidasyonunun arttığı gözlenirken, diğer iki boya için en etkili oksidasyon peroksitin birden eklenmesi durumunda gerçekleşmiştir.
8. H₂O₂ dozajlama hızı 0,5 mL dk⁻¹ olduğunda RR198 için oksidasyon hız sabiti 0,004 dk⁻¹ iken dozajlama hızı 2,0 mLdk⁻¹ olduğunda hız sabiti 0,0160 dk⁻¹'e çıkmıştır. AB-I ve AO-II boya için 0,5 ve 2,0 mLdk⁻¹ dozajlama hızlarında oksidasyon hız sabitleri sırası ile 0,006-0,018 dk⁻¹ ve 0,017-0,030 dk⁻¹ olmuştur.
9. RR198, AB-I ve AO-II boya için ozon yöntemi ile bozunmasına başlangıç konsantrasyonlarının etkisi 0,30-1,82 mM konsantrasyon aralığında hazırlanan çözeltiler ile çalışılmıştır. Her üç boyanın ozonla etkileşimi sonunda en fazla bozunma en düşük konsantrasyon olan 0,3 mM da görülmüştür.
10. Ozon yönteminde pseudo (yalancı)-1. derece hız sabitlerinin boya için başlangıç konsantrasyonları ile ters orantılı olduğu gözlemlendi. 1,82-0,30 mM konsantrasyon aralığında RR198 için hız sabitleri 0,043-0,135 dk⁻¹, AB-I için 0,059-0,218 dk⁻¹ AO-II için 0,101-0,326 dk⁻¹ olarak belirlendi.
11. Hedef boya için Fenton sistemi ile parçalanmasında optimum oran (mM/mM) [Fe⁺²] / [H₂O₂] = 0,25 bulunmuştur.
12. Fenton sisteminde, H₂O₂ sisteme 0,5-1,0-2,0 mLdk⁻¹ olarak üç farklı hızda ve başlangıçta birden eklenerek verilmiştir. Her üç boya için de H₂O₂ nin akış hızı 2,0 mLdk⁻¹ olduğunda en fazla bozunma gözlenmiştir.

13. Fenton sisteminde, H_2O_2 damlatma hızı $2,0 \text{ mLdk}^{-1}$ iken hız sabitleri RR198 için 0,6069, AB-I ve AO-II için sırası ile 0,7000 ve $1,051 \text{ dk}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.
14. Uygulanan üç sistemde de bozunma hızı $AO-II > AB-I > RR198$ şeklinde en küçük molekülden en büyük moleküle doğru azalmıştır.
15. Antibakteriyel aktivite analiz sonuçlarına göre de kullanılan üç ileri oksidasyon yönteminde, boyaların renk giderimi ile boyaların parçalanma ürünlerinin herhangi bir toksik ürüne dönüşmediği gözlenmiştir. Bu sonuca göre üç yöntemin de çevreci bir yöntem olabileceğini söyleyebiliriz.



KAYNAKLAR

- ALNUAIMI, M.M., RAUF, M.A., ASHRAF, S.S., 2007. Comparative decoloration study of Neutral Red by different oxidative processes. *Dyes and Pigments* 72, 367-371.
- ALAINZY R., Akgerman A., 2000. Advanced Oxidation of Phenolic Compounds *Advances in Environmental Research*, 4, 233-244
- ALBA, A.R.F., HERNANDO, D., AGUERA, A., CACERES, J., MALATO, S., 2002 "Toxicity assays: a way for evaluating AOPs efficiency", *Water Research*, 36, 4255-4262
- ASPLAND, J.R., 1993. Chapter 13: Dyeing Blends: Polyester/Cellulose, *Textile Chemist and Colorist*, 25(8), 21-26.
- ASHRAF, S.S., RAUF, M.A., ALHADRAMI, S., 2006. "Degradation of Methyl Red using Fenton's reagent and the effect of various salts", *Dyes and Pigments*, 69, 74-78.
- ALATON, İ.A., 2007. "Degradation of a commercial textile biocide with advanced oxidation processes and ozone", *Journal of Environmental Management*, 82, 145-154.
- ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A., MAROTTA, R., 1999. Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery, *Catalysis Today*, 53, 51-59.
- ARSLAN ALATON, I., AKMEHMET BALCIOGLU, I. AND BAHNEMANN, D.W. ,2002. Advanced Oxidation of a Reactive Dyebath Effluent: Comparison of $O_3/H_2O_2/UV-C$ and $TiO_2/UV-A$ Processes, *Water Research*, 36, 1143- 1154.
- ARSLAN, I., BALCIOGLU, I., BAHNEMANN, D.,,2008. Advanced Oxidation of Acid and Reactive Dyes: Effect of Fenton Treatment on Aerobic, Anoxic and Anaerobic Processes. *Dyes and Pigments*. 78, 117-130.
- ARSLAN, I., BALCIOGLU, I., BAHNEMANN, D., 2000. Advanced Chemical Oxidation of Reactive Dyes In Simulated Dyehouse Effluents By

