



T.C.  
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

FOTO-KATALİTİK VE FOTO-FENTON PROSESLERİYLE  
BOYAR MADDE İÇEREN SULU ÇÖZELTİLERDE  
RENK VE KOİ GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

YASİN AYTEPE

AĞUSTOS 2015



T.C.  
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

FOTO-KATALİTİK VE FOTO-FENTON PROSESLERİYLE  
BOYAR MADDE İÇEREN SULU ÇÖZELTİLERDE  
RENK VE KOİ GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

YASİN AYTEPE

Yüksek Lisans Tezi

DANIŞMAN

Doç. Dr. İbrahim DEMİR  
Yrd. Doç. Dr. Ece Ümmü DEVECİ

Ağustos 2015

Yasin AYTEPE tarafından Doç. Dr. İbrahim DEMİR ve Yrd. Doç. Dr. Ece Ümmü DEVECİ danışmanlığında hazırlanan “Fotokatalitik Ve Foto-Fenton Prosesleriyle Boyar Madde İçeren Sulu Çözeltilerde Renk ve KOİ Gideriminin İncelenmesi” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Nuri ÜNLÜ (Aksaray Üniversitesi)



I.Danışman, Üye : Doç. Dr. İbrahim DEMİR (Niğde Üniversitesi)



II.Danışman, Üye : Yrd. Doç. Dr. Ece Ümmü DEVECİ (Niğde Üniversitesi)



Üye : Yrd. Doç. Dr. Selma Y. UÇAN (Niğde Üniversitesi)



Üye : Yrd. Doç. Dr. Muhsin KARAARSLAN (Aksaray Üniversitesi)



#### ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından ....../....../20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu’nun ....../....../20.... tarih ve ..... sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../20...

Doç. Dr. Murat BARUT  
MÜDÜR

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Tez içindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Yasin AYTEPE

## ÖZET

### FOTO-KATALİTİK VE FOTO-FENTON PROSESLERİYLE BOYAR MADDE İÇEREN SULU ÇÖZELTİLERDE RENK VE KOİ GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

AYTEPE, Yasin  
Niğde Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya AnaBilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. İbrahim DEMİR  
İkinci Danışman : Yrd. Doç. Dr. Ece Ümmü DEVECİ

Ağustos 2015, 81 sayfa

Bu çalışmada, tekstil endüstrisinde kullanılan Reactive Red 180 boyar maddesinin sulu çözeltilerinde Foto-Katalitik ve Foto-Fenton oksidasyon yöntemleriyle renk ve kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimleri incelenmiştir. Reactive Red 180 boyar maddesinin Foto-Katalitik deneylerinde 100 ppm boya konsantrasyonu için pH ve fotokatalizör konsantrasyonu denemeleri yapılmıştır. Optimum pH ile fotokatalizör konsantrasyonunda boya konsantrasyonu çalışmaları yapılarak renk ve kimyasal oksijen ihtiyacı giderimleri incelenmiştir. Bu yöntemde pH 4' de ve 1 g/L fotokatalizör konsantrasyonun da en etkin parçalanmanın gerçekleştiği görülmüştür. Foto-Fenton deneylerinde ise yine 100 ppm boya konsantrasyonu için yine pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu, Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonu denemeleri yapılmıştır. Belirlenen optimum konsantrasyonlarda boya konsantrasyonu çalışmaları yapılmıştır. Bu yöntem için pH 3' de, 1,6 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 30 mg/L Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonun da en etkin parçalanmanın gerçekleştiği görülmüştür. Yapılan çalışmalar sonucunda tekstil sanayinde yoğun kullanılan Reactive Red 180 boyar maddesinin parçalanmasında Foto-Katalitik ve Foto-Fenton oksidasyon yöntemlerinin kullanılabileceği gözlemlenmiştir.

*Anahtar Sözcükler:* Tekstil Endüstrisi, Foto-Katalitik Oksidasyon, Foto-Fenton, İleri Oksidasyon Prosesleri, UV A, Kimyasal Oksijen İhtiyacı, Boyar Madde, Renk Giderim Verimi, Reaktif Red 180

## SUMMARY

### INVESTIGATION OF COLOUR AND COD REMOVAL DYE CONTAINING AQUEOUS SOLUTIONS FOTO-CATALYTIC AND PHOTO-FENTON PROCESSES

AYTEPE, Yasin

NİĞDE Üniversity

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. İbrahim DEMİR

Co-Advisor : Assist. Prof. Dr. Ece Ümmü DEVECİ

August 2015, 81 pages

In this study, by using Photo-Catalytic and Photo-Fenton oxidation methods, removal efficiency of color and chemical oxygen need in the aqueous solutions of Reactive Red 180 dye matter which is used in textile industry are investigated. In the Photo-Catalytic experiments of Reactive Red 180 dye matter for 100 ppm dye concentration, photocatalyst concentration and with determined pH trials were performed. Photocatalyst concentration of the dye concentration in studies performed with optimum pH color and chemical oxygen demand removal were investigated. In this method, it is seen that the most effective decomposition occurs in pH 4 and 1 g/L photocatalyst concentration. At the same time in the Photo-Fenton experiments, pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration, Fe<sup>2+</sup> concentration testings are made. The dye concentration studies are made in optimal concentrations which are determined. For this method in pH 3, it is seen that the most effective fragmentation occurs in 1,6 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 30 mg/L Fe<sup>2+</sup> concentration. As a result of studies, it is observed that the Photo-Catalytic and Photo-Fenton oxidation methods can be used in the fragmentation of Reactive Red 180 dye matter which is used in textile industry.

*Keywords:* Textile İndustry, Photo-Catalytic Oxidation, Photo-Fenton, Advanced Oxidation Processes, UV A, Chemical Oxygen Demand, Dye Stuff, Color Removal Efficiency, Reactive Red 180

## ÖN SÖZ

Tekstil endüstrisi atık suları boyar maddelerle kirletilmektedir. Özellikle reaktif boyar maddeler, kolay boyama işlemi ve kararlılığından dolayı tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür boyar maddeleri içeren atık sular dış ortama boşaltıldığında ise ciddi çevresel sorunlara neden olmaktadır. Tekstil atık suyundan renk giderimi için çöktürme, adsorpsiyon, flokülasyon gibi çeşitli kimyasal ve fiziksel yöntemler kullanılabilmektedir. Ancak bu teknikler biyolojik olarak giderilemeyen boyar maddeleri sadece çamura aktardıkları için yıkıcı değildirler. Son yıllarda etkili atık su arıtımı için ileri oksidasyon prosesleri geliştirilmiştir. Fotokatalitik ve Foto-Fenton oksidasyon yöntemleri, organik kirleticilerin tam giderimi için kullanılan ileri oksidasyon yöntemlerindendir.

Bu yüksek lisans çalışmasında Reactive Red 180 boyar maddesinin sulu çözeltilerinde Fotokatalitik ve Foto-Fenton oksidasyon yöntemleriyle renk ve kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi incelenmiştir.

Yüksek lisans tez çalışmamın yürütülmesi esnasında, çalışmalarına yön veren, bilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve bana her türlü desteği sağlayan danışman hocam, Sayın Doç. Dr. İbrahim DEMİR' e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuar çalışmalarım sırasında destek ve yardımlarını esirgemeyen ikinci danışman hocam, Sayın Yrd. Doç. Dr. Ece Ümmü DEVECİ' ye teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu çalışmam sırasında ve tüm hayatım boyunca yanımda olan, ilgi ve sevgilerini benden esirgemeyen çok değerli aileme, sonsuz sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Bu çalışmaya FEB 2014/27-YÜLTEP numaralı proje ile finansal destek sağlayan Niğde Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine ve çalışanlarına katkılarından dolayı teşekkür ederim.



## İÇİNDEKİLER

|                                                                        |      |
|------------------------------------------------------------------------|------|
| ÖZET .....                                                             | iv   |
| SUMMARY .....                                                          | v    |
| ÖN SÖZ .....                                                           | vi   |
| İÇİNDEKİLER .....                                                      | vii  |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....                                                  | ix   |
| GRAFİKLER DİZİNİ .....                                                 | x    |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....                                                | xii  |
| SİMGE VE KISALTMALAR .....                                             | xiii |
| BÖLÜM I .....                                                          | 1    |
| GİRİŞ .....                                                            | 1    |
| 1.1. Boya ve Boyar Madde .....                                         | 3    |
| 1.2. Boyar Madde Tarihçesi .....                                       | 5    |
| 1.3. Boyar Madde İçeren Atık Suların Çevre Üzerine Etkileri .....      | 5    |
| 1.4. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması .....                          | 6    |
| 1.4.1. Boyar maddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması .....  | 6    |
| 1.4.2. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma .....                   | 8    |
| 1.5. Boyar Madde İçeren Tekstil Atık Sularının Arıtma Yöntemleri ..... | 17   |
| 1.5.1. Kimyasal yöntemler .....                                        | 17   |
| 1.5.2. Fiziksel yöntemler .....                                        | 22   |
| 1.5.3. Biyolojik yöntemler .....                                       | 24   |
| 1.6. İleri Oksidasyon Prosesleri .....                                 | 27   |
| 1.6.1. UV/oksidasyon prosesleri .....                                  | 28   |
| 1.6.2. Su arıtımında fotokatalitik prosesler .....                     | 33   |
| 1.6.3. Refrakter toksik organik maddelerin UV ile parçalanması .....   | 34   |
| 1.6.4. Oksidasyon–redüksiyon reaksiyonları .....                       | 37   |
| 1.6.5. Hidroksil radikalleri .....                                     | 37   |
| 1.6.6. Fotokatalitik sistemlere etki eden faktörler .....              | 39   |
| BÖLÜM II .....                                                         | 44   |
| ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....                                                | 44   |

|                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| BÖLÜM III .....                                                                              | 47 |
| MATERYAL ve METOT .....                                                                      | 47 |
| 3.1. Materyal .....                                                                          | 47 |
| 3.1.1. Kullanılan Cihazlar .....                                                             | 47 |
| 3.1.2. Kullanılan Kimyasallar .....                                                          | 47 |
| 3.1.3. Kullanılan Rreactive Mono Azo Remazol Brilliant Red F3B (C.I. Reactive Red 180) ..... | 47 |
| 3.2. Metot .....                                                                             | 48 |
| 3.2.1. Fotoreaktör ve deney düzeneği .....                                                   | 48 |
| 3.2.2. Fotokatalitik proses çalışmaları.....                                                 | 49 |
| 3.2.3. Foto-Fenton proses çalışmaları .....                                                  | 50 |
| 3.2.4. Analiz metotları.....                                                                 | 52 |
| BÖLÜM IV .....                                                                               | 56 |
| BULGULAR VE TARTIŞMA .....                                                                   | 56 |
| 4.1. Fotokatalitik Proses Çalışması.....                                                     | 56 |
| 4.1.1. Optimum katalizör konsantrasyonu belirleme .....                                      | 56 |
| 4.1.2. Optimum pH belirleme.....                                                             | 58 |
| 4.1.3. Boya konsantrasyonu çalışması .....                                                   | 61 |
| 4.2. Foto Fenton Prosesi Çalışmaları.....                                                    | 63 |
| 4.2.1. Optimum $Fe^{2+}$ konsantrasyonu belirleme .....                                      | 63 |
| 4.2.2. Optimum $H_2O_2$ konsantrasyonu belirleme .....                                       | 65 |
| 4.2.3. Optimum pH blirleme .....                                                             | 67 |
| 4.2.4. Boya konsantrasyonu çalışması .....                                                   | 69 |
| BÖLÜM V .....                                                                                | 72 |
| SONUÇLAR.....                                                                                | 72 |
| KAYNAKLAR .....                                                                              | 74 |
| ÖZGEÇMİŞ .....                                                                               | 81 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|             |                                                                                                                                |    |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1.  | Bir reaktif boyar maddenin karakteristik yapısı .....                                                                          | 10 |
| Şekil 1.2.  | Örnek reaktif boya molekülü .....                                                                                              | 11 |
| Şekil 1.3.  | Azo grubuna ait farklı tiplerde reaktif boyar madde yapıları .....                                                             | 12 |
| Şekil 1.4.  | Kromofor yapılarında antrokinon grubunu bulunduran reaktif boyar maddeler örneği .....                                         | 13 |
| Şekil 1.5.  | Kromoforlarında fitalosiyenin grubu bulunduran reaktif boyar .....                                                             | 13 |
| Şekil 1.6.  | Kromofor yapılarında metal-kompleks azo grubu bulunduran .....                                                                 | 13 |
| Şekil 1.7.  | Monofonksiyonel (1) ve bifonksiyonel (2) reaktif boyar madde .....                                                             | 14 |
| Şekil 1.8.  | Bir yarı iletken katı (Anonim). .....                                                                                          | 30 |
| Şekil 1.9.  | Anataz ve rutil tetragonal kristal kafes yapıları (Bilim ve Teknoloji).....                                                    | 31 |
| Şekil 1.10. | Ciprofloksacin' ın yalnızca UV ışını ile oluşan fotoliz ürünü (Faust et al., 1987). .....                                      | 35 |
| Şekil 3.1.  | Reactive Mono Azo Remazol Brilliant Red F3B (C.I. Reactive Red 180)' nin formülü ve yapısal özellikleri. ....                  | 47 |
| Şekil 3.2.  | Fotokatalitik ve Foto-Fenton Oksidasyon Prosesinde UVA ışığı uygulanarak kullanılan reaktör sisteminin şematik gösterimi ..... | 48 |

## GRAFİKLER DİZİNİ

|                                                                                                                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Grafik 3.1. Absorbans ve boya konsantrasyonu arasındaki doğrusal ilişki .....                                                                                                                   | 52 |
| Grafik 4.1. Farklı katalizör konsantrasyonları için RR 180 konsantrasyonu değişimi sonuçları grafiği ( pH 4, 100 ppm RR180, $\lambda=510$ nm ) .....                                            | 57 |
| Grafik 4.2. Farklı katalizör konsantrasyonları için % renk giderim sonuçları grafiği ( pH 4, 100 ppm RR180, $\lambda=510$ nm ) .....                                                            | 57 |
| Grafik 4.3. Farklı katalizör konsantrasyonları için % KOİ giderim sonuçları grafiği ( pH 4, 100 ppm RR180, $\lambda=510$ nm ) .....                                                             | 58 |
| Grafik 4.4. Farklı pH değerleri için RR 180 konsantrasyonu değişimi sonuçları grafiği ( 1 g/L ZnO, 100 ppm RR180, $\lambda=510$ nm ) .....                                                      | 59 |
| Grafik 4.5. Farklı pH değerleri için % renk giderim sonuçları grafiği ( 1 g/L ZnO, 100 ppm RR180, $\lambda=510$ nm ) .....                                                                      | 60 |
| Grafik 4.6. Farklı pH değerleri için % KOİ giderim sonuçları grafiği ( 1 g/L ZnO, 100 ppm RR180, $\lambda=510$ nm ) .....                                                                       | 60 |
| Grafik 4.7. Farklı boya konsantrasyonları için RR 180 konsantrasyonu değişimi sonuçları grafiği ( 1 g/L ZnO, pH 4, $\lambda=510$ nm ) .....                                                     | 61 |
| Grafik 4.8. Farklı boya konsantrasyonları için % renk giderim sonuçları grafiği ( 1 g/L ZnO, pH 4, $\lambda=510$ nm ) .....                                                                     | 62 |
| Grafik 4.9. Farklı boya konsantrasyonları için % KOİ giderim sonuçları grafiği ( 1 g/L ZnO, pH 4, $\lambda=510$ nm ) .....                                                                      | 62 |
| Grafik 4.10. Farklı $\text{Fe}^{2+}$ konsantrasyonları için RR 180 konsantrasyonundaki değişim sonuçları grafiği ( 1,6 mM $\text{H}_2\text{O}_2$ , 100 ppm RR180, pH 3, $\lambda=510$ nm ) .... | 64 |
| Grafik 4.11. Farklı $\text{Fe}^{2+}$ konsantrasyonları için % renk giderim sonuçları grafiği ( 1,6 mM $\text{H}_2\text{O}_2$ , 100 ppm RR180, pH 3, $\lambda=510$ nm ) .....                    | 64 |
| Grafik 4.12. Farklı $\text{Fe}^{2+}$ konsantrasyonları için % KOİ giderim sonuçları grafiği ( 1,6 mM $\text{H}_2\text{O}_2$ , 100 ppm RR180, pH 3, $\lambda=510$ nm ) .....                     | 65 |
| Grafik 4.13. Farklı $\text{H}_2\text{O}_2$ konsantrasyonları için RR 180 konsantrasyonu değişimi sonuçları grafiği ( 30 mg/L $\text{Fe}^{2+}$ , 100 ppm RR180, pH 3, $\lambda=510$ nm ) ....    | 66 |
| Grafik 4.14. Farklı $\text{H}_2\text{O}_2$ konsantrasyonları için % renk giderim sonuçları grafiği ( 30 mg/L $\text{Fe}^{2+}$ , 100 ppm RR180, pH 3, $\lambda=510$ nm ) .....                   | 66 |