- Ferrioxalate-Fenton/UV-A And TiO₂/UV-A Processes. *Dyes and Pigments*, 47:207±218
- ARSLAN-ALATON, I. AND ALATON, I. 2007. Degradation of Xenobiotics Originating from the textile Preparation, Dyeing, and Finishing Industry Using Ozonation and Advanced Oxidation. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 68, 98-107.
- ARSLAN, I., BALCIOĞLU, 2001. Photochemical and Heterogeneous Photocatalytic Degradation Of Waste Vinylsulphone Dyes: A Case Study With Hydrolysed Reactive Black 5. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 141: 247–254.
- ARSLAN, I., BALCIOĞLU, A., 2000. Effect of common reactive dye auxiliaries on the ozonation of dyehouse effluents containing vinylsulphone and aminochlorotriazine ring. *Desalination*, 130:61-71.
- ALATON, I.A., KORNMULLER, A., JEKEL, M.R., 2002. Ozonation of spent eactive dye-baths: Effects of HCO₃⁻²/CO₃⁻² Alkalinity. *Journal of Environmental Engineering*, 28(8):689-696.
- ALEBOYEH, A., OLYA, M.E. AND ALEBOYEH, H., 2007. Electrical Energy Determination for an Azo Dye Decolorization and Mineralization by UV/H₂O₂ Advanced Oxidation Process, *Chemical Engineering Journal*, 137(3), 518-524.
- AZBAR, N., YONAR, T. AND KESTIOĞLU, K. ,2004. Comparison of Various Advanced Oxidation Processes and Chemical Treatment Methods for COD and Color Removal from a Polyester and Acetate Fiber Dyeing Effluent. *Chemosphere*, 55, 35-43.
- BALİ, U., ÇATALKAYA, E., ŞENGÜL, F., 2004. "Direkt yellow 12 ve direkt yellow 28 tekstil boyar maddelerinin ileri oksidasyon yöntemleri ile arıtımı", I. Ulusal Çevre Kongresi, 13-15 Ekim 2004, 207-216.
- BALİ, U., CATALKAYA, E. AND SENGUL, F., 2004. Photodegradation of Reactive Black 5, Direct Red 28 and Direct Yellow 12 Using UV, UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/Fe⁺²: A Comparative Study, *Journal of Hazardous Materials B*, 114, 159-166.

- BALİ, U., 2004. Application of Box-Wilson experimental design method for photodegradation of textile dyestuff with UV/H₂O₂ process, *Dyes and Pigments*, 60 187-195.
- BAŞBUĞ, M. 2008. “Bentonit ve Ponza ile Sulu çözelti ve tekstil atıksuyundan boya adsorbsiyonunun incelenmesi”, Süleyman Demirel Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi
- BARAKAT, M.A., TSENG, J.M., HUANG, C.P., 2005. Hydrogen peroxide-assisted photocatalytic oxidation of phenolic compounds. *Applied Catalysis B: Environmental* 59:99-104.
- BELTRAN, F. J., RIVAS, F. J. and GIMENO, O. ,2005. Comparison Between Photocatalytic Ozonation and Other Oxidation Processes for the Removal of Phenols from Water, *J Chem Technol Biotechnol*, 80, 973-984.
- BENITEZ, E. J., BELTRAN-HEREDIA, J., ACERO, R. L. AND GONZALEZ, T., 1996. Degradation of Protocatechuic Acid by Two Advanced Oxidation Processes: Ozone/UV Radiation and H₂O₂/UV Radiation, *Water Res.*, 30, 1597- 1604.
- BİRGÜL, A., AKAL SOLMAZ, S.K., 2007. (Araştırma Notu) Tekstil endüstrisi atıksuları üzerinde ileri oksidasyon ve kimyasal arıtma prosesleri kullanılarak KOİ ve renk gideriminin araştırılması. *Ekoloji dergisi*, 62:72-80.
- BAŞER, I. and INANICI, Y., 1990. Boyar Madde Kimyası. Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları, 47-52, 35-37
- BOZDOĞAN, A., 1984. Atık Sulardaki Tekstil Boyar Maddeleri Renginin Devrettirilen Koagülant İle Giderilmesi. Doktora Tezi, İ.T.Ü.,İstanbul
- BOYE, B.; DIENG, M.M.; BRILLAS, E. 2002. Degradation of herbicide chlorophenoxyacetic acid by advanced electrochemical oxidation methods. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 3030-3035.
- CARLIELL, C.M., BARCLAY, S.J., NAIDOO, N., BUCKLEY, C.A., MULHOLLAND, D.A. and SENIOR, E., 1995. Microbial Decolourisation of a Reactive Azo Dye Under Anaerobic Conditions. *Water(SA)*, 21: 61-69.

- CIARDELLI, G., RANIERI, N., 2001. The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation. *Wat. Res*, 35(2):567-572
- CHUNG-HSIN WU ., 2008, Decolorization of C.I. Reactive Red 2 in O₃, Fenton-like and O₃/Fenton-like hybrid systems *Dyes and Pigments* 77, 24-30.
- CHIRON S., FERNANDEZ-ALBA, A., RODRIGUEZ, A. AND CALVO, E. G. ,2000. Pesticide Chemical Oxidation: Stateof- the-Art, *Water Research*, 34(2), 366-377.
- CRITTENDEN, J. C., HU, S., HAND, D.W. AND GREN, S. A., 1999. A Kinetic Model for H₂O₂/UV Process in a Completely Mixed Batch Reactor, *Water Research*, 33, 2315-2328.
- CHACON, J.M., LEAL, M.T., SANCHEZ, M., BANDALA, E.R., 2006. "Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process", *Dyes and Pigments* 69, 144-150.
- ÇOKAY ÇATALKAYA, E. AND KARGI, F. , 2007. Advanced Oxidation Treatment of Pulp Mill Effluent for TOC and Toxicity Removals, *Journal of Environmental Management*, 87, 396-404.
- DAY D.C., HUDGI RR, SILVERSTONE PL., 1973. Oxidation of Propionic Acid Solutions , *Can J Chem. Eng.*, 51, 733-738
- DEMİR, A., KANAT, G., DEBİK, E., AĞAÇCIOĞLU, H., 2000. Endüstriyel Atıksularının Arıtım, Denetim ve Kontrolü (Seminer notları). Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- E., PANIZZA *Water Res.* 43, 339, 2009
- E., PANIZZA, J. *Electroanal. Chem.* 667, 2012, 19-23
- EREN, H.A., ANIS, P., 2006. Tekstil boyama atıksularının ozonlama ile renk giderimi. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 11(1):83-91.
- EREMEKTAR, G., SELCUK, H. AND MERIC, S. ,2007. Investigation of the Relation Between COD Fractions and the Toxicity in a Textile Finishing Industry Wastewater: Effect of preozonation, *Desalination*, 211, 314-320.