|                                                                                                                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Grafik 4.15. Farklı $H_2O_2$ konsantrasyonları için % KOİ giderim sonuçları grafiği<br>( 30 mg/L $Fe^{2+}$ , 100 ppm RR180, pH 3, $\lambda=510$ nm ).....                     | 67 |
| Grafik 4.16. Farklı pH değerleri için RR 180 konsantrasyonu değişim sonuçları grafiği<br>( 1,6 mM $H_2O_2$ , 30 mg/L $Fe^{2+}$ , 100 ppm RR180, pH 3, $\lambda=510$ nm )..... | 68 |
| Grafik 4.17. Farklı pH değerleri için % renk giderim sonuçları grafiği ( 1,6 mM $H_2O_2$ ,<br>30 mg/L $Fe^{2+}$ , 100 ppm RR180, pH 3, $\lambda=510$ nm ) .....               | 68 |
| Grafik 4.18. Farklı pH değerleri için % KOİ giderim sonuçları grafiği ( 1,6 mM $H_2O_2$ ,<br>30 mg/L $Fe^{2+}$ , 100 ppm RR180, pH 3, $\lambda=510$ nm ) .....                | 69 |
| Grafik 4.19. Farklı boya konsantrasyonları için RR 180 konsantrasyonu değişimi<br>sonuçları grafiği ( 1,6 mM $H_2O_2$ , 30 mg/L $Fe^{2+}$ , pH 3, $\lambda=510$ nm ).....     | 70 |
| Grafik 4.20. Farklı boya konsantrasyonları için % renk giderim sonuçları grafiği<br>( 1,6 mM $H_2O_2$ , 30 mg/L $Fe^{2+}$ , pH 3, $\lambda=510$ nm ) .....                    | 70 |
| Grafik 4.21. Farklı boya konsantrasyonları için % KOİ giderim sonuçları grafiği<br>( 1,6 mM $H_2O_2$ , 30 mg/L $Fe^{2+}$ , pH 3, $\lambda=510$ nm ) .....                     | 71 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 1.1. Kromofor ve oksokrom gruplar (Başer ve İnancı, 1990). .... | 4  |
| Çizelge 1.2. Kromojen ve oksokrom boyar maddeler (Erdoğan, 2008) .....  | 4  |
| Çizelge 1.3. Önemli reaktif boyar madde grupları (Anonim).....          | 15 |

## SİMGE VE KISALTMALAR

|                                           |                                             |
|-------------------------------------------|---------------------------------------------|
| $\text{BOI}_5$                            | : Biyolojik Oksijen İhtiyacı (5 günlük)     |
| CB                                        | : İletkenlik Bandı                          |
| $C_0$                                     | : Boyanın Başlangıç Konsantrasyonu          |
| $C_t$                                     | : Boyanın t Zamanındaki Konsantrasyonu      |
| t                                         | : Dakika                                    |
| $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | : Demir Sülfat 7 Sulu                       |
| $\text{H}_2\text{O}_2$                    | : Hidrojen Peroksit                         |
| $\text{TiO}_2$                            | : Titanyumdioksit                           |
| İOP                                       | : İleri Oksidasyon Prosesleri               |
| KOI                                       | : Kimyasal Oksijen İhtiyacı                 |
| ÇKM                                       | : Çözülmüş Katı Madde                       |
| $\text{OH}^\cdot$                         | : Hidroksil Radikali                        |
| pH                                        | : Çözeltideki Hidrojen İyonu Konsantrasyonu |
| RR180                                     | : Reaktif Red 180                           |
| RGV                                       | : Renk Giderim Verimi                       |
| sa                                        | : Saat                                      |
| dk                                        | : Dakika                                    |
| TOK                                       | : Toplam Organik Karbon                     |
| eV                                        | : Elektrovolt                               |
| nm                                        | : Nanometre                                 |
| ppm                                       | : Milyonda Bir Parçacık                     |
| $e^-$                                     | : Elektron                                  |
| $h^+$                                     | : Hol                                       |
| UV                                        | : Ultraviyole                               |
| V                                         | : Çözelti Hacmi                             |
| VIS                                       | : Görünür                                   |
| $\lambda$                                 | : Dalga Boyu                                |

## BÖLÜM I

### GİRİŞ

Dünya yüzeyinin yaklaşık %70' i sulardan oluşmaktadır ve yeryüzünün en değerli doğal kaynağının su olduğu şüphesiz tartışılmaz. Bu değer biçilmez bileşik olan su olmadan dünya üzerinde hayat olması olanaksızdır. Buna rağmen su kaynaklarındaki kirlilikler çok yaygınlaşmaktadır. Özellikle içilebilir su kaynakları kendi özelliklerini giderek kaybetmektedir ve bu durum tehlike arz etmektedir (Vijayaraghavan and Yun, 2008).

Su kaynaklarındaki kirlilikler doğrudan kirlilik ve dolaylı kirlilik kaynakları olmak üzere ikiye kısıma ayrılmaktadır. Doğrudan kirlilik kaynaklarından endüstri kuruluşlarının atıkları, rafineriler ve işlenmiş bitki atıkları, dolaylı kirlilik kaynaklarının içerdiği kirleticiler ise sulara karışarak toprağı yer altı su sistemlerini hatta yağmur suyu yoluyla atmosferi etkiler. Kirleticiler de genellikle iki sınıfta incelenirler. Bunlar da organik ve inorganik kirleticilerdir. Organik su kirleticilerinin bazıları endüstriyel çözücüler, uçucu organik bileşikler, insektisitler, pestisitler, boyar maddeler gibi kirleticileri bünyesinde bulundurur. İnorganik su kirleticileri ise metal, gübre gibi asidik kirleticileri içerirler (Vijayaraghavan and Yun, 2008). Bu kirletici maddelerin arıtımı için çeşitli fizikokimyasal ve biyolojik yöntemlerle endüstriyel atık suların alıcı ortama deşarj edilmesinden önce arıtımı yapılmaktadır (Hai et al., 2007).

Evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen ya da tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir kısımlarından, caddeler, otoparklar ve benzeri alanlardan yağışların yüzeyden veya yüzey altından akışması sonucunda oluşan sular atık su olarak bilinir (Üçpınar, 2003).

Endüstriyel atık suları gıda, tekstil, kâğıt ve selüloz, kimya, petrol, kömür madenleri, metal, sentetik kauçuk/plastik ve diğer işletmelerden çıkan atık sular olarak düşünülebilir. Tekstil endüstrisi diğer endüstriyel sektörlere nazaran deşarj hacmi ve çıkış suyu içeriğı göz önüne alındığında çevreyi en çok kirleten endüstri olarak nitelendirilmektedir (Uzal ve ark., 2005; Şen ve Demirer, 2003).

Tekstil endüstrisi başta olmak üzere endüstriyel atık suları akarsu, deniz ve alıcı ortamlara deşarj edilmeden önce çeşitli yöntemlerle arıtılmalı, ayrıca atık su



yöntemlerine göre zehirli maddeler ve inhibitörlerden belirli oranda arıtılarak kirlilik miktarının azaltılması gerekmektedir (Uğurlu, 2003).

Son yıllarda Türkiye’ de sanayinin hızla gelişmesine bağlı olarak tekstil endüstrisinde büyük adımlar atılmaktadır. Tekstil sektörü hayatımızın her alanında ihtiyacımız olan ürünleri kullanımımıza sunarken, yine bizim isteklerimiz doğrultusunda çevre şartlarına dayanıklı ve uzun ömürlü ürünlerin kullanıma sunulmasına çalışmaktadır. Tekstil ürünlerine değişik özellikler kazandırmak amacıyla yapılan işlemler sonucunda bazı organik ve inorganik kirlilik sebebi maddeler atık suya karışmaktadır. İplik veya kumaş gibi ürünlere renk kazandırmak amacıyla yapılan çalışmalar sonucunda meydana gelen kirlilik, tekstil atık suları içinde en büyük kısma sahiptir. Bu ürünlere renk kazandırmak için geçmişte bitki köklerinden elde edilen boyar maddeler kullanılırken artık günümüzde daha ucuza daha fazla boyama kapasitesine sahip kimyasal yapılı boyar maddeler kullanılmaktadır. Bu boyar maddelerin kimyasal yapıları değiştirilerek renklerinde solmaya ve diğer çevresel faktörlere dayanıklı (rekalsitrant yapılı) boyar maddeler elde edilmekte ve tekstil sektörü ürünlerinin renklendirilmesinde çoğunlukla bu ve benzeri boyar maddeler kullanılmaktadır (Arslan, 2004).

Boyar maddeler tekstil, boya, kâğıt, baskı ve kozmetik endüstrilerinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Tahmini olarak yılda 280.000 ton ağırlığında çeşitli boyar madde atık sularla birlikte alıcı ortamına deşarj edilmektedir (Maas and Chaudhari, 2005). Tekstil endüstrileri, yaş dokuma süreçlerinde kullanılmak üzere çok büyük miktarlarda su ve kimyasal tüketmektedir. Gerek boyamada gerekse diğer işlemlerde kullanılan bu organik ve inorganik yapılarıdaki bileşiklerin çeşitliliğine bağlı olarak, ortaya çıkan atık suların özellikleri de farklılık göstermektedir (Kocaer ve Alkan, 2002). Ortaya çıkan bu renkli atık suların yeterli arıtımı yapılmadan alıcı sulara verilmesi sucul ortamlarda yaşayan canlılara ve insanlara doğrudan ve dolaylı olmak üzere kanserojenik, toksik, mutajenik etkileri görülebilir. Bunun yanı sıra bu durum estetik açıdan da çevreye zarar vermektedir (Fernandes et al., 2004; Safarikova et al., 2005).

Boyar maddeler içerdikleri azo bağlarından dolayı parçalanmaya karşı direnç gösterdiklerinden çevrede yüksek oranlarda birikme potansiyeline sahiptirler. Asidik ve bazik şartlar altında kararlı yapı göstermeleri, aerobik parçalanmaya, ısı ve ışığa karşı dayanıklı olmaları boyar maddelerin konvansiyonel arıtma yöntemleriyle arıtılmasını

güçleştirmektedir; bu yüzden bazı durumlarda reaktif boyar madde arıtım işleminden %90 gibi yüksek oranda arıtılmadan çıktığı bilinmektedir (Ertuğrul ve Dönmez, 2009).

### **1.1. Boya ve Boyar Madde**

İnsanlar, ilk çağlardan bu yana çevresinden faydalanarak her zaman onu güzelleştirmeye ve korumaya çalışmıştır. Süslenme içgüdüsü nedeniyle doğadan birçok boya ve boyar madde elde etmişlerdir.

Konuşma dilinde çoğu zaman boya ve boyar madde kelimelerini birbirlerinin yerine kullanılırlar. Ancak bu iki sözcük farklı anlamlara sahiptirler. Boya; cisimlerin yüzeyinin ya dış tesirlerden korunması ya da güzel bir görünüm sağlanması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere denir. Genellikle boya olarak isimlendirdiğimiz maddeler anorganik, tekstilde kullanılan boyar maddeler ise organik yapıdadır. Bir bağlayıcı ile çözünmeden karışmış yapıdadır. Boyalar yüzeylerde hiçbir değişiklik yapmazlar ve uygulanan yüzeyden kazınarak uzaklaştırılabilirler. Boyar madde, bir materyale kendiliğinden ya da uygun reaksiyon maddeleri eşliğinde ilgisi olan, birlikte muamele edildiklerinde uygulandıkları yere renklilik kazandıran kimyasal madde olarak tanımlanabilir. Genellikle çözeltiler yahut süspansiyonlar halinde farklı boyama yöntemleriyle uygulanırlar. Boyar maddelerin hepsi organik bileşikler grubundadır. Boyar maddelerle yapılan renklendirme boyalarla yapılan renklendirme işlemine benzemez. Boyar madde ile boyanan cisim arasında kimyasal bir olayla kararlı bir yapı oluşur. Boyar maddeyle boyanacak cisim devamlı ve dayanıklı bir şekilde boyar maddeyle birleşip cismin yüzeyini yapı bakımından değiştirir (Başer ve İnancıcı, 1990).

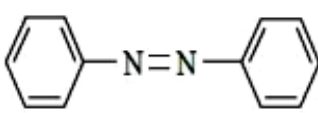
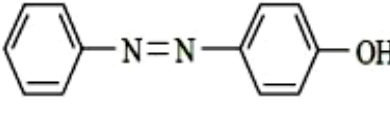
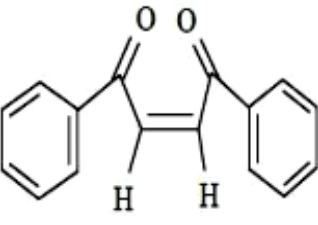
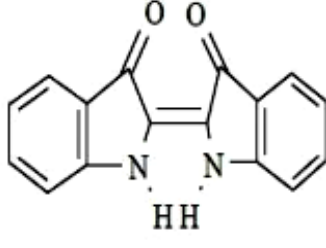
Boyar maddeler çift bağ içerirler. Hem kromofor hem de oksokrom grubu olan mezomer sistemlerdir. Kromofor grup görünür ışığı (400-750 nm dalga boyunda) absorbe eden ve boyar maddenin elyafın üzerine ve içine tutunması sağlayan bir gruptur. En önemli kromoforlar  $-C=C-$ ,  $-C=N-$ ,  $-C=O$ ,  $-N=N-$ ,  $-NO_2$  ve  $-NO$  gruplarıdır. Bu gibi gruplar görünür spektrumda adsorbent bantların ortaya çıkmasına neden olarak, basit aromatik yapıya renk kazandırırılar (Başer ve İnancıcı, 1990). Oksokromlar ise, elektron verici gruplardır. Yapısında ortaklaşmış elektron çifti bulundurulur, kromofor tarafından oluşturulan rengin çözünübilirliğini ve boyar maddenin ipliğe bağlanmasını

sağlar. En önemli oksokromlar,  $-NH_2$ ,  $-NR_2$ ,  $-NHR$ ,  $-COOH$ ,  $-SO_3H$ ,  $-OH$  ve  $-OCH_3$  gruplarıdır (Gomes, 2002; Başer ve İnanıcı, 1990).

**Çizelge 1.1.** Kromofor ve oksokrom gruplar (Başer ve İnanıcı, 1990).

| Kromofor Gruplar                                                                                       | Oksokrom Gruplar                                                             |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| $-\ddot{N}=\ddot{N}-$ Azo                                                                              | $-HN_2$ Amino                                                                |
| $\begin{array}{c} \diagup \\ C=O \\ \diagdown \end{array}$ Karbonil                                    | $\left. \begin{array}{l} -NHR \\ -NR_2 \end{array} \right\}$ Substitue amino |
| $\begin{array}{c} \diagup \\ N \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} O^- \\ O^- \end{array}$ Nitro | $-OH$ Hidroksil                                                              |
| $\begin{array}{c} \diagup \\ C=C \\ \diagdown \end{array}$ Etilen                                      | $-SH$ Tiyoalkol                                                              |
| $\begin{array}{c} \diagup \\ C=NH \\ \diagdown \end{array}$ Karbamino                                  | $-OCH_3$ Metoksi                                                             |
| $\begin{array}{c} \diagup \\ C=S \\ \diagdown \end{array}$ Tiyokarbonil                                | $-SO_3H$ Sulfonik asid                                                       |
| $-N=O$ Nitrozo                                                                                         | $-O-C_6H_5$ Fenolik                                                          |

**Çizelge 1.2.** Kromojen ve oksokrom boyar maddeler (Erdoğan, 2008)

| Kromojen                                                                                                | Oksokrom                                | Boyarmadde                                                                                                           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <br>Azobenzen        | $-OH$                                   | <br><i>p</i> -hidroksi-azobenzen |
| <br>Dibenzoyl-etilen | $\begin{array}{c} H \\ -N- \end{array}$ | <br>Indigo                       |

## **1.2. Boyar Madde Tarihçesi**

Boyar maddelerin kullanılmaya başlanması binlerce yıl öncelere dayanmaktadır. İlk kullanılan boyar maddeler metal oksit karışımı, killi toprak ve bazı bitki özsuvarıdır. Bunların su ile karıştırılarak boyanacak yere uygulandığı sanılmaktadır. Eski Mısırlılar boyalara direnç ve parlaklık vermek için zank karıştırmışlardır. Bu tip boyar maddelere Mısır mumyalarında rastlanmıştır. Boyar maddelerin hava tesirinden ve nemden korunması için de üzerlerini mum tabakasıyla kaplamışlardır (Başer ve İnancı, 1990).

1856 yılında Perkin' in ilk sentetik boyar madde olan Movein' i sentezlemesiyle sentetik boyar maddelerin üretimi başladı ve hızla yaygınlaşmaya başladı. Bununla birlikte doğal boyar maddelerin kullanılması büyük ölçüde azalma göstermiştir. Kökboyanın temel boyar maddesi olan alizarin 1868 yılında Grabe ve Liberman tarafından sentezlendi. 1862 yılı P. Griess' in azo boyar maddelerinin sentezinin başlangıç yılıdır. Azo grubu içeren ilk asit boyar madde 1876' da bulunan Oranj II' dir. İlk asit boyar maddesi ise 1862 yılında Nichelson tarafından anilin mavisinin sülfolandırılmasıyla elde edildi. Anilin mavisi o zamanlar bazik bir boyar maddeydi. Indigo sentezi ilk olarak Adolf von Beyer tarafından bulunup, 1897' de piyasaya çıkarıldı. 1867 yılında ise Coupier, nigrosini elde etti. İlk direkt boyar madde, 1884 yılında Bottiger tarafından bulunan D.Kırmızı Kongo' dur. İlk reaktif boyar madde ise 1956 yılında bulunan Procion' lardır. İlk krom boyar madde 1869 yılında üretilen Alizarin Gelb 2G' dir. İlk kükürtlü boyar madde ise 1873 yılında elde edilmiştir (Kuruoğlu, 2006).

Ülkemizde ise ilk kez 1943' de bir hayli boyar madde üretim girişimi olmakla birlikte, 1966 yılında Polonya ve Sümerbank ortaklığı ile Tarsus' ta bir boyar madde fabrikası kurularak asit, direkt ve krom boyar maddeleri üretilmiştir (Kuruoğlu, 2006).

## **1.3. Boyar Madde İçeren Atık Suların Çevre Üzerine Etkileri**

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar madde kaynaklı renk, atık sularda tanımlanmış ilk kirleticidir ve nehirlerle, karaya deşarj edilmeden önce atık sudan kesinlikle uzaklaştırılması gerekir. Boyar madde içeren atık sular doğal bir su ortamına karıştıkları zaman ışığın yansımalarına neden olduklarından ışığın suyun içine girişini engelleyerek sudaki doğal dengeyi bozarlar. Böylece fotosentez solunum dengesi bozulmaktadır. Sonuçta da çözünmüş oksijen seviyesi azalma göstermekte ve aerobik organizmaları

olumsuz yönde etkilemektedir. Bunun sonucunda anaerobik süreç başlar. Boyar maddeler, görünüm, ışık geçirgenliği ve gaz çözünürlüğünü etkilediklerinden dolayı atık sularla alıcı ortama verilmeden önce mutlaka sudaki rengin giderilmesi gereklidir (Banat ve ark., 1996). Boyar maddeler ve tekstil fabrikası atık sularının bir kısmının toksik etkilerinin olduğu da belirtilmiştir (Ramchandani ve ark., 1994; Hu ve Wu, 2001).

Tekstil atık sularındaki en önemli kirleticilerden biri olan sıcaklık ise akuatik canlıların büyüme hızını yükselterek organik maddelerin dekompozisyonunu hızlandırır. Böylece oksijen tüketim hızı artar (Kök., 1998).

Bunlarla birlikte boyar maddenin liflere fikse etmesine aracılık eden ajanların oluşturduğu kirleticiler ise toksisite değerlerinden dolayı toplu balık ölümleri gibi doğal ortamlarında yaşamakta olan canlılara olumsuz yönde etki ederler. Ortamın florasının ve faunasının değişmesine yol açmaktadırlar (Banat ve ark., 1996). Memeli hayvanlarda azo boyalarının indirgenmesi bağırsaktaki bazı bakteriler ve karaciğerdeki hepatik enzimler tarafından gerçekleştirilmektedir. İndirgenme sonucu ortaya çıkan aromatik yapıdaki moleküller canlıya toksik etkide bulunmakta ve bu durum olumsuz sonuçlar doğurmaktadır (Raffi ve ark., 1995).

#### **1.4. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması**

Boyar maddelerin sınıflandırılırken bazı farklılıklar gözlemlenmektedir. Sınıflandırmada çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri, kullanım yerleri gibi çeşitli özellikler temel olarak alınmaktadır.

##### **1.4.1. Boyar maddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması**

###### **1.4.1.1. Suda çözünen boyar maddeler**

Boyar madde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyar maddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözündürücü grup içermiyorsa, bu grubu boyar madde molekülüne sonradan eklemek suretiyle çözünürlüğü sağlanabilir. Ancak tercih edilen yöntem, boyar madde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilen boyar maddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre üçe ayrılır.

#### **1.4.1.1.1. Anyonik suda çözünen boyar maddeler**

Suda grup olarak en çok sülfonik (-SO-) kısmen de karboksilik (-C-) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler (-SONa ve -COONa). Renk anyonunun mezomerisinde ileri gelir. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma yönteminde göreceğimiz asit ve direkt boyar maddeler bu tipin örnekleridir.

#### **1.4.1.1.2. Katyonik suda çözünen boyar maddeler**

Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup (örneğin; -NH) asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya (COOH) gibi organik asitler kullanılır.

#### **1.4.1.1.3. Zwitter iyon karakterli boyar maddeler**

Bunların molekülünde hem asidik hem de bazik gruplar bulunur ve bir iç tuz oluştururlar. Boyama sırasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyar madde gibi davranış gösterirler.

#### **1.4.1.2. Suda çözünmeyen boyar maddeler**

Tekstil ve diğer alanlarda kullanılan suda çözünmeyen boyar maddeleri çeşitli gruplara ayırmak mümkündür.

##### **1.4.1.2.1. Substratta çözünen boyar maddeler**

Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtılarak, özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyar maddeleri bu sınıfa girer.

##### **1.4.1.2.2. Organik çözücüde çözünen boyar maddeler**

Bu sınıfta olan boyar maddeler her çeşit organik çözücülerde çözünürler. Solvent boyar maddeleri de denilen bu organik boyar maddeler lak halinde de uygulanabilir. Matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılır.

##### **1.4.1.2.3. Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler**

Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilir. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünemez hale getirilirler. Küpe ve kürt boyar maddeleri bu prensibe göre uygulanırlar.

#### **1.4.1.2.4. Polikondenzasyon boyar maddeleri**

Son yıllarda geliştirilen ve elyaf maddelerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondense olarak büyük moleküller oluşturan boyar maddelerdir. Bunlardan Inthion boyar maddeleri elyaf üzerinde sodyum sülfür ile polimer yapıda disülfürleri oluştururlar.

#### **1.4.1.2.5. Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler**

İki ayrı elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyar maddeler bu sınıfa girerler. Bunlar suda çözünmeyen primentlerdir. Azoik boyar maddeler ve ftalosiyanınler bu sınıfa girer.

#### **1.4.1.2.6. Pigmentler**

Hiçbir subsrata karşı afiniteleri olmayan boyar maddelerdir.

### **1.4.2. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma**

#### **1.4.2.1. Bazik boyar maddeler**

Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. N veya S 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 İnancı, 1990).

#### **1.4.2.2. Asit boyar maddeler**

$\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_3\text{H}^-$ ,  $\text{COOH}^-$  gibi oksokrom gruplarını içerirler. Bu boyar maddeler  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  gibi gruplarla tuz oluştururlar ve çözelti içinde negatif yükü verecek şekilde iyonlaşır (Rys and Zollinger, 1972).

#### **1.4.2.3. 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 İnancı, 1990).

#### **1.4.2.4. Dispers boyar maddeleri**

Amino ve hidroksil grupları içeren düşük moleköl ağırlıklı bileşiklerdir (Bozdoğan, 1984). Suda eser miktarda çözünebildiklerinden 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 İnancı, 1990).

#### **1.4.2.5. 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 moleköl yapısına sahiptirler. Moleköl ağırlıkları genellikle 69-221 g/mol' dür. Küçük partiköl özelliği life hızlı bir şekilde nüfuz etmelerini sağlar. Reaktif boyar maddeler suda kolay çözünürler. Selülozun -OH, poliamidin -NH<sub>2</sub>, protein esaslı liflerin -NH<sub>2</sub>, SH (merkaptan) grupları ile gerçek kovalent bağlar oluşturarak liflere bağlanırlar. Reaktif grup molekölün 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 İnancı, 1990).

Bu boyar madde çeşitleri ve uygulama tipleri göz önünde tutulacak olunursa, en çok kullanılan boyar maddeler azo-reaktif boyar maddelerdir. Çünkü %20-30' luk market payı vardır. Kullanılan bu boyar maddelerin %15' i yıkama gibi işlemler sonrasında çevreye karışmaktadır (Carliell et al., 1995; Phillips, 1996; Swamy, 1998).

Azo boyar maddeleri tekstil boyamasında yaygın olarak kullanılmakta olup renkleri, biyolojik olarak parçalanamamaları ve canlılar üzerinde genel olarak potansiyel toksisite teşkil etmeleri nedeni ile atık su arıtımında problem yaratmaktadırlar (Yoo et al., 2000). 10-50 mg/L gibi çok düşük derişimlerde bile azo boyalarının renk vermesi, estetik görünümü bozması ve suyun ışık geçirgenliğini azaltması gibi, alıcı ortamlarda çeşitli problemlere neden olmaktadır (Wong and Yu, 1999). Azo grubundaki boyar maddelerin bir kısmı anaerobik ortamda kendini oluşturan benzidin gibi insanlar üzerindeki toksik etkisi bilinen aromatik aminlere dönüşmektedir. Oluşan bu aromatik aminlerin arıtma tesislerindeki mikro organizmalar üzerindeki toksik etkilerinin olduğu



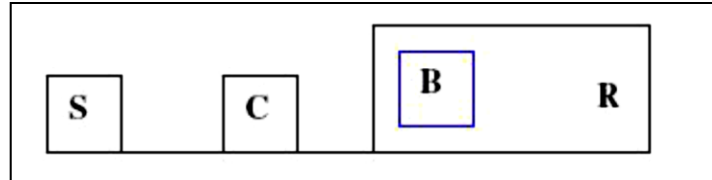
bilinmektedir (Chung and Stevens, 1993). Azo boyar maddesini bünyesinde bulunduran renkli atık suların arıtımı için fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır.

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 bilinmektedirler (Auguliano et al., 1990). Bu proste, toksik ve biyolojik parçalanmaya dayanıklı organik maddelerin zararsız formlara dönüşmesi yoluyla giderilmesi de sağlanmaktadır. Prosesin birçok organik kirleticinin (klorlu organikler, deterjanlar, pestisitler, boyalar, fenoller vb) gideriminde etkili olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, ileri oksidasyon yöntemleri bazı metallerin gideriminde (örn. siyanür) de denenmiş ve başarılı sonuçlar alınmıştır.

#### 1.4.2.5.1. Reaktif boyar maddelerin özellikleri

Bütün reaktif boyar maddelerde 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 boyar maddenin karakteristik yapısı şematik olarak şu şekilde gösterilebilir:



Şekil 1.1. Bir reaktif boyar maddenin karakteristik yapısı

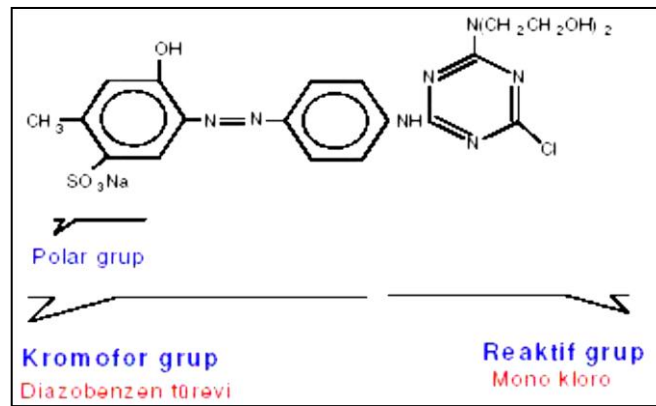
**S: Suda Çözülebilir Grup (Genellikle  $-\text{SO}_3\text{Na}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ ):** Selüloz ve protein elyafı boyayabilen reaktif boyar maddelerde 1-4 adet sülfonik asit grubu bulunur. Moleküle çözünürlük sağlayan bu özel gruplara poliamid elyafı boyayan reaktif dispersiyon maddelerde rastlanmaz.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

**C: Moleküle Renk Veren Grup:** Reaktif boyar maddenin molekülünde, renk verici grup olarak kimyasal sınıflandırmada gördüğümüz her sınıfa rastlamak mümkündür. Ancak genelleme yapmak gerektiğinde sarı, turuncu ve kırmızı boyar maddelerin 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 – NH-, -CO-, -SO<sub>2</sub>- gibi gruplardır. Bunların köprü görevi görmekten başka 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 boyar madde 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 boyar maddenin hidrolizi söz konusudur. Hidrolize uğramış boyar madde elyaf ile reaksiyona girmez. Elyaf-boyar madde bağlanma reaksiyonu ile su-boyar madde hidroliz reaksiyonu birbirleri ile yarışma halinde olduğundan şartlar bağlanma reaksiyonu yararına olacak şekilde hazırlanmalıdır. İkinci olarak reaktif boyar maddelerle boyamanın başarısı elyaf-boyar madde arasındaki kovalent bağın stabilitesine de bağlıdır. Bu bağın yıkama ve apre işlemlerinde hidrolize karşı dayanıklı olması önemlidir.



Şekil 1.2. Örnek reaktif boyar molekülü

#### 1.4.2.5.2. Reaktif boyar maddelerin sınıflandırılması

##### 1.4.2.5.2.1. Reaktif grubun kimyasal yapısına göre

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

- ✓ Diklortriazin
- ✓ Monoflortriazin
- ✓ Triklorprimidin
- ✓ Diflormonoklorprimidin
- ✓ Flormetilklorprimidin
- ✓ Diklorkinoksalin

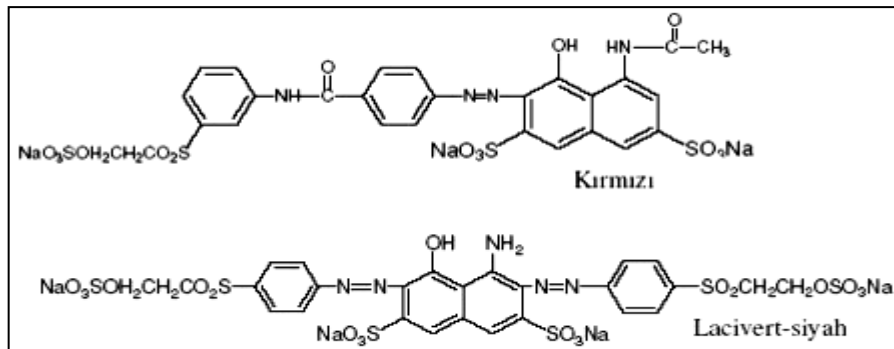
b) Nükleofilik adisyon mekanizması ile eter bağı oluşturanlar. Selülozik elyafın boyanmasında kullanılan bu gruba ait olan önemli boyar madde grubu  $\beta$ -Sülfatoetilsülfon (Vinilsülfon) boyar maddeleridir.