- FENG X., ZHU, S. AND HOU, H. ,2006. Investigation of 207 nm UV Radiation for Degradation of Organic Dye in Water, *Water SA*, 32(1), 43-48.
- FARIA, P.C.C., ORFAO, J.J.M., PEREIRA, M.F.R., 2005. Mineralisation of Coloured Aqueous Solutions by ozonation in The Presence of Activated Carbon. *Water Research* , 39: 1461–1470.
- GARCIA, J. C., OLIVEIRA, J. L., SILVA, A. E. C., OLIVEIRA, C. C., NOZAKI, J. AND DE SOUZA, N. E. ,2007. Comparative Study of the Degradation of Real Textile Effluents by Photocatalytic Reactions Involving UV/TiO₂/H₂O₂ and UV/Fe⁺²/H₂O₂ Systems, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 105-110.
- GOGATE R., PANDIT, B. ,2004. A review of imperative Technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Adv. Environ. Res.* 8, 501–551.
- GOMEZ, V., LARRENCI, M.S., CALLAO, M.P., 2007. Kinetik and Adsorption Study of Acid Dye Removal Using Activated Carbon. *Chemosphere*, 69, 1151-1158.
- GÜL, S., ÖZCAN YILDIRIM, Ö., ERBATUR, O., 2007. Ozonation of C.I. Reactive Red 194 and C.I. Reactive Yellow 145 in aqueous solution in the presence of granular activated carbon. *Dyes and Pigments*, 75:426-431.
- GÜL, Ş., ÖZCAN, Ö., Degradation of Reactive Red 194 and Reactive Yellow 145 azo dyes by O₃ and H₂O₂/UV-C processes. *Chemical Engineering Journal*,
- GÜRSOY, B.H., ARSLAN-ALATON, İ., 2003. Advanced oxidation of azo dye synthesis wastewater with fenton proces. *İstanbul Teknik Üniversitesi, Doktora Tezi, İstanbul*.
- GULTEKİN, I., INCE, NH. , 2004. Degradation of Reactive Azo Dyes By UV/H₂O₂: Impact of Radical Scavengers, *Journal of Environmental Science and Health-A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 39 (4): 1069-1081:
- GALLEZOT, P LAURAIN N, ISNARD P., 1996. Catalytic Wet-Air Oxidation Of Carboxylic Acids On Carbon-Supported Platinum Catalysts Applied Catalysis B: Environmental 9, 217-224

- GALINDO, C., KALT, A., 1998. UV/H₂O₂ Oxidation of monoazo dyes in aqueous media: a kinetic study, *Dyes and Pigments*, 40 : 27-35.
- GALINDO, C., KALT, A., 1999. UV/H₂O₂ oxidation of azodyes in aqueous media: evidence of a structure-degradability relationship, *Dyes and Pigments* 42: 199-207.
- GEORGIU, D., MELIDIS, P., AIVASIDIS, A., GIMOUHOPOULOS, K., 2002. Degradation of Azo- Reactive Dyes by Ultraviolet Radiation in The Presence Of Hydrogen Peroxide. *Dyes and Pigments* ,52 : 69–78.
- GÖNDER, Z.B., BARLAS, H., KASIM 2005. "Fenton prosesi ile renkli atıksulardan renk ve KOİ giderimi",II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi, 562-567.
- HUI SUN,J.,PENG SUN, S.,LIANG WANG. G., 2007. Degradation of Azo Dye Amido Black 10B in Aqueous Solution by Fenton Oxidation Process. *Dyes and Pigments* 74:647-652
- HAN, W., ZHU, W., ZHANG, P., ZHANG, Y. AND LI, L.,2004. Photocatalytic Degradation of Phenols in Aqueous Solution Under Irradiation of 254 and 185 nm UV Light, *Catalysis Today*, 90, 319-324
- HUANG, C. P., DONG, CH. AND TANG, Z., 1993. Advanced Chemical Oxidation: Its Present Role and Potential Future in Hazardous Waste Treatment, *Waste Management*, 13, 361-377.
- HU, T.L. and WU, S.C., 2001. Assessment of The Effect of Dye RP2B on The Growth of a Nitrogen Fixing Cyanobacterium – *Anabaena* sp. *BioresourceTechnology*, 77: 93-95.
- HSU, Y.C., CHEN, J.T., YANG, H.C., 2001. Decolorization of dyes using ozone in a gas-induced reactor. *AIChE Journal*, 47(1):169-176.
- HSİNG, H.J., CHİANG, P.C., CHANG, E.E., CHEN, M.Y., 2007. "The decolorization and mineralization of Acid Orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes: A comparative study", *Journal of Hazardous Materials*, 141 : 8-16.

- HOIGNE, J., ,1982. Mechanisms Rates And Selectivities of Oxidations of Organic Compounds initiated by Ozonation of Water, In: Handbook of Ozone Technology And Applications, 1:341-379.
- IMMAMURA S, FKUDA I, ISHIDA S., 1988, Wet Oxidation Catalyzed By Ruthenium Supported On Cerium (IV) Oxides, Ind Eng Chem Res 27, 721-726
- INCE, N.H, AND GÖNENÇ, D. 1997: "Treatability of Textile Azo Dyes by UV/H₂O₂" Environmental Technology, 18, 179-185.
- IRMAK, S., KUSVURAN, E., ERBATUR, O., 2004 Degradation of 4-chloro-2-methylphenol in aqueous solution by UV irradiation in the presence of titanium dioxide, Applied Catalysis B: Environmental 54 (2004) 85–91.
- IRMAK, S., ERBATUR, O., AKGERMAN, A., 2005. Degradation of 17-estradiol and bisphenol A in aqueous medium by using ozone and ozone/UV techniques, Journal of Hazardous Materials B126 , 54–62.
- KARTAL, Ö.E., TURHAN, G.D., 2006. Azo boyar maddelerin fotokimyasal prosesler ile giderimi, İnönü üniversitesi, Malatya.
- KANG, S.F., LIAO, C.H., PO, S.T., 2000. "Decolorization of textile wastewater by photo-fenton oxidation technology", Chemosphere, 41, 1287-1294.
- KANG, S.F., LIAO, C.H., CHEN, M.C., 2002. "Preoxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process", Chemosphere, 46, 923-928.
- KAPDAN, I.K. and KARGI, F., 2000. Atık Sulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım İle Giderimi. Turk J. Engin. Environ. Sci., 24: 161-169.
- KAYAN, B, ve GİZİR, A.M., ERDOĞDU, F., 2005, Catalytic Wet Air Oxidation of 2-Nitrotoluidine And 2,4-Dinitrotoluene, Reaction. Kinet. Catal. Lett., 81(2), 241-246.
- KIM T., PARK C., YANG J. AND KIM S., 2004. "Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation", **Journal of Hazardous Materials**, B112, No 1-2, 95-103.
- KONSOWA, A.H., 2003. Decolorisation of wastewater containing direct dye by ozonation in a batch bubble column reactor. Desalination, 158:233-240.

- KOCH, M., YEDİLER, A., LIENERT, D., INSEL, G., KETTRUP, A., 2002. Ozonation of hydrolysed azo reactive yellow 84. *Chemosphere*, 46:109-113.
- KÖK, K., 1998. Endüstriyel Atık Sular ve Uygulanabilecek Kontrol ve Yöntemler. I. Atık Su Sempozyumu, Kayseri, 96-101.
- KUO, W.G., 1992. "Decolorising dye wastewater with Fenton's reagent", *Water Research*, 26, 881-886.
- KUSIC, H., BOZIC, A.L., KOPRIVANAC, N., 2006. "Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters: Part I: Processes optimization", *Dyes and Pigments*, 1-8.
- KUSVURAN, E., and at al., 2005. Comparison of the treatment methods efficiency for decolorization and mineralization of Reactive Black 5 azo dye, *Journal of Hazardous Materials B119* , 109-116.
- KUSVURAN, E., and at al., 2004. Comparison of several advanced oxidation processes for the decolorization of Reactive Red 120 azo dye in aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials B109* , 85-93.
- KUSVURAN E., and at al., 2011. Decolorization of malachite green, decolorization kinetics and stoichiometry of ozone-malachite green and removal of antibacterial activity with ozonation processes, *Journal of Hazardous Materials*, 186, 133-143
- KURBUS, T., MARECHAL, A., BRUDNJAK, D., 2003. Comparison of H_2O_2/Uv , H_2O_2/O_3 and H_2O_2/Fe^{+2} Processes for Decolorisation of Vinylsulphone Reactive Dyes, *Dyes and Pigment*, 58:245-252
- LIN, C.C., LIU, W.T., 2003. Ozone oxidation in a rotating packed bed. *J. Chem. Technol. Biotechnol*, 78:138-141.
- LIN, S.H. AND LO, C.C. 1997. Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Research*, 31, 2050-2056.
- LIN, S.H. AND PENG, C.F. 1995. Treatment of textile wastewater by fenton's reagent. *Journal of Environmental Science and Health A*. 30. 89-101.
- LU M.C., CHEN J.N., CHANG C.P., 1999, Oxidation of Dichlorvos with Hydrogen Peroxide Using Ferrous Ion as Catalyst, *Journal of Hazardous Materials*, B65, 277-288