##### 1.4.2.5.2.2. Kromofor gruplarına göre

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

##### a) Azo grubuna sahip reaktif boyar maddeler

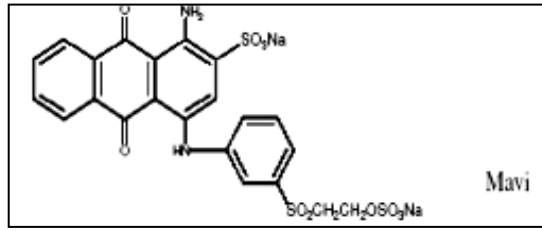
Kromofor yapılarında azo ( $-N=N-$ ) grubu bulunduran reaktif boyar maddeler olup çoğu reaktif boyar madde grupları bu sınıfa dahildir. Aşağıda azo grubuna ait farklı tiplerde reaktif boyar madde yapıları görülmektedir.



Şekil 1.3. Azo grubuna ait farklı tiplerde reaktif boyar madde yapıları

### b) Antrokinon grubuna sahip reaktif boyar maddeler

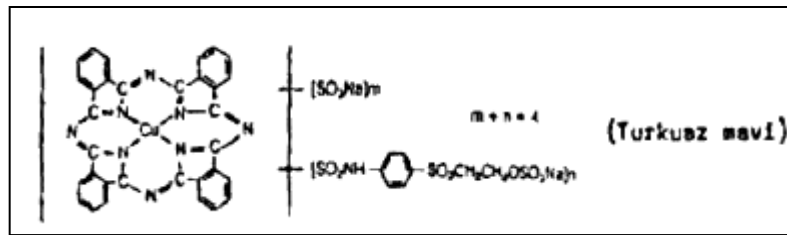
Kromofor yapılarında antrokinon grubu bulunduran reaktif boyar maddelerdir.



Şekil 1.4. Kromofor yapılarında antrokinon grubunu bulunduran reaktif boyar maddeler örneği

### c) Fitalosiyanin grubuna sahip reaktif boyar maddeler

Kromoforlarında fitalosiyanin grubu bulunduran reaktif boyar maddelerdir.

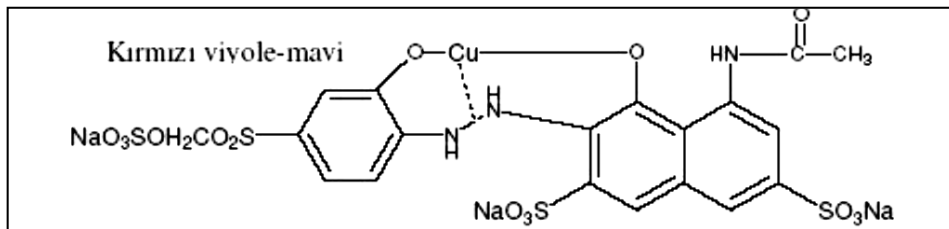


Şekil 1.5. Kromoforlarında fitalosiyanin grubu bulunduran reaktif boyar madde örneği

### d) Metal-kompleks azo grubuna sahip reaktif boyar maddeler

Kromofor yapılarında metal-kompleks azo grubu bulunduran reaktif boyar maddelerdir.

Metal kompleksi azo grubunun ışık enerjisine karşı dayanıklılığını artırmaktadır.



Şekil 1.6. Kromofor yapılarında metal-kompleks azo grubu bulunduran reaktif boyar madde örneği

#### 1.4.2.5.2.3. Reaktifliklerine göre

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

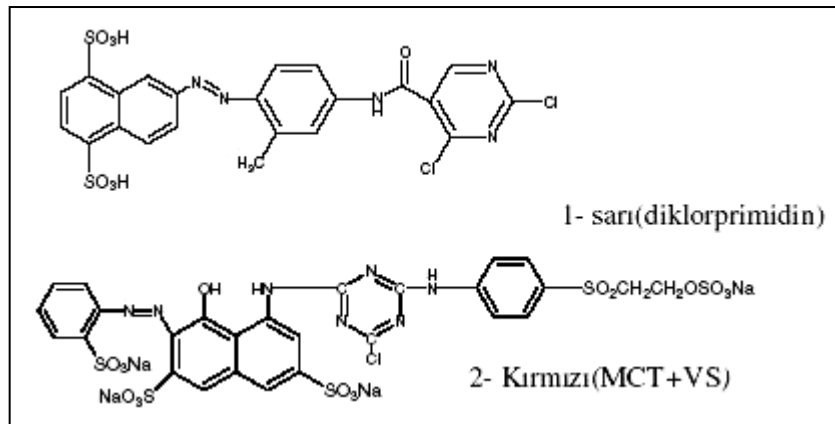
##### a) Soğukta boyayan reaktif boyar maddeler

Diflormonoklorprimidin, diklortriazin, monoflortriazin, diklorkinoksalin ve vinilsülfon boyar maddeleri bu gruba dahildir. Ancak vinilsülfon boyar maddelerini soğuk ve sıcak reaktif gruplar arasında geçiş grubu olarak kabul etmek daha doğru olacaktır.

##### b) Sıcakta boyayan reaktif boyar maddeler

Monoklortriazin, triklorprimidin ve florklormetilprimidin gibi reaktif boyar maddeler bu grubun önemli üyelerindendir.

Aşağıda monofonksiyonel (1) ve bifonksiyonel (2) reaktif boyar madde yapılarına ait birer örnek görülmektedir. Bifonksiyonel tip reaktif boyar maddeler iki tane reaktif grubuna sahiptirler.



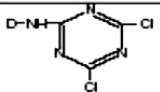
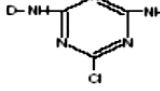
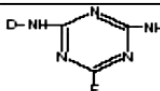
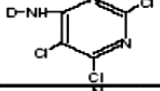
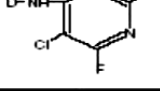
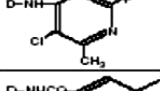
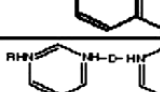
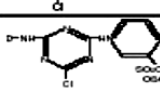
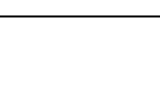
**Şekil 1.7.** Monofonksiyonel (1) ve bifonksiyonel (2) reaktif boyar madde yapılarına ait birer örnek

Reaktif boyar maddelerin boyama yöntem ve şartlarını reaktif grup belirler. Çünkü boyar maddenin reaksiyon yeteneğini bu grup tayin eder. Suda çözünürlük kazandıran gruplar ihtiva ettiklerinden suda çözünürlük ve substantif boyar maddelerde olduğu gibi boyamalar doğrudan doğruya bunların sudaki çözeltileriyle yapılır. Reaktif boyar maddeler selülozun -OH gruplarıyla, poliasidlerin -NH<sub>2</sub> grupları ve protein esaslı liflerdeki -NH<sub>2</sub> ve -SH gruplarıyla kovalent bağ oluşturacak şekilde reaksiyon verirler.

#### 1.4.2.5.3. Reaktif boyar maddenin reaktifliği

Reaktif boyar maddenin lif ile reaksiyona girme koşulları ve mekanizması, boyar maddedeki grupların reaktiflik derecesine bağlı olarak değişiklik gösterir. Boyar maddenin aplikasyon özelliği renk verici grup tarafından belirlenmektedir. Boyar maddenin reaktifliği, heterosiklik halkaya, substituent grubun özelliklerine, diğer substituentlerin özelliklerine bağlıdır. Boyar madde ile lif arasındaki kovalent bağ, bunlardaki halkaya bağlı bir substituentin elyaf makromolekülündeki fonksiyonel gruplar ile yer değiştirmesi sonucu oluşur. Bu gruplar (-OH, -NH<sub>2</sub>, -SH) gruplarıdır. Günümüzde piyasada bulunan önemli reaktif boyar madde grupları, piyasaya çıkış tarihleri, ticari isimleri, imalatçı firmalar ve kullanım sahaları Çizelge 1.3.' de görülmektedir:

**Çizelge 1.3.** Önemli reaktif boyar madde grupları (Anonim).

| Reaktif                        | Grup                                                                                | İmal Yılı | Ticari İsmi ve İmalatçı Firma                                                                               | Uygulama Alanı                |
|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| Vinilsülfon (VS)               | $D-SO_2CH_2CH_2OSO_3Na$<br>( $D-SO_2CH=CH_2$ )                                      | 1957      | Sumifix(Sumitomo)<br>Remazol (Hoechst)<br>Celmazol (Mitsui)<br>Diamira(Mitsubishi)                          | Çektirme, Emdirme ve Baskı    |
| Diklortriazin (DCT)            |  | 1956      | Procion MX (ICI)<br>Basilen M (BASF)<br>Mikacion (Kayaku)                                                   | Emdirme                       |
| Monoklortriazin (MCT)          |  | 1957      | Procion H (ICI)<br>Cibacron (ciba-G.)<br>DrimareneP(Sandoz)<br>Basilen E, P(BASF)<br>Kayacion P,A,E(Kayaku) | Çektirme, Emdirme ve Baskı    |
| Monoflortriazin (MFT)          |  | 1978      | Cibacron F(Ciba G.)<br>Levafix EN(Bayer)                                                                    | Emdirme                       |
| Triklorprimidin (TCP)          |  | 1960      | Cibacron T(Ciba-G)<br>DrimareneX(Sandoz)<br>DrimareneZ(Sandoz)                                              | Emdirme, Kontinü boyama,Baskı |
| Diflormonoklorprimidin (DFMCP) |  | 1970      | DrimareneK(sandoz)<br>DrimareneR(SAndoz)<br>LevafixE-A(Bayer)<br>LevafixP-A(Bayer)                          | Emdirme, Çektirme ve Baskı    |
| Flormetilklorprimidin (FMCP)   |  | 1980      | Levafix PN(Bayer)                                                                                           | Kontinü Boyama ve Baskı       |
| Diklorokinoksalin (DCQ)        |  | 1961      | Levafix E(Bayer)                                                                                            | Emdirme                       |
| Bifonksiyonel (MCT+MCT)        |  | 1968      | Procion HE(ICI)<br>Cibacron E(Ciba-G.)                                                                      | Çektirme                      |
| Bifonksiyonel (VS+MCT)         |  | 1980      | Sumifix Supra (Sumitomo)                                                                                    | Emdirme, Çektirme ve Baskı    |

Evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen ya da tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerinden, cadde otopark ve benzeri alanlardan yağışların yüzey veya yüzey altı akışması sonucunda gelen sular atık su olarak tanımlanır (Üçpınar, 2003).

Endüstriyel atık suları gıda, tekstil, kâğıt ve selüloz, kimya petrol, kömür madenleri, metal, sentetik kauçuk/plastik ve diğer işletmelerden çıkan sular olarak da düşünülebilir. Tekstil endüstrisi diğer endüstriyel sektörlere kıyasla deşarj hacmi ve çıkış suyu kompozisyonu göz önüne alındığında çevreyi en çok kirleten ve etkileyen endüstri olarak nitelendirilmektedir (Uzal ve ark., 2005; Şen ve Demirer, 2003).

Kentsel ve endüstriyel atık sularda atık su arıtma tesislerine gelen doğal ve sentetik maddeler çeşitli iyileştirme proseslerine maruz bırakılırlar. Bu uygulamalar çeşitli etkinliklerdir ve bazı durumlarda bu maddeler değişikliğe uğramadan yüzey sularına bırakılabilmektedir (Shore et al., 1993; Kaplin et al., 1997; Alcock et al., 1999). Bunun yanı sıra daha az aktif konjuge formlar atık su arıtma uygulaması esnasında ve çevrede dekonjuge olabilmekte, daha etkili ve kararlı bileşikler oluşturabilmektedir (Desbrow et al., 1998; Ternes et al., 1999; Belfroid et al., 1999). Bu bileşikler arıtma tesislerinde etkin bir şekilde uzaklaştırıldığı halde lağım atığı veya atık su uygulamasından sonra açığa çıkan çamurların tarımda kullanılmasıyla da yüzey sularına taşınabilmektedirler (Nichols et al., 1998). Potansiyel tehlike oluşturan bu maddeler sucul çevreye girerek doğal yaşamda ve besin zinciri yoluyla girdikleri insan vücudunda birtakım olumsuz fizyolojik etkilere sebep olarak insan vücudunda sağlıklı ortamların oluşmasına olanak sağlamaktadır (Larsson et al., 1999).

Özellikle tekstil, kozmetik, boya kâğıt, deri, gıda, plastik vs. gibi birçok endüstriyel atık suların neden olduğu organik (proteinler, karbonhidratlar, yağ, gres, sürfaktanlar, fenoller, pestisitler, klorlu bileşikler vb.), inorganik (krom, çinko, kurşun, nikel, bakır, arsenik, civa, antimon, kadmiyum vb.) ve çeşitli boyar madde kirlilikleri insan sağlığını ve çevresel dengeyi fazlaca tehdit etmektedir. Yaklaşık olarak 10.000 farklı ticari boyar madde ve pigment mevcut olup, dünya çapında 7x10<sup>5</sup> ton/yıl üzerinde boyar madde ve pigment üretilmektedir. Bu boyar maddelerin yaklaşık %10-15' nin atık sulara bırakıldığı tahmin edilmektedir (Papić et al., 2004). Son yıllarda Türkiye' de sanayinin hızla gelişmesine bağlı olarak tekstil endüstrisinde dev adımlar atılmaktadır. Tekstil

sektörü hayatımızın her alanında ihtiyacımız olan ürünleri bize sunarken, yine bizim isteklerimiz doğrultusunda çevre şartlarına dayanıklı ve uzun ömürlü ürünleri sunmaya çalışmaktadır. Tekstil ürünlerine çeşitli özellikler kazandırmak amacıyla yapılan işlemler neticesinde bazı organik ve inorganik kirlilik sebebi maddeler atık suya karışmaktadır. Gerek iplik gerekse kumaş gibi ürünlere renk kazandırmak için yapılan çalışmalar sonucunda meydana gelen kirlilik, tekstil atık suları içinde en büyük paya sahiptir. Bu ürünlere renk kazandırmak için geçmişte bitki köklerinden elde edilen boyar maddeler kullanılırken artık günümüzde daha ucuza daha fazla boyama kapasiteli kimyasal yapılı boyar maddeler kullanılmaktadır. Bu boyar maddelerin kimyasal yapıları değiştirilerek renklerinde solmaya ve diğer çevresel faktörlere dayanıklı (rekalsitrant yapılı) boyar maddeler elde edilmekte ve tekstil sektörü ürünlerinin renklendirilmesinde çoğunlukla bu vb. boyar maddeler kullanılmaktadır (Arslan, 2004).

Su arıtımı için yeni yöntemlerle ilgili araştırmalar, faz transferini içeren proseslerden, kirleticilerin kimyasal olarak zararsız hale getirilmesini kapsayan proseslere yönelmektedir. İleri oksidasyon teknolojileri, özellikle de Fotokatalitik bozunma, organik kirleticilerin zararsız hale getirilmesini sağlayan ümit verici bir yöntemdir.

## **1.5. Boyar Madde İçeren Tekstil Atık Sularının Arıtma Yöntemleri**

### **1.5.1. Kimyasal yöntemler**

Tekstil atıksularının kimyasal yöntemlerle arıtılması uzun yıllardan beri en çok rağbet gören yöntem olmuştur. Bunun en büyük nedeni şüphesiz atık su kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasalda veya uygulanan dozda yapılan değişikliklerle kolayca tolere edilebilir olmasıdır (Socha, 1991). Tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında en yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntemler oksidasyon yöntemleri, kimyasal çöktürme ve flokülasyon yöntemi ve Cucurbituril ile arıtmıdır.

#### **1.5.1.1. Oksidasyon**

Oksidasyon kimyasal yöntemler içinde en yaygın olarak kullanılan renk giderme yöntemidir. Bunun en büyük nedeni uygulanmasının basit oluşudur. Kimyasal oksidasyon sonucu boya molekülündeki aromatik halka kırılarak atık sudaki boyar madde giderilir.



#### **1.5.1.1.1. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fe (II) tuzları (Fenton ayıracı)**

Fenton ayıracı (Fe(II) tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit) biyolojik arıtmayı inhibe edici ya da toksik atık suların oksidasyonu için çok uygundur. Fenton ayıracı ile yapılan arıtım ön oksidasyon ve koagülasyon olmak üzere iki adımda gerçekleşir. Yapılan bir çalışmada Fenton ayıracıyla yapılan ön oksidasyon prosesinde renk giderim hızının KOİ giderim hızına göre daha yüksek olduğu ve renk ile KOİ gideriminin büyük bir kısmının ön oksidasyon basamağında gerçekleştiği gözlemlenmiştir (Kang and Chang, 1997).

Atık suların Fenton ayıracı ile arıtılmasında renk yok edildiği gibi adsorbe olabilir organohalidler de giderilebilmektedir. Ayrıca, metal-kompleks türündeki boyalardan kaynaklanan ağır metaller, demir oksitlerle birlikte nötralizasyon basamağında çöktürülebilmektedir. Fenton ayıracı ile arıtma bu açıdan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılan yöntemlere göre daha avantajlı konumdadır (Sewekow, 1993).

KOİ, renk ve toksisite giderimi gibi avantajları yanında prosesin bazı dezavantajları da mevcuttur: Proses flokleşme işlemini de içerdiği için atık sudaki kirleticiler çamura transfer olurlar ve çamur problemi ortaya çıkar (Robinson et al., 2001).

#### **1.5.1.1.2. Ozon**

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. 30 dakikalık bir zaman süresince ozonlanan azoik, dispers/sülfür ve reaktif boya içeren atıksılarda başarılı bir renk giderimi sağlanırken, Vat boyar maddesi içeren atık su için aynı başarıyı gösterememiş ve renk giderimi %50 ile sınırlı kalmıştır (Strickland and Perkins, 1995). Boya banyosu çıkış sularının ozonlandıktan sonra tekrar kullanılabilmesi tesis için kimyasal madde ve su tasarrufu sağlamakta, atık su arıtma tesisinin yükü azalmaktadır (Perkins et al., 1995). Yüksek kararsızlığına bağlı olarak oldukça iyi bir yükseltgen olan ozon aynı zamanda tekstil yaşı proseslerinden kaynaklanan atık sularda 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 ile %87 oranında düşürebildiği ve atık suyun biyolojik parçalanabilirliğini 11 ile 66 kez arttırabildiği vurgulanmıştır (Wu and 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. Yarı ömrünün kısa oluşu (tipik olarak 20 dakika) ozonlamanın en büyük dezavantajıdır. Alkali şartlarda ozonun bozunması hız kazandığı için atık suyun pH' ı dikkatle izlenmelidir. Ozonlama yönteminin diğer bir dezavantajı kısa yarı ömrüne bağlı olarak ozonlamanın sürekli olması gerekliliği ve yüksek maliyettir (Robinson et al., 2001).

#### **1.5.1.1.3. Fotokimyasal yöntem**

Bu yöntem boya moleküllerini, hidrojen peroksit varlığında UV radyasyonu ile CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O' a dönüştürür. Parçalanma yüksek konsantrasyonlardaki hidroksil radikallerinin oluşmasıyla meydana gelir. Yani, UV ışığı hidrojen peroksiti aktive ederek iki hidroksil radikale parçalanmasını sağlar.



Böylece organik maddenin kimyasal oksidasyonu gerçekleşir. Fotokimyasal yöntemlerde UV radyasyonu genellikle civa ark lambalarıyla sağlanmaktadır. (Unkroth et al., 1997) tarafından yapılan bir çalışmada civa lambalarının kullanılmasına alternatif olarak lazer destekli fotokimyasal arıtım önerilmiştir. Ancak yapılan çalışma sonucunda yöntemin enerji verimliliği açısından iyi sonuçlar vermediği görülmüş, yeni ve daha etkili bir radyasyon kaynağının geliştirilmesi gerekliliği vurgulanmıştır. Boyar maddenin giderim hızı, UV radyasyonunun şiddetine, pH' a, boyar maddenin yapısına

ve boya banyosunun kompozisyonuna bağlıdır (Robinson et al., 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 söz konusudur (Slokar and Marechal, 1998). Boya içeren atık suların fotokimyasal yöntemlerle arıtılmasının en önemli avantajı atık çamur oluşmaması ve kötü kokulara neden olan organiklerin önemli derecede azaltılmasıdır.

#### **1.5.1.1.4. Sodyum hipoklorit (NaOCl)**

Renkli atık suların kimyasal oksidasyonu klorlu bileşiklerle de mümkündür. Bu metotta,  $Cl^+$  ile boya molekülünün amino grubuna etki eder ve azo bağının kırılmasını sağlar. Klor konsantrasyonundaki artışla birlikte renk giderimi de artar. Sodyum hipoklorit ile renk giderimi asit ve direkt boyalar için tatmin edici sonuçlar vermektedir. Reaktif boyaların arıtımı için ise daha uzun zamana ihtiyaç vardır. Metalkompleks boya çözeltileri arıtmadan sonra kısmen renkli kalırken dispers boya çözeltilerinde NaOCl ile renk giderimi gerçekleşmez (Slokar and Marechal, 1998). Son yıllarda alıcı ortamlardaki olumsuz etkilerinden dolayı boyar madde giderimi için klor kullanımı azalmıştır.

#### **1.5.1.1.5. Elektrokimyasal yöntem**

Bu yöntem 1990' ların ortalarında geliştirilen yeni bir yöntemdir. Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük, elektrod ile iletken sıvı içindeki reaktif türler arasındaki ara yüzeyde transfer olur. Elektrokimyasal bir reaktör bir anot, bir katot, bir iletken elektrolit ve güç kaynağından oluşmaktadır. Katotta yük reaksiyona giren türlere geçerek oksidasyon durumunda azalmaya neden olur. Anotta ise yük reaktif türlerden elektroda geçerek oksidasyon durumunu arttırır. Oksidasyon durumundaki değişimler türlerin kimyasal özelliklerinin ve formlarının değişmesine yol açar.

Boya gideriminde etkili bir şekilde kullanılabilirliği açısından yöntem bazı önemli avantajlara sahiptir. Kimyasal madde tüketimi çok azdır veya yoktur ve çamur oluşumu söz konusu değildir. Oldukça etkili ve ekonomik bir boya giderimi sağlar, renk gideriminde ve dirençli kirleticilerin parçalanmasında yüksek verim gösterir. Organik bileşiklerin elektrokimyasal yöntemlerle arıtımında söz konusu bileşikler anot üzerinde su ve karbondioksit okside olmaktadır. Önceleri anot olarak grafit sıklıkla

kullanılmakta idi ancak son yıllarda yapılan çalışmalar elektrokoksiasyon için ince tabaka halinde soy metallerle (Platin, rutenyum, ...) kaplanmış titanyum elektrodlarının kullanımı üzerinde yoğunlaşmıştır. Tekstil boyar maddesi içeren atık sularının elektrokimyasal olarak arıtıldığı bir çalışmada titanyum/platin anodu kullanılmış ve 18 dakikalık bir aktif arıtım süresinden sonra KOİ, BOİ ve renkteki azalmanın %80' leri aştığı belirlenmiştir (Vlyssides et al., 2000). (Pelegriini et al., 1999) tarafından yapılan diğer bir çalışmada fotokimyasal yöntemin ardından uygulanan elektrokimyasal yöntemin verimi belirgin olarak arttırdığı belirlenmiştir. Bu kombine prosesin kullanılmasıyla 120 dakikalık bir reaksiyon süresinde C.I. Reaktif Blue 19 boyar maddesinin rengi tamamen giderilmiş ve %50 oranında mineralizasyon sağlanmışır. Yöntemin en büyük dezavantajı tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığıdır. (Naumczyk et al., 1996) tarafından yapılan çalışmada tekstil atık sularının elektrokimyasal arıtımı sürecinde oluşan kloroorganik bileşik miktarlarının oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. Yüksek akım hızlarının renk gideriminde doğrudan bir azalmaya neden olması diğer bir dezavantajdır. Kullanılan elektrik maliyeti diğer yöntemlerdeki kimyasal madde giderleriyle kıyaslanabilir niteliktedir.

#### **1.5.1.2. Kimyasal floklaştırma ve çöktürme yöntemi**

Bu yöntemde floklaşma ve çökelme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır. Atık suya katılan kimyasal maddeler yardımıyla meydana gelen floklaşma ile çözünmüş maddeler ve kolloidler giderilirler. En çok kullanılan kimyasallar arasında,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $FeSO_4$  ve kireç sayılabilir. (Tünay ve ark., 1996) tarafından yapılan çalışmada asit boya içeren bir atık suda kimyasal çöktürme, kimyasal oksiasyon ve adsorpsiyon yöntemleri denenmiş ve yöntemler renk giderim verimlilikleri açısından incelenmiştir. Kimyasal ktrme deneylerinde makul kimyasal dozlarıyla orta dereceden yüksek dereceye kadar renk giderimi sağlandığı ve kullanılan kimyasallar içinde alumin nispeten daha etkili olduğu grlmştir. Kimyasal ktrme yönteminde inşaat masraflarından ziyade işletme masrafları önem taşımaktadır. Özellikle floklaşma maddeleri ve meydana gelen çamurun bertaraf edilmesi, giderlerin önemli bir kısmını teşkil etmektedir.

#### **1.5.1.3. Cucurbituril ile arıtım**

Cucurbituril glikoluril ve formaldehitten oluşan bir polimerdir. şeklinin, Cucurbitaceae bitki sınıfının bir yesi olan balkabağına benzemesinden dolayı bu şekilde

isimlendirilmiştir. İsimdeki uril, bu bileşiğin üre monomerini de içerdiğini ifade etmektedir. Yapılan çalışmalar bileşiğin çeşitli tipteki tekstil boyaları için oldukça iyi bir sorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Cucurbiturilin aromatik bileşiklerle kompleks oluşturduğu bilinmektedir ve reaktif boyaların adsorbsiyonu için bu mekanizmanın geçerli olabileceği düşünülmektedir. Diğer bir yaklaşım ise giderim mekanizmasının hidrofobik etkileşimlere veya çözünemez cucurbituril-boya-kasyon agregatlarının oluşumuna dayandığı doğrultusundadır (Robinson et al., 2001). Böylece adsorbanın fiziksel kuvvetlerle yıkanması ve cucurbiturilin kasyonların varlığıyla bozunması engellenebilir. Son yıllarda yapılan çalışmalar kimyasal mekanizmaların anlaşılması üzerinde yoğunlaşmakta ve proses üzerine pH' ın, sıcaklığın ve hidrolizin etkileri araştırılmaktadır (Karcher et al., 1999). Çoğu kimyasal yöntem gibi bu yöntemde de en büyük dezavantaj maliyettir.

## **1.5.2. Fiziksel yöntemler**

### **1.5.2.1. Adsorpsiyon**

Adsorpsiyon teknikleri konvansiyonel metodlar için fazla kararlı olan kirleticilerin giderimindeki verimlilikten dolayı son yıllarda ilgi görmektedir.

Adsorpsiyon ekonomik açıdan makul bir yöntemdir ve yüksek kalitede ürün oluşumu sağlar. Adsorpsiyon prosesi, boya/sorbent etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fiziko-kimyasal faktörün etkisi altındadır.

Adsorbsiyonla renk gideriminde en çok kullanılan yöntem aktif karbon yöntemidir. Aktif karbonla renk giderimi özellikle katyonik, mordant ve asit boyalar için etkiliyken, dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyalar için daha az bir renk giderimi söz konusudur. Metodun performansı kullanılan karbonun tipine ve atık suyun karakteristiğine bağlıdır. Rejenerasyon ve tekrar kullanım performansta azalmaya neden olurken bu dezavantaj aşırı miktarda aktif karbon kullanılmasıyla giderilebilir. Ancak aktif karbon pahalı bir malzemedir.

Adsorban olarak kullanılabilen diğer bir malzeme bataklık kömürüdür. Bataklık kömürü, boya içeren atık sulardaki polar organik bileşikleri ve geçiş metallerini adsorplayabilmektedir. Adsorban olarak bataklık kömürünün kullanımı özellikle bol

bulunduğu İrlanda ve İngiltere gibi ülkelerde söz konusudur. Bataklık kömürü aktif karbona göre daha ucuzdur ancak aktif karbonun toz haldeki yapısından kaynaklanan geniş yüzey alanı daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir. Ağaç kırıntıları, uçucu kül-kömür karışımı, silika jeller, doğal killler, mısır koçanı gibi malzemeler de, boya gideriminde adsorban olarak kullanılabilir. Bunların ucuz ve elde edilebilir oluşu boyar madde giderimindeki kullanımını ekonomik açıdan cazip kılmaktadır (Robinson et al., 2001).

#### **1.5.2.2. Membran filtrasyonu**

Bu yöntemle boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi atık sudan ayrılması mümkün olmaktadır. Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır. Ters osmoz membranları çoğu iyonik türler için %90' nın üzerinde verim gösterir ve yüksek kalitede bir permeat eldesi sağlar. Boya banyoları çıkış sularındaki boyalar ve yardımcı kimyasallar tek bir basamakta giderilmiş olur. Ancak yüksek ozmotik basınç farklılığı ters osmoz uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Nanofiltrasyon membranları negatif yüzeysel yüklerinden dolayı iyon seçicidirler. Yani, çok valanslı anyonlar tek valanslı anyonlara göre daha sıkı tutulurlar. Membranların bu karakteristiğine bağlı olarak boyalı atık sularda bulunan bir kısım yardımcı kimyasal membrandan geçebilmektedir (Machenbach, 1998). Yapılan çalışmalar, membran filtrasyonu ile çıkış suyunda düşük konsantrasyonda boyar madde içeren tekstil endüstrilerinde suyun tesise geri kazandırılmasının mümkün olduğunu göstermektedir (Rozzi et al., 1999). Ancak yöntem, suyun yeniden kullanımı açısından önemli bir parametre olan çözünmüş katı madde içeriğini düşürmez. Membran teknolojileri, ayırmadan sonra kalan konsantre atığın bertaraf problemlerine neden olması, sermaye giderlerinin yüksek olması, membranın tıkanma olasılığı ve yenilenme gerekliliği gibi dezavantajlara da sahiptir (Robinson et al., 2001).

#### **1.5.2.3. İyon değişimi**

Boya içeren atık suların arıtılmasında iyon değiştiricilerin kullanılması henüz yeterince yaygın değildir. Bunun ana nedeni, iyon değiştiricilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boya sınıfının kısıtlı olduğu düşüncesidir. Yöntemde, atık su, mevcut değişim bölgeleri doygunluğa erişene kadar iyon değiştirici reçineler üzerinden geçer. Bu şekilde, boyar madde içeren atık sulardaki hem katyonik hem de anyonik boyar maddeler

uzaklaştırılabilir. Yöntemin avantajları, rejenerasyonla adsorban kaybının bulunmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünabilir boyaların etkin şekilde giderilebilmesidir. En büyük dezavantaj ise kuşkusuz yöntemin maliyetidir. Organik çözücüler oldukça pahalıdır. Ayrıca iyon değişimi metodu dispers boyalar için pek etkili değildir (Robinson et al., 2001).

### **1.5.3. Biyolojik yöntemler**

Biyolojik arıtım, endüstriyel proseslerden alıcı sistemlere transfer olan organikler için en önemli giderim prosesidir. Tekstil endüstrisi atık suları için önerilen fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yüksek maliyet gerektirmeleri ve her boya için kullanılamıyor olmaları, uygulanmalarının sınırlı olmasına neden olmuştur.