- LUCAS, S., PERES, A., 2007. Degradation of Reactive Black 5 by Fenton/UV-C and Ferrioxalate/H₂O₂/Solar Light Processes, *Dyes and Pigments* 74:622-629
- LUCAS, S., PERES, A., 2006. Decolorization of azo Dye Reactive Black 5 by , Fenton and Photo-Fenton Oxidation. *Dyes and Pigments* 71:236-244
- MALIK, P. K., SAHA, S. K., 2003, "Oxidation Of Direct Dyes With Hydrogen Peroxide Using Ferrous Ion As Catalyst", *Separation And Purification Technology*, 31, 241-250.
- MANU, B., CHAUDHARI S., 2002. Anaerobic Decolorisation of Simulated Textile Wastewater Containing Azo Dyes. *Bioresource Technology*, 82, 225-231.
- MÁRIO H.P. SANTANAB and at all., 2009. Application of electrochemically generated ozone to the discoloration and degradation of solutions containing the dye Reactive Orange 122 *Journal of Hazardous Materials*, 164, 10–17.
- MERİÇ, S., SELÇUK, H., BELGIORNO, V., 2005 "Acute toxicity removal in textile finishing wastewater by Fenton's oxidation, ozone and coagulation–flocculation processes", *Water Research*, 39, 1147–1153.
- MERİÇ, S., KAPTAN, D., ÖLMEZ., T., 2004. "Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process", *Chemosphere*, 54, 435-441.
- MERİÇ, S., SELÇUK, H., GALLO, M., BELGIORNO, V., 2005. "Decolourisation and detoxifying of Remazol Red dye and its mixture using Fenton's reagent", *Desalination*, 173, 239-248.
- MURUGANANDHAM, M. AND SWAMINATHAN, M., 2006. Advanced Oxidative Decolourisation of Reactive Yellow 14 Azo Dye by UV/TiO₂, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe⁺² Processes-A Comparative Study, *Separation and Purification Technology*, 48, 297-303.
- MURUGANANDHAM, M., SWAMINATHAN, M., 2004. Photochemical Oxidation of Reactive Azo Dye with UV-H₂O₂ Process, *Dyes and Pigments* 62 :269-275
- MUTHUKUMAR, M., SELVAKUMAR, N., 2004. Studies on the effect of inorganic salts on decolouration of acid dye effluents by ozonation. *Dyes and Pigments*, 62:221-228.

- MOKRINI, A., OUSSE, D. AND ESPLUGAS, S. ,1997. Oxidation of Aromatic Compounds with UV Radiation/Ozone/Hydrogen Peroxide, *Wat. Sci. Tech.*, 35(4), 95-102.
- NEAMTU, M., YEDİLER, A., SIMINICEANU, I., MACOVEANU, M., KETTRUP, A., 2004. Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes-A comparative study. *Dyes and Pigments*, 60:61-68.
- NEYENS, E., BAEYENS, J., 2003. "A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique", *Journal of Hazardous Materials B98*, 33-50.
- OĞUZ, E., KESKİNLER, B., ÇELİK Z., 2005. Ozonation of aqueous bomaplex red Cr-L dye in a semi-batch reactor. *Dyes and Pigments*, 64:101-108.
- ÖZCAN, Y., 1984. *Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği*, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Sayı 3176, No:60, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul.
- PARK, J.H., CHO, I.H. AND CHANG, S.W. ,2006. Comparison of Fenton and Photo-Fenton Processes for Livestock Wastewater Treatment, *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 41, 109-120.
- PEREPELKIN, K.E. , 2001. World Production of Chemical Textile Fibers at the Beginning of the Third Millenium, *Fibre Chemistry*, 33(4), 249-251.
- PACHHADE K., SANDHYA S., SWAMINATHAN K. ,2009. Ozonation of Reactive Dye, Procion Red MX-5B Catalyzed by Metal Ions. *Journal of Hazardous Materials*, 167 (1-3): 313 – 318.
- PERKINS, W.S., WALSH, W.K., REED I.E., NAMBOODRI, C.G., 1995. A demonstration of reuse of spent dyebath water following color removal with ozone. *Textile Chemist and Colorist*, 28(1):31-37.
- PETERNEL, I., KOPRIVANAC, N., KUSIC H., 2006. UV-Based Processes for Reactive Azo Dye Mineralization *Water Research* , 40 :525 – 532.
- PHILIPS, D., 1996. Enviromentally Friendly, Productive and Realiabe: Prioritied for Cotton Dyes and Dyeing Processes. *J. Soc. Dyers Color.*, 12: 183-186.
- ROBINSON, T. MCMULLAN, G. MARCHANT, R. AND NIGAM, P., 2001. Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Rewiev on Current