Son zamanlarda yapılan çalışmalar birçok boya türünü atık sudan giderebilme yeteneğine sahip yaygın mikroorganizma türlerinin mevcudiyetini vurgulamış ve biyoteknolojik metotları ön plana çıkarmıştır. Yani, teorik olarak biyolojik arıtma sistemleri kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemlerine göre daha az çamur üretmesi, maliyetinin daha düşük olması veya alıcı ortamlar için zararlı yan ürünlerin oluşmaması gibi özelliklerinden dolayı tekstil endüstrisi atık sularının arıtımı için ideal çözüm olarak kabul edilmektedir.

#### **1.5.3.1. Aerobik yöntem**

Tekstil endüstrisi atık suları, pH değişimlerine duyarlılığı yüksek olan konvansiyonel biyolojik arıtma tesislerinde önemli zorluklara sebep olmaktadır. Endüstriyel atık suların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemleri için tekstil endüstrisindeki birçok boya bileşiği ya biyolojik olarak çok zor indirgenebilmekte ya da inert kalmaktadır. Suda iyi çözünen bazik, direkt ve bazı azo boya atıklarının olması durumunda mikroorganizmalar bu tür bileşikler biyolojik olarak indirgeyememekle birlikte boyanın bir kısmını adsorbe ederek atık suyun rengini almakta ve renk giderimi sağlanabilmektedir. Azo boyar maddeler gibi sentetik boyaların aerobik şartlar altında mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli olmasının nedeni boya malzemelerinin, kimyasal ve ışık kaynaklı oksidatif etkiler sonucu renklerinin solmamasını sağlayacak şekilde sentezlenmeleridir. Boyar maddelerin aerobik biyodegradasyonunu zorlaştıran diğer bir faktör ise moleküler ağırlıklarının yüksek olması nedeniyle biyolojik hücre zarından geçişlerinin zor olmasıdır (Willmott

et al., 1998). Azo, diazo ve reaktif boyar madde içeren bir tekstil atık suyu renginin mikrobiyal proseslerle giderilmesinin araştırıldığı bir çalışmada aerobik kolonlardan izole edilmiş saf bakteri kültürlerinin renk giderimini gerçekleştiremediği belirlenmiştir (Nigam et al., 1996). (O'Neill et al., 2000) atık sudaki azo boyar maddeler gibi reaktif boyaların ortalama %10' unun aerobik biyokütleyle adsorbe olduğunu, geri kalanının ise aktif çamur tesisinden herhangi bir değişime uğramadan geçtiğini belirtmişler ve azo boyar madde içeren tekstil atık sularının renginin giderilmesinde aerobik arıtmanın yetersizliğini vurgulamışlardır.

Ancak bazı boyar maddelerin aerobik olarak parçalanabileceği doğrultusunda çalışmalar da mevcuttur (Coughlin et al., 1997). Odunsu bitkilerde bulunan, yapısal polimer lignini parçalayabilen ve ksenobiyotik maddelerin parçalanması amaçlı çalışmalarda en yaygın olarak kullanılan beyaz çürükçül küf *Phanerochaete chrysosporium*'un, lignin peroksidaz, manganaze bağlı peroksidaz gibi enzimleri kullanarak boyar maddeleri parçalayabildiği bilinmektedir (Robinson et al., 2001; Palma et al., 1999). Ancak beyaz küflerin, ligninolitik enzimlerin düşük pH değerlerinde (pH=4.5-5) aktif olması ve atık sularda bulunma ihtimali düşük olan tiamin ile veratril alkol maddelerine ihtiyaç duyması gibi dezavantajları vardır (Kapdan ve Kargı, 2000).

### 1.5.3.2. Anaerobik yöntem

Anaerobik arıtımın ilk basamağında asidojenik bakteriler karbonhidratlar, yağlar veya proteinler gibi organikleri düşük moleküler ağırlıklı ara ürünlere dönüştürürler. Bu fermentasyon ürünleri daha sonra asetojenik bakteri tarafından kullanılır ve asetat, karbon dioksit ve moleküler hidrojen açığa çıkar. Son olarak metanojenik bakteriler asetat ve karbondioksiti metana indirgerler. Metan ve karbondioksit içeren biyogaz, anaerobik parçalanma testlerinde parçalanmanın seviyesini belirleme amacıyla kullanılabilir.

Boyar maddelerle yapılan anaerobik parçalanma çalışmaları, özellikle aerobik ortamda parçalanamayan suda çözünabilir reaktif azo boyar maddeler üzerinde yoğunlaşmıştır. Çift bağlı azot halkasına bağlı bu boyaların aerobik proseslerle arıtılabilirliğinin mümkün olmaması anaerobik arıtmanın ön arıtma olarak kullanılmasını gerektirmektedir. Anaerobik olarak renk gideriminin gerçekleşebilmesi için ilave karbon kaynağına ihtiyaç vardır. İlave karbon metan ve karbondioksit dönüştürülmekte



ve elektronlar açığa çıkmaktadır. Bu elektronlar elektron taşıma zincirinden son elektron alıcısına yani azo-reaktif boyaya taşınmakta ve boyayla reaksiyona girerek azo bağını indirgemektedir. Böylece anaerobik parçalanma sonucunda azo boyar maddelerdeki renkten sorumlu azo bağı kırılmakta ve renk giderimi sağlanmaktadır. Bu olay oksijen tarafından inhibe edilmektedir. Bu nedenle boya atıklarını renksizleştirmek için ilk adım azo köprüsünün indirgenerek parçalandığı anaerobik koşullar altında arıtım olmalıdır (Robinson et al., 2001).

Yapılan bir çalışmada ilave karbon kaynağı olarak kullanılan optimum miktardaki tapioca nişastasının prosesin renk giderme kapasitesini arttırdığı vurgulanmıştır (Chinwetkitvanich et al., 2000).

(Sponza et al., 2000) tarafından yapılan bir çalışmada Reaktif Black 5 ve Synozol Red boyaalarının anaerobik arıtma ile renksizleştirebildikleri, kullanılan mikroorganizma kültürüne ve boya derişimine bağı olarak %23 ile %78 arasında değışen KOİ giderme verimlerinin elde edilebileceğı belirlenmiştir. Rengin tamamının giderilmesi azo boyar maddelerin renk veren -N=N- yapısının anaerobik kültür tarafından parçalanması ile mümkün olmuştur. KOİ' nin tamamen giderilememesi, meydana gelen ara ürünlerin anaerobik kültür tarafından parçalanamamasındandır. Azo bağıının kırılmasıyla, anaerobik olarak parçalanamayan aromatik aminler de oluşabilmektedir. Boyar maddeler normalde sitotoksik, mutajenik veya kanserojenik değılken, anaerobik parçalanma sonucu oluşan aminler bu özellikleri gösterebilmektedir. Bu nedenle anaerobik sistemler aerobik arıtmadan önce yer alan bir ön arıtım yöntemi olarak önerilmektedirler. Çünkü aromatik aminler, aromatik bileşiğın halkasının açılması ve hidroksilasyonla aerobik ortamda mineralize olabilmektedirler. Böylece boyar madde içeren atık suların kombine anaerobik-aerobik proseslerle arıtılması sonucu ilk basamakta etkili bir renk giderimi sağlanmakta ve anaerobik ortamda dirençli olan aromatik aminler aerobik basamakta giderilebilmektedir (O'Neill et al., 2000).

### **1.5.3.3. Biyosorpsiyon**

Kimyasal maddelerin mikrobiyal kütle tarafından adsorpsiyonu veya kütlerde birikimi biyosorpsiyon olarak ifade edilmektedir. Ölü bakteriler, maya ve mantarlar boyar madde içeren atık suların renginin giderilmesinde kullanılabilmektedir. Tekstil boyaalarının kimyası geniş bir yelpazede değışiklik gösterdiği için mikroorganizmalarla

olan etkileşimler boyanın kimyasına ve mikrobiyal kütlenin spesifik kimyasına dayanmaktadır. Bu nedenle kullanılan mikroorganizmanın cinsine ve boyaya bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri söz konusudur. Boyar madde içeren atık su çok toksik olduğunda biyosorpsiyon avantajlı olmaktadır (Robinson et al., 2001).

### 1.6. İleri Oksidasyon Prosesleri

İleri oksidasyon proseslerinde hidroksil radikallerinin organik madde oksidasyonundan sorumlu başlıca reaktif ara ürünler olduğu düşünülmektedir. Hidroksil radikalleri ( $\text{OH}^\bullet$ ), suda bulunan birçok organik ve inorganik kimyasal madde ile seçici olmaksızın hızlı bir şekilde reaksiyona girerler. Bu nedenle, doğal sularda diğer proseslerle bozunmaya dayanıklı olan sentetik ve doğal organik bileşikler için kuvvetli oksidandırılar (Cooper et al., 1983).

Doğal sulardaki  $\text{OH}^\bullet$  konsantrasyonları güneş ışınlarındaki ısı değişimlere olduğu kadar suyun bileşimine de bağlıdır. Nitrat fotolizi, deniz suyunda önemli bir radikal kaynağıdır. Hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) göllerin, nehirlerin, deniz suyunun ve atmosferdeki su damlalarının bileşenidir ve bir diğer önemli  $\text{OH}^\bullet$  kaynağıdır. Hidrojen peroksit suda bulunan organik bileşenlerden fotokimyasal olarak meydana gelmektedir. Suda bulunan doğal hümkik maddeler oksijeni süperoksit anyonu ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) vermek üzere fotokimyasal olarak indirgeyebilmekte ve daha sonra bu radikaller de  $\text{H}_2\text{O}_2$  oluşumuna neden olmaktadır (Zepp et al., 1987). Hidrojen peroksitin doğrudan fotolizi  $\text{OH}^\bullet$  oluşturmaktadır, fakat  $\text{H}_2\text{O}_2$  güneş radyasyonunu zayıf olarak absorbladığı için bu prosesle  $\text{OH}^\bullet$  oluşumu nispeten yavaştır.



Hidroksil radikalleri, oksidasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmede daha az seçicidirler ve hız sabitleri ozon,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ya da UV radyasyonu ile karşılaştırıldığında daha büyüktür. Bu prosesler çoğunlukla "ileri oksidasyon prosesleri" ya da  $\text{OH}^\bullet$  oluşumu için UV radyasyonu kullanıldığı zaman "UV/Oksidasyon Teknolojileri" olarak bilinmektedir (Topudurti et al., 1992). İleri oksidasyon proseslerinin etkinliği; başlangıç oksidan dozajı, pH gibi bazı fizikokimyasal parametrelere ve temas süresi, ışınlama şartlarına (örn. ışınlama dozu) bağlıdır. Yöntemin başlıca avantajları ise, kirleticilerin yüksek hızlarda oksidasyonu ve su kalite değişkenlerine karşı esnek oluşudur. Dezavantajları ise, yüksek işletme maliyeti, reaktif kimyasal maddelerin ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , ozon)

kullanılmasından dolayı özel emniyet gereksinimi ve yüksek enerji kaynağı kullanılmasıdır (Kochany et al., 1992).

Günümüzde kullanılmakta olan ileri oksidasyon teknolojileri arasında; hidrojen peroksit ve ozon gibi oksitleyici maddelerin, titanyum dioksit gibi yarı iletkenlerin UV ışığı ile birlikte kullanıldığı UV/oksidasyon teknolojileri ve demir tuzları ile hidrojen peroksitin birlikte kullanıldığı Fenton prosesi yer almaktadır.

#### **1.6.1. UV/oksidasyon prosesi**

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 (Sun et al., 1993). Reaksiyonun gerçekleştiği ortama göre de homojen proseler (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/O<sub>3</sub>) ve heterojen proseler (yarı iletken partiküllerin fotolizi) olarak adlandırılmaktadır. OH<sup>•</sup>, Fenton reaksiyonu olarak bilinen reaksiyonla da meydana gelmektedir. Fenton prosesinde OH<sup>•</sup>, hidrojen peroksitin Fe<sup>+2</sup> ve Fe<sup>+3</sup> tuzlarıyla reaksiyona girmesi ile meydana gelmektedir (Rajenshwar, 1996).

##### **1.6.1.1. Homojen proseler**

###### **1.6.1.1.1. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi**

Hidrojen peroksit kuvvetli bir kimyasal oksidandır. UV ışığı, oksidan bir molekülü parçaladığı zaman meydana gelen serbest radikaller daha enerjik oksidanlardır. Hidrojen peroksit UV ışınlaması altında fotokimyasal olarak kararsızdır. UV ışığı ile hidrojen peroksitin ısınlanması çok sayıda kimyasal madde ile reaksiyona girdiği bilinen OH<sup>•</sup> oluşturmaktadır (Draper et al., 1984). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tarafından UV radyasyonunun maksimum absorpsiyonu yaklaşık 220 nm’ de meydana gelmektedir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>’ in UV ışığıyla fotolizi ile OH<sup>•</sup> oluşumu aşağıdaki denklemlerle verilmektedir.



###### **1.6.1.1.2. UV/O<sub>3</sub> prosesi**

Ozonun suda UV ışığıyla fotolizi, OH<sup>•</sup> oluşturmak üzere UV radyasyonu ya da ozonla reaksiyona giren H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oluşturmaktadır (Topudurti et al., 1992). Bu reaksiyon aşağıda gösterildiği şekilde gerçekleşmektedir.

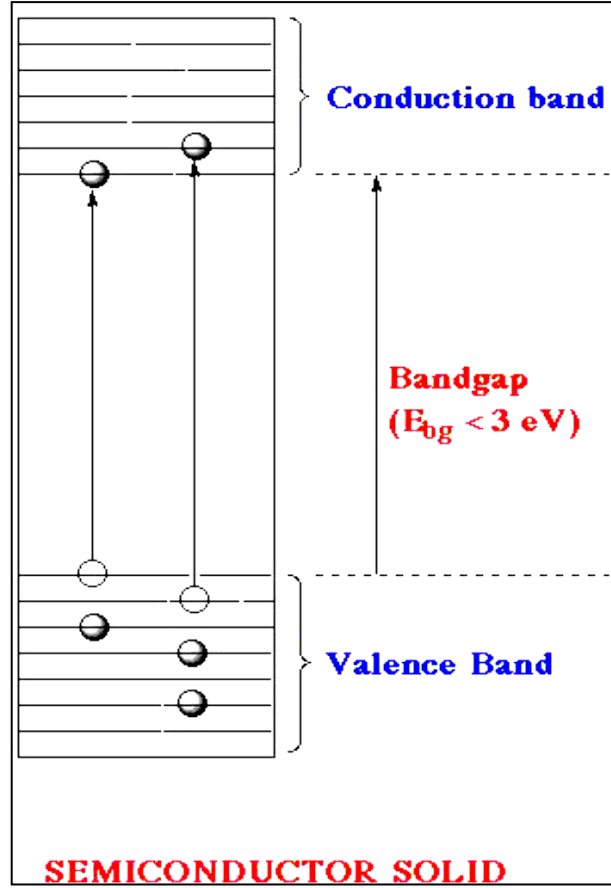


ya da



#### 1.6.1.2. Heterojen prosesler (Yarı iletken 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 çözücüde süspanse halde bulunan yarı iletken partiküllerden meydana gelmektedir. Hidroksil radikalleri fotokatalitik bir sistemde başlıca oksidanlardır (Pelizzetti et al., 1990; Bahnemann et al., 1991). Birçok metal oksidin yarı iletken olduğu bilinmektedir. Şimdiye kadar fotokatalitik bozunma prosesi için  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_4\text{NbO}_{17}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{SiC}$  ve  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  gibi çok sayıda madde; alifatik aromatikler, boyalar, pestisitler ve herbisitler gibi çok sayıdaki organik kirleticinin bozunmasında fotokatalizör olarak kullanılmıştır (Malati et al., 1995; Ha et al., 1996). Bunlar içerisinde fotokatalitik prosese en uygun ve aktif yarı iletkenin ise,  $\text{TiO}_2$  olduğu belirlenmiştir.  $\text{TiO}_2$ , geniş pH aralığında yüksek fotokimyasal kararlılığa sahiptir. Bunun yanı sıra, diğer maddelerin aksine korozyona da neden olmamaktadır.  $\text{TiO}_2$ ' nin fotokatalitik aktivitesi ise, hammaddeye ve  $\text{TiO}_2$ ' i hazırlamak için kullanılan metoda bağlıdır (Crittenden et al., 1997). 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 (CB) 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.



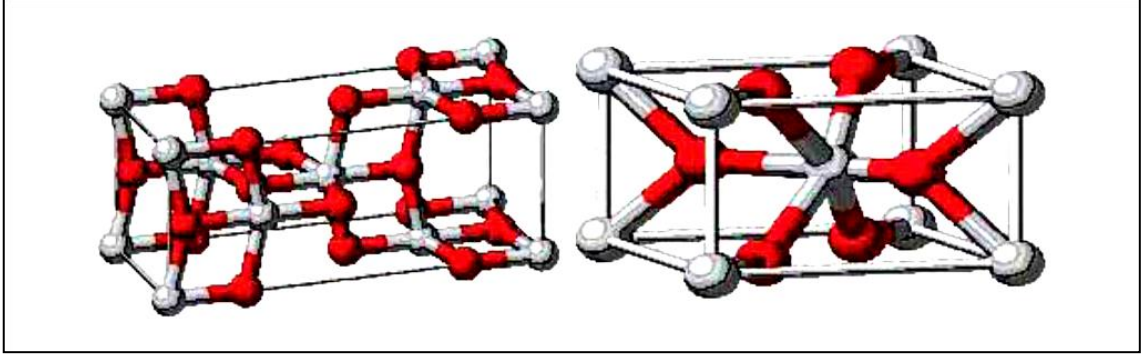
Şekil 1.8. Bir yarı iletken katı (Anonim).



Fotokatalitik reaksiyonlar yarı iletkenlerin yüzeylerinde gerçekleşir. Fotokataliz temel olarak birbirinden bağımsız 5 basamakta gerçekleşir.

- Elektronların sıvı fazdan katalizör yüzeyine hareketi
- Reaktantların katalizör yüzeyine adsorpsiyonu
- Adsorplanmış yüzeyde fotokatalitik reaksiyon
- Ara ürünlerin desorpsiyonu
- Ürünlerin yüzeyden ayrılması

Yapılan araştırmalar fotokatalitik aktivite ve kararlılık yönünden  $\text{TiO}_2$ 'nin diğer metaloksitlerden daha kullanışlı olduğunu göstermiştir.  $\text{TiO}_2$  genel olarak 3 değişik kristal yapısına sahiptir. Bu yapılar içinde anataz yapının aktivitesi diğerlerine oranla çok daha yüksektir. Anataz  $\text{TiO}_2$ 'nin üç mineral formundan birisidir. Rutil ve brokit diğer iki türdür. Anataz' da rutil gibi tetragonal kristal yapısına sahiptir. Fakat her iki mineralin de kristalde simetri açıları aynı olmasına karşın ara yüzey açıları arasında bir ilişki yoktur.



**Şekil 1.9.** Anataz ve rutil tetragonal kristal kafes yapıları (Bilim ve Teknoloji).

UV ışınlaması altında yarı iletkende meydana gelen elektron ve elektron boşluğu yüzeye doğru hareket etmektedir.  $\text{OH}^-$  iyonları ve  $\text{H}_2\text{O}$  molekülleri,  $\text{TiO}_2$  yüzeyine en çok adsorblanan maddelerdir. Hem asidik hem de bazik koşullarda yüzeydeki  $\text{OH}^-$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  gruplarının  $\text{TiO}_2$ ' in valans bant boşlukları ile  $\text{OH}^\bullet$  oluşturmak üzere oksidasyonu mümkündür (Turchi et al., 1990).

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

a) Valans bantı boşluklarının adsorblanan  $\text{H}_2\text{O}$  ya da yüzey  $\text{OH}^-$  grupları ile reaksiyonu yoluyla;



b)  $\text{O}_2^{\bullet-}$  ' den,  $\text{H}_2\text{O}_2$  oluşumu yoluyla;

Yüzeye adsorplanmış olan oksijen iletim bantı elektronlarıyla süperoksit iyonu ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) vermek üzere reaksiyona girer. Asidik koşullarda  $\text{O}_2^{\bullet-}$  ile  $\text{H}^+$  reaksiyonundan perhidroksil radikali ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) oluşabilir. Perhidroksil radikali daha sonra hidrojen peroksit oluşturur.



$\text{H}_2\text{O}_2$ ' in herhangi bir reaksiyonla parçalanması  $\text{OH}^\bullet$  meydana getirmektedir.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesini azaltan ve  $\text{OH}^\bullet$  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.



Uyarılmış partiküller üzerinde ya da yakınında uygun alıcıların olmaması durumunda elektron-boşluk çiftleri birleşmektedir. Bu olay enerji bantları arasında ya da yüzeyde meydana gelmektedir. Elektron-boşluk çiftlerinin birleşmesi sonucunda fotokatalitik verim azalmaktadır. Çevre şartlarına bağlı olarak elektron-boşluk prosesinin ömrü, birkaç nanosaniye ile birkaç saat arasında olabilmektedir (Tseng et al., 1991).



Günümüzde  $TiO_2$  varlığında fotokatalitik bozunma; ucuzluğu, basit oluşu, etkinliği ve son derece düşük organik kirletici seviyeleri sağlanabilmesi nedeniyle ticari açıdan da ilgi görmektedir (Kim et al., 1994).

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 ekipman ve enerji gereksinimine ihtiyaç duyulmaktadır (Haarstrick et al., 1996). Katalitik modifikasyon, işletme şartlarının değiştirilmesi (örn. pH), oksidant kullanımı (örn.  $H_2O_2$ ) ve gelişmiş reaktör tasarımı ile sistemin etkinliğini artırmak da mümkündür (Manilal et al., 1991). Bu faktörler, sistemin etkinliğini artırmanın yanı sıra aynı zamanda fotokatalitik bozunmanın dezavantajı olan enerji maliyetini de azaltmaktadır.

### 1.6.1.3. Fenton prosesi

Fenton reaksiyonları çoğu organik bileşiği parçalama kabiliyeti nedeniyle yaygın kabul görmektedir. Ayrıca çevrede  $OH^\bullet$  aracılığıyla gerçekleşen oksidasyonlar için de önemli

bir yol sağlamaktadır. Fenton reaksiyonu olarak bilinen reaksiyon  $\text{Fe}^{+2}$  in  $\text{OH}^\bullet$  meydana getirmek üzere  $\text{H}_2\text{O}_2$  ile oksidasyonudur (Leung et al., 1992).



Fenton reaksiyonunun oksitleyici gücü, UV ışınlamasıyla büyük ölçüde arttırılabilmektedir. UV ışığının varlığında gerçekleşen Fenton prosesi, Foto-Fenton prosesi olarak adlandırılmaktadır. Bu yöntemde  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{Fe}^{+2}$  fotolizi ve  $\text{Fe}^{+2}$  ile  $\text{H}_2\text{O}_2$  reaksiyonu ile oluşmaktadır [Haag et al., 1992].



### 1.6.2. Su arıtımında fotokatalitik prosesler

Doğal güneş ışığından ya da bir UV lambasından sağlanan UV ışınları ile oksijen ve fotokatalizörden oluşan sistemin kimyasal reaksiyonlar sonucunda organik/inorganiklerin parçalanıp yok edilmesine fotokatalitik proses denilmektedir. Bir fotokatalitik reaktör sistemi istenmeyen kirleticileri uzaklaştırmak için bir foton enerji kaynağı içerir. Fotokatalitik yöntemlerin sudan organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkin ve ucuz bir metot olduğu kanıtlanmıştır (Devipriya and Yesodharan, 2004).

Birçok metal oksidin yarı iletken olduğu bilinmektedir. Bunlar içerisinde fotokatalitik prosese en uygun aktif yarı iletkenin  $\text{TiO}_2$  olduğu belirlenmiştir.  $\text{TiO}_2$ , 3.2 eV' luk band aralığı enerjisine sahip olan ve 400 nm' den küçük dalga boylarında UV ışınlaması ile aktive edilen bir yarı iletkenidir. UV ışınlaması sırasında,  $\text{TiO}_2$  yüzeyinde kimyasal reaksiyonları başlatma kapasitesine sahip elektronlar ve boşluklar oluşmaktadır. Fotokatalitik bozunmada, ışık kaynağı olarak UV lambalarının yanı sıra güneş ışığından da yararlanılmaktadır. Güneş ışığı etkisiyle fotokatalizör varlığında kirleticilerin bozunumu ile ilgili en azından son 30 yıldır bilimsel araştırmalar gerçekleştirilmesine rağmen, prosesin endüstriyel ve ticari uygulamaları ve mühendislik projelendirme sistemleri yalnızca son yıllarda gelişme göstermiştir. Bu yöntemle su ve atık suların arıtımı, halen birkaç deneysel işletme ile sınırlıdır. Bu tesislere örnek olarak, Almanya ve Amerika Birleşik Devletleri' nde 1-6 m<sup>3</sup>/saat' lik akış hızları ile işletilen tesisler örnek verilebilir (Balkaya ve Arslan, 2004).



(J.Araña, 2002), atık suya UV/TiO<sub>2</sub> yöntemini uygulayarak organik maddenin fotokatalitik bozunmasını ozon ve bazı fosfat gibi bazı iyonlar varlığında incelemiştir. Katalizör olarak aktif karbon ve titanyum dioksit karışımını ve ozon kullanarak parçalanma süresinin 60 dakikadan daha az olduğunu gözlemlemiştir. UV ışığı ve yarı iletken partiküllerin varlığında kirleticilerin bozunumu yani fotokatalitik bozunma son yıllarda pek çok organik kirleticide olduğu gibi pestisit gideriminde de ümit verici bir yöntem olarak görünmektedir (Devipriya and Yesodharan, 2004).

Güneş ışığından yararlanarak sulardaki kirleticilerin bozunumu diğer arıtım teknolojileri ile kıyaslandığında, dikkate değer ölçüde düşük enerji gereksinimi ve yerinde arıtım imkânı gibi avantajlara sahiptir (Mehos and Turchi, 1993). Çeşitli araştırmacılar tarafından arazide pilot ölçekte gerçekleştirilen çalışmalarda, laboratuarda UV lambası ile gerçekleştirilen fotokatalitik bozunma çalışmalarında elde edilen verimlere ulaşıldığı literatürlerden bilinmektedir. Bu çalışmalarda ayrıca, doğal ortamda katalizör varlığında güneş ışığı etkisiyle kirleticilerin bozunumunun yalnızca Akdeniz ülkeleri gibi bol güneş alan ülkelerde etkin olmadığı, güneşten az veya çok yararlanabilen tüm alanlarda etkili olduğu ifade edilmektedir (Balkaya ve Arslan, 2004).

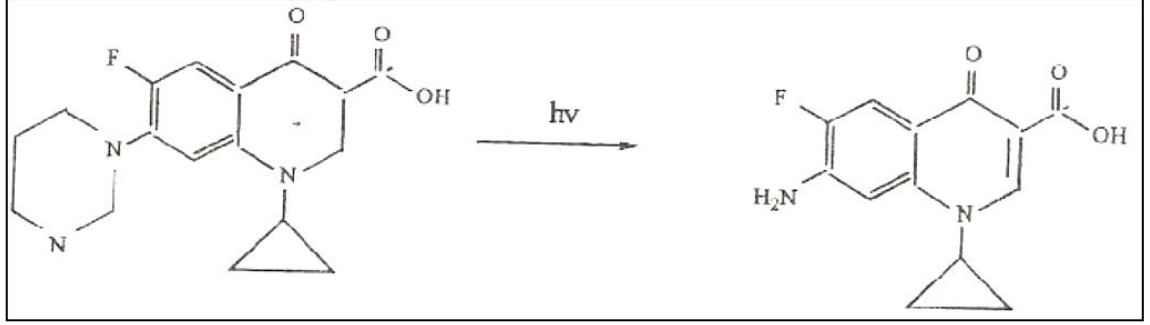
En önemlisi, bu teknolojinin doğanın kendi kendini temizleme mekanizması ile pek çok benzerliklere sahip olmasıdır. Ve bu prosesler gelişmiş ülkelerde olduğu kadar gelişmekte olan ülkelerde de çeşitli alanlarda kullanıma sunulabilmektedir.

### **1.6.3.Refrakter toksik organik maddelerin UV ile parçalanması**

Doğal şartlar altında güneşten kaynaklanan UV ışınları refrakter organik maddeleri parçalayabilmektedir. Ancak bu parçalama oldukça zaman alıcı ve düşük verimle gerçekleşmektedir. Doğal şartların simule edildiği bir çalışmada PCB'lerden Alachlor 1254'ün 5 üyesinin 24 saat içerisinde UV ışını ile etkileştirilmesi sonucu ortalama olarak %30'unun parçalanması gerçekleştirilmiştir. Bu 24 saat süre içinde PCB'lerin absorbe ettiği ışın miktarı doğal şartlardaki 900 ila 1700 saatlik ışın absorpsiyonuna denk olacak şekilde ayarlanmıştır. Aynı çalışmada reaksiyon hızını artırıcı olarak dietilamin kullanılmış ve reaksiyon hızının arttığı gözlenmiştir (Lin et al., 1996).

Reaktif Red 2 boyasının UV (254 nm, 10 mW/cm<sup>2</sup>) lambası ve TiO<sub>2</sub> kullanılarak parçalandığı bir çalışmada 120 dakikada reaktif boyanın %80'i bozundurulmuştur. Reaksiyon ortamında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ya da herhangi bir hızlı OH<sup>•</sup> Radikali üreticisi olmadığı

durumda UV ışınları mineralizasyondan çok bir ya da iki basamak okside ürünler açığa çıkarır. Örneğin ciprofloxacin molekülünün 5 saat boyunca UV ışını absorblaması sonucunda sadece şekil.1.8.' deki yükseltgenme ürünü oluşmuştur (Torniqinen et al., 1997).



**Şekil 1.10.** Ciprofloxacin' ın yalnızca UV ışını ile oluşan fotoliz ürünü (Faust et al., 1987).

Doğal organik maddeler varlığında toksik organiklerin çözeltideki miktarlarında, güneş ışını adsorplaması sonucunda etkin bir azalma görülmektedir. Fenol' ün çözünmüş doğal organik madde varlığında güneş ışınıyla etkileşimi sonucunda çözeltideki fenol miktarında etkin bir azalma gözlenmiştir. Ancak fenol mineralizasyonundan çok doğal organik maddelere katılma reaksiyonu vermektedir (Faust et al., 1987).

İçme sularının arıtılmasında UV ışınlarının kullanılabilirliği ve etkinlik düzeyi üzerine yapılan çalışmada, suda çözünmüş olarak bulunan Hümk Asit gibi doğal organik maddelerin UV ışınıyla etkileşimiyle (60 dk), doğal organik maddelerin %50' si mineralize olmuştur (Eggins et al., 2002).