- Treatment Technologies With a Proposed Alternative, Bioresource Technology, 77, 247-255.
- RANDALL, T.L., KNOPP, P.V., 1980, Wet Air Oxidation, JWPCF, 52, 2117-2120.
- RAMCHANDANI, S., DAS, M., KHANNA, S.K., 1994. *Fd.Chemic.Toxic*, 32(6): 559-563.
- RAMIREZ J. H , COSTA C. A. and 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.
- RIVAS, F.J., BELTRAN, F.J., GIMENO, O. AND FRADES, J. 2001. Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. (4), 1873-1880.
- RYS, P. and ZOLLINGER, H., 1972. *Fundamentals of The Chemistry and Application of Dyes*, Willey, London, 3-21, 160-183.
- SWAMINATHAN, K., SANDHYA, S., CARMALIN SOPHIA, A., PACHHADE, K., SUBRAHMANYAM, Y.V., 2003. Decolorization and Degradation of H119 Acid and Other Dyes Using Ferrous–Hydrogen Peroxide System. *Chemosphere*, 50: 619–625.
- SWAMY, J., 1998. The Biodecoloration of Textile Dyes by White – Rot Fungus *Trametes versicolor*. A Master Thesis Submitted to The Department of Chemical Engineering, 1-100.
- SARIOĞLU, M. ve DEAN, C., 1998. Tekstil Atık Sularından Renk Giderimi İçin UASB(Yukarı Akışlı Çamur Yatağı) Reaktörünün Kullanılması Örneği. İ.T.Ü. 6. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, 37-42.
- SOLMAZ, S.K.A., BİRGÜL, A., ÜSTÜN, G.E., YONAR, T., 2006. "Colour and COD removal from textile effluent by coagulation and advanced oxidation processes", *Coloration Technology*, 122, 102-109.
- STRICKLAND, A.F., PERKINS, W.S., 1995. Decolorization of continious dyeing wastewater by ozonation. *Textile Chemist and Colorist*, 27(5):11-15.

- STAEHELIN, J., HOIGNE, J., 1983. Reactions Mechanism Usund Kinetickes Ozonzer Falls In Wasserin Gegenwart Organischer Stoffe. Vom Wasser, 6:337-348.
- SONG S., XU X., XU L., HE Z., YING H., AND CHEN J., 2008. Mineralization of CI Reactive Yellow 145 in Aqueous Solution by Ultraviolet-Enhanced Ozonation Ind. Eng. Chem. Res., 47: 1386-1391
- SARAYU K., SWAMINATHAN, K. AND SANDHYA, S., 2007. Assessment of Degradation of Eight Commercial Reactive Azo Dyes Individually and in Mixture in Aqueous Solution by Ozonation, Dyes and Pigments, 75, 362-368.
- SEVIMLI, M. F. VE SARIKAYA, H. Z. ,2002. Ozone Treatment of Textile Effluents and Dyes: Effect of Applied Ozone Dose, pH and Dye Concentration, Journal of Chemistry and Biotechnology, 77, 842-850.
- SAUER, T.P., CASARIL, K., OBERZINER, A.L.B., JOSE, H.J. AND MOREIRA, R.F.P.M. ,2006. Advanced Oxidation Processes Applied to Tannery Wastewater Containing Direct Black 38—Elimination and Degradation Kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, B135, 274-279.
- SHORE, J. , 1998. Blends Dyeing, Society of Dyers and Colourists, Manchester, UK.
- SHYH, F.K., CHIH, H. L., SHEI, T.P., 2001, “Decolorization Of Textile Wastewater By Photo-Fenton Oxidation Technology”, Chemosphere, 44, 957-961
- SHU, H., CHANG, M., 2005. Pilot scale annular plug flow photoreactor by UV/H₂O₂ for the decolorization of azo dye wastewater, **Journal of Hazardous Materials**, B125, 244-251.
- SHU, H., CHANG, M., 2006. Development of a rate expression for predicting decolorization of C.I. Acid Black 1 in a UV/H₂O₂ process, **Dyes and Pigments**, 70 , 31-37.
- SHU, H., CHANG, M., 2005. Decolorization effects of six azo dyes by O₃, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes. Dyes and Pigments 65: 25-31.
- SLOKAR, Y. M. and MARECHAL, A.M.L., 1998. Methods of Decoloration of Textile Wastewaters, Dyes and Pigments, 37(4), 335-356.

- SANCHEZ-POLO, M., RIVERA-UTRILLA, J., MENDEZ-DIAZ, J. D., CANONICA, S. and VON GUNTEN, U., 2007. Photooxidation of Naphthalenesulfonic Acids: Comparison Between Processes Based on O₃, O₃/Activated Carbon and UV/H₂O₂, *Chemosphere*, 68, 1814-1820.
- SUN, J.H., SUN, S.P., LIANG, G., QIAO, L.P., 2006. "Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process", *Dyes and Pigments*, 1-6.
- SZPYRKOWICZ, L., JUZZOLINO, C., KAUL, S.N., "A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and fenton reagent", *Water Research*, 35, 9, 2129-2136, 2001.
- ŞENTÜRK, E., Yük. Lis. Tezi, 2004. GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze.
- TANG, W.Z. AND HUANG, C.P., 2004. Stoichiometry of Fenton's Reagent in The Oxidation of Chlorinated Aliphatic Organic Pollutants, *Environmental Technology*, 18, 13-23.
- TÜNAY O., KABDAŞLI I., ORHON D., AND EREMEKTAR G., 1996 "Color removal from textile wastewater", **Water Science Technology**, Cilt 34, No 11, 9-16.
- TOMIYASU, H., FUKUTOMI, H., GORDON, G., 1985. Kinetics And Mechanisms Of Ozone Decomposition In Basic Aqueous Solution. *Inorganic Chemistry*, 24:2962- 2985.
- YASAR, A., AHMAD, N. AND KHAN, A. , 2006. Energy Requirement of Ultraviolet and AOPs for the Post- Treatment of Treated Combined Industrial Effluent, *Coloration Technology*, 122, 201-206.
- VANDEVIVERE, P.C., BIANCHI, R., VERSTREATE, W., 1998. "Treatment and reuse of wastewater from the textile wet processing industry: Review of emerging technologies", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 72, 289-302.
- YONAR, T., KAPLAN YONAR, G., KESTİOĞLU, K. VE AZBAR, N., 2005b. Decolorisation of Textile Effluent Using Homogeneous Photochemical Oxidation Processes, *Coloration Technology*, 121, 258-264.

- XIONG, F., GRAHAM, NDJ., 1992. Research Note: Removal of Atrazine Through Ozonation In the Presence Of Humic Substances. *Ozone Science&Engineering*, 14:283-301.
- WANG, C., YEDILER, A., LIENERT, D., 2003. Ozonation of An Azo Dye C.I. Remazol Black 5 and Toxicological Assessment of Its Oxidation Products. *Chemosphere*, 52: 1225–1232.
- WU CHUNG-HSIN ., 2006. Decolorization of Reactive Red 2 by advanced oxidation processes: Comparative studies of homogeneous and heterogeneous systems *Journal of Hazardous Materials* , 128 (2-3) : 265-272
- WU, J., WANG, T., 2001. Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch reactor. *Water Research*, 35(4):1093-1099.
- WU, J.J., MURUGANANDHAM, M. AND CHEN, S. H., 2007. Degradation of DMSO by Ozone-Based Advanced Oxidation Processes, *Journal of Hazardous Materials*, 149, 218-225.
- ZAYAS, P. T., GEISLER, G. AND HERNANDEZ, F., 2007. Chemical Oxygen Demand Reduction in Coffee Wastewater Through Chemical Flocculation and Advanced Oxidation Processes, *Journal of Environmental Sciences*, 19, 300-305.
- ZHOU, H. AND SMITH, D. W., 2002. Advanced Technologies in Water and Wastewater Treatment, *J. Environ. Eng. Sci.*, 1, 247-264.
- ZHOU, H., 2007. *Pruf. Technol* , 57, 380
- ZHANG, F., YEDİLER, A., LIANG, X., KETTRUP, A., 2004. Effects of dye additives on the ozonation process and oxidation by-products: a comparative study using hydrolyzed C.I. Reactive Red 120. *Dyes and Pigments*, 60(1):1-7.

ÖZGEÇMİŞ

Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 1995 yılında mezun oldu. 1996-2001 yılları arasında mezun olduğu bölümde araştırma görevlisi olarak çalıştı. 1998 yılında aynı bölümde Analitik Kimya Dalında Yüksek Lisansını tamamladı. Şu anda Adana Büyükşehir Belediyesi – ASKİ Yüreğir Atıksu Arıtma Tesisi'nde kimyager olarak görev yapmaktadır.