#### 1.6.3.1. UV/TiO<sub>2</sub>

Foto-oksidasyon ile çeşitli organikleri parçalama yönteminde maliyeti azaltma çabaları oldukça fazladır ve bu konuda özellikle son yıllarda yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalar genellikle katalizörler üzerinde yoğunlaşmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda fotolizde TiO<sub>2</sub>' nin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve O<sub>3</sub> olmadan OH<sup>•</sup> radikallerini oluşturabildiği bulunmuştur. TiO<sub>2</sub>' nin etkinliğini arttırmak için çeşitli katalizör karışımları hazırlama çalışmaları günümüzde de devam etmektedir. Titanyum oksitlerle çeşitli metallerin karışımlarının fotolizde etkinliğinin araştırıldığı çalışmada (Cheng et al., 1995), fenolün UV ışını altında parçalanması reaksiyonlarında titanyumun TiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, Al-Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, Si-Ti ve Zr<sub>1</sub>. Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> bileşiklerini ayrı ayrı denemişlerdir. Si-Ti katalizörlüğünde 24

saatlik süre sonunda en etkin parçalanmanın olduğu bulunmuş ve Si/Ti oranının 13 olduğu durum optimum olarak belirlenmiştir. (Hustert et al., 1997) dikarboksilamid fungusitlerinden vinklozolin ve prosimid pestisitlerinin  $TiO_2$  ve  $Fe_2O_3$  katalizörlüğünde parçalanmalarını incelemişlerdir. Sonuç olarak  $TiO_2$ 'nin çok belirgin bir şekilde  $Fe_2O_3$ 'den daha etkin olduğu görülmüştür. UV/ $TiO_2$  sisteminde yüksek pH' larda çalışma imkânı da mevcuttur. Bu pH' larda oldukça etkin parçalanma gerçekleşebilmektedir. Trinitroanilin' nin %1' lik metanol çözeltisinin pH=9' da UV/ $TiO_2$  ortamında 90 dk süreyle fotolizi sonucu TNT' nin %99' u parçalanmaktadır. Parçalanma sırasında 4-amino-2,6-dinitrotoluen, 2-amino-4,6- dinitrotoluen ve 3,5-dinitroanilin ara ürünleri oluşmakta ve ilk 20 dk' lık süre sonunda bu ürünlerde parçalanmaktadır. Metanol' ün %1' lik çözeltisi ise reaksiyon artırıcı etki göstermektedir (Nahen et al., 1997).

#### **1.6.3.2. UV-Fenton**

UV destekli Fenton reaksiyonu kullanılması refrakter organiklerin mineralizasyonu için oldukça etkili bir yöntemdir. 4-klorbifenil(4-CBP) ve 4,4- diklorbifenil (4,4'CDP)' in UV,  $Fe^{2+}$  ve  $H_2O_2$ ' li ortamlarda çeşitli kombinasyonlarının denendiği çalışmada (Chao-Yinkuo ve ark., 1998) 500 µg/l ana reaktif konsantrasyonunda optimum  $H_2O_2$ 'nin 1,25 mM, optimum  $Fe^{2+}$ ' nin 0,4 mM ve optimum pH' nin 3 olduğu belirlenmiştir. Bu şartlarda 4-CBP' in ve 4,4'CDP' in etkin bir şekilde parçalandığı gözlenmiştir.

#### **1.6.3.3. UV destekli ultrasonik yöntem ile bozunma**

Refrakter organiklerin bir diğer parçalanma yöntemi ise parçalanmada etkin olan  $OH^{\cdot}$  radikallerinin ultrasonik sistemde üretilmesidir. Klorprofen fungusitinin hem ultrasonik (20 kHz ve 482 kHz) hem de UV-Fenton ortamında parçalanmasını incelendiği bir çalışmada (David et al., 1997) her iki yönteminde aynı etkinliğe sahip olduğu gözlenmiştir. Reaktif Red 2 (RR 2)' in US (Ultrasonik), US/ $TiO_2$ , UV/ $TiO_2$  ve UV/US/ $TiO_2$  yöntemleriyle dekolizasyonunun incelendiği bir çalışmada [Wu and Yu., 2009] bozunma etkinliğinin sırasıyla UV/US/ $TiO_2$  >UV/ $TiO_2$ > US/ $TiO_2$ >US (40 kHz ve 400 W) olduğu belirlenmiştir. Düşük frekansa sahip ultrasonik titreşimler tek başlarına kullanıldıklarında organik madde bozunmasında çok az etkin olmaktadır, ancak UV ile birlikte kullanıldıklarında bozunmanın etkinliği artmaktadır. Tek başına UV kullanıldığı zaman bozunmanın yetersiz olduğu durumlarda Ultrasonik titreşimlerin desteğiyle bozunma hızı artırılabilir (Wu et al., 2001).

#### 1.6.4. Oksidasyon–redüksiyon reaksiyonları

Fotokatalitik reaksiyonlar titanyum dioksit ince filmlerinin yüzeylerinde oluşurlar.  $\text{TiO}_2$ , ışık ile uyarıldığı zaman reaksiyon başlar. Işık,  $\text{TiO}_2$  tarafından absorplandıktan sonra iki tür taşıyıcı [elektronlar ( $e^-$ ) ve boşluklar ( $h^+$ )] oluşur.  $\text{TiO}_2$ ' in karakteristik özelliklerinden bir tanesi, boşlukların oksidasyon güçlerinin, uyarılan elektronların redükleme güçlerinden daha fazla olmasıdır. Katalistin yüzeyinde, sıkıca yapışmış olan (adsorplanmış) yaklaşık tek bir su molekülü tabakası vardır. Adsorbe olan su molekülleri boşluklar tarafından oksitlendiğinde, yüksek oksitleme gücüne sahip hidroksil radikalleri ( $\text{OH}^\bullet$ ) oluşur. Hidroksil radikaller, başlangıçta serbest radikaller (paylaşılmamış bir elektronu olan kararsız moleküller) oluşturarak, sonradan organik bileşiklerle reaksiyona girerler. Ortamda moleküler oksijen olduğu zaman, paylaşılmamış bir elektronu olduğu için, organik peroksil radikalleri oluşturarak serbest radikallerle reaksiyona girerler. Bu radikaller, zincir reaksiyonlarda yer alırlar. Kısa bir süre içerisinde organik bileşikleri tamamen parçalarlar yani karbon dioksit ve suya çevirirler. Bu arada, elektron boşluk çiftlerinde üretilen elektronlar, havadaki oksijeni redüklemek için (yani, elektronlar ekler) kullanılırlar. Oksijeni redüklemek, suyu redüklemekten daha kolay olduğu için, oksijen, süperoksijen radikal anyonu ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) üreterek redüklenir. Süperoksit anyonu, kendisini, yukarıda sözü geçen peroksil radikale bağlar. Bu durumda, ortaya çıkan bu kararsız ürün en az dört oksijen içermektedir ve bir karbondioksit molekülü üretebilmek için parçalamayı gerçekleştirebilir. Genelde, organik bileşiklerin oksitlenmesi, suyun oksitlenmesinden daha muhtemeldir. Bundan dolayı, organik bileşiklerin konsantrasyonu yüksek olduğu zaman, ışık etkisiyle üretilen boşlukların, önce suyla reaksiyona girerek hidroksil radikalleri oluşturmak yerine doğrudan bu bileşiklerle reaksiyona girme olasılığı artacaktır (Fujishima et al., 1999).

#### 1.6.5. Hidroksil radikalleri

Serbest hidroksil radikalleri oldukça reaktif, hidrokarbonlardan hidrojen yakalama kabiliyetli yüksek oksidasyon gücüne sahip ( $E=2,80 \text{ V}$ ) reaktiflerdir (Fujishima et al., 2000). Flordan sonra ikinci yüksek oksidasyon gücüne sahip hidroksil radikalleri bütün organik bileşiklerle kolayca reaksiyona girmektedir. Oksidasyon reaksiyonlarında daha az seçici olduğundan ve ozon, hidrojen peroksit ve UV ışını oksidasyon reaksiyonları ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek hız sabitine sahiptir.

#### 1.6.5.1. Hidroksil radikallerinin oluşum şekilleri

##### 1.6.5.1.1. Haber-Weiss tepkimesi ile



##### 1.6.5.1.2. Hidrojen peroksitin UV ışını ile etkileşimi sonucunda fotoliz



Oluşan hidroksil radikalleri organik molekülden bir hidrojen kopararak bir radikal oluşmasını sağlar. Oluşan radikal zincir reaksiyonu başlatmış olur.

##### 1.6.5.1.3. Doygun N<sub>2</sub>O sulu çözeltisinin radyolizi ile



##### 1.6.5.1.4. Fenton tepkimesi ile



#### Ozonlama ile



##### 1.6.5.1.5. Ultrasonik yöntem ile



#### 1.6.5.1.6. Elektrokimyasal yöntem ile



Hidroksil radikalleri oksidasyon reaksiyonlarında daha az seçicidir ve ozon, hidrojen peroksit ve UV ışını oksidasyon reaksiyonları ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek hız sabitlerine sahiptir.

#### 1.6.6. Fotokatalitik sistemlere etki eden faktörler

Fotokatalitik bozundurma yönteminde pH, sıcaklık, katalizör miktarı, organik madde konsantrasyonu, ışın şiddeti ve  $\text{O}_2$ ' nin kısmi basıncı gibi çeşitli parametreler etkindir. pH, sıcaklık, katalizör miktarı, organik madde konsantrasyonu, ışın şiddeti ve  $\text{O}_2$ ' nin kısmi basıncı ile organik maddenin bozundurulması arasındaki ilişkinin incelendiği bir çalışmada (Chen et al., 1998), organik madde olarak 4- nitrofenolün (4-NP) sözü edilen parametrelerle nasıl bozunma kinetiği gösterdiği belirtilmiştir. Bu çalışmaya göre, 4-NP' nin değişik başlangıç konsantrasyonlarıyla yapılan bir dizi deneyde, başlangıç konsantrasyonu arttıkça 4-NP' nin bozunma kinetiği azalmaktadır. Asidik ve bazik pH' larda bozunma hızı düşerken  $\text{TiO}_2$ ' nin yüzeyinin yüksüz kaldığı pH' da bozunma hızının arttığı belirtilmiştir.  $\text{TiO}_2$  miktarının artırılması sonucunda ise, bozunma hızı artış göstermiş ancak limit değer olarak 2g/L belirlenmiştir.  $\text{O}_2$ ' nin kısmi basıncındaki artış sonucu yine 4-NP' nin bozunma hızı artmıştır. Çözünmüş oksijen miktarı 0,2 atm kısmi basıncında bozunma maksimum değerine çıkmaktadır (%70). Işın şiddetindeki artışa paralel olarak 4-NP' nin bozunma hızı da artmıştır. Son olarak da sıcaklık artışı sonucu 4-NP' nin bozunma hızını arttırmıştır.

##### 1.6.6.1. Katalizörün etkisi

Oldukça toksik bir madde olan siyanürün ( $\text{CN}^-$ ) ZnO sulu süspansiyonunda fotokatalitik oksidasyonu üzerine yapılan bir çalışmada (Domenenech and Peral, 1988), ışın şiddetinin, ZnO miktarının, pH' nın, sıcaklığın etkisini ve ZnO' nun reaksiyon boyunca kararlılığını araştırmışlardır. Kullanılan lambanın ışın şiddetinin artırılmasıyla  $\text{CN}^-$

gideriminin % 10 arttığı belirlenmiştir. Bu sonucun prosesin, ( $e^- - h^+$ ) çiftlerinin yeniden birleşmesi ile sınırlı olduğunu gösterdiği düşünülmektedir. Sistemde ZnO miktarının artırılmasıyla giderim hızının arttığı ve pH artışının CN giderimini olumsuz yönde etkilediği belirlenmiştir. ZnO' nun özellikle yüksek pH değerlerinde kimyasal olarak bozulduğu ve zinkata ( $ZnO_2$ )<sup>2-</sup> dönüştüğü bilinmektedir. Ayrıca ZnO  $h^+$  ile tepkimeye girerek  $Zn(II)^+$  ve oksijene dönüşebilmektedir. pH' nın azalmasıyla ZnO' nun kimyasal bozunması da azalmaktadır. (Pelizetti et al., 1990), yaptığı bir çalışmada, s-triazin grubu pestisitler olarak adlandırılan atrazin, simazin, trietrazin, prometon ve prometinin  $TiO_2$  sulu süspansiyonunda fotokatalitik oksidasyonunu araştırmışlardır. Katalizör miktarının bozunma hızını etkilediği ve  $TiO_2$  miktarının 0,1 g/L' den 2 g/L' ye artmasıyla atrazinin bozunma hızının arttığı belirlenmiştir. Pestisitlerin fotokatalitik oksidasyonu sırasında TOC analizleri incelendiğinde; bütün pestisitler için TOC' un belirli bir değere kadar azaldığı ve bu değerde sabit kaldığı belirlenmiştir. Bu sonuç fotokatalitik oksidasyon sonucunda pestisitlerin tamamen mineralize olmadığını, su ve  $CO_2$  yerine başka ürünlere dönüştüğünü göstermektedir. Fenolün fotokatalitik oksidasyonu üzerine yapılan bir çalışmada (Wei and Wan, 1992),  $TiO_2$  olmadan fenolün fotokatalitik bozunmasının gerçekleşmediğini, katalizör miktarının artmasıyla giderilen fenol miktarının da arttığını ve reaktör tipine bağlı olarak optimum  $TiO_2$  miktarının 1-3 g/L olduğu belirlenmiştir. 2-fenilfenolün (OPP)  $TiO_2$  ve ZnO ile fotokatalitik bozunmasının incelendiği bir çalışmada (Khodja et al., 2001), UV ışını dalga boyu  $\lambda > 300$  nm olan lamba kullanılmıştır. ZnO' nun OPP bozundurulmasında oldukça iyi fotokatalitik etki gösterdiği saptanmıştır. 400 dk reaksiyon süresi sonunda yaklaşık %90 civarında bir bozunma gözlenmiştir.  $TiO_2$  için bu oran %70 civarındadır. ZnO ve  $TiO_2$ ' nin Langmiur-Hinshelwood tipi hız bağıntısına göre ( $1/r_0 = 1/k + 1/(kKC_0)$ )  $TiO_2$  için  $K = 6205 \text{ mol}^{-1}\text{L}$  ve  $k = 18,2 \times 10^8 \text{ mol } 1\text{Ls}^{-1}$ ; ZnO için  $K = 7370 \text{ mol}^{-1}\text{L}$  ve  $k = 9,7 \times 10^8 \text{ mol}^{-1}\text{Ls}^{-1}$  adsorpsiyon ve hız sabitleri bulunmuştur.

Fotokatalitik bozunma için  $TiO_2$ , ZnO,  $SnO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , WO ve CdS' ün katalizör olarak kullanıldığı bir çalışmada model bileşik olarak Acid Brown 14 seçilmiştir. Işın kaynağı olarak güneş ışığının kullanıldığı çalışmada Acid Brown 14' ün degradasyonu için en aktif katalizörün ZnO olduğu tespit edilmiştir. Katalizörler için aktiflik sırasının ise  $ZnO > TiO_2 > \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 > ZrO_2 > CdS > WO_3 > SnO_2$  şeklinde olduğu tespit edilmiştir (Sakthivel et al., 2003).

#### **1.6.6.2. Oksijen akış hızının fotokatalitik reaksiyona etkisi**

Fenolün fotokatalitik oksidasyonu üzerine oksijen akış hızının etkisinin incelendiği bir çalışmada (Wei and Wan, 1992), oksijen akış hızının 2 L/min. Değerine kadar artırılmasıyla fenol gideriminin arttığı; ancak gaz akış hızının daha fazla artırılmasıyla fenol gideriminde büyük bir azalma olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç şöyle açıklanmıştır; yüksek gaz akış hızında süspansiyondaki küçük baloncuklar birbirleriyle birleşerek büyük baloncuklar oluştururlar, bunun sonucunda gaz/sıvı temas alanı ve büyük baloncukların süspansiyonda kalma süreleri dolayısıyla giderim azalır.  $\text{TiO}_2$  ve UV kullanımında, parçalanma süreci başlamadan  $\text{OH}^\bullet$  Radikalleri oluşması için  $\text{O}_2$  molekülleri etkin rol oynamaktadır. Bu yüzden çözelti içerisinde  $\text{O}_2$  gazı geçirilir. Ancak çözelti içinden geçen oksijen gazı miktarı artışı organik kirliliğin parçalanmasında önemli bir artış sağlamaz (Kartal ve ark., 2001).

#### **1.6.6.3. pH değişiminin fotokatalitik reaksiyona etkisi**

(Miller et al., 2001), Benzo[a]piren (BAP), chrisen (CHR) ve fluorene (FLU) polisiklik aromatik yapıların etanol içerisindeki nM konsantrasyon seviyesinde çözeltileri hazırlanıp 254 nm dalga boyunda düşük basınçlı 15 Watt' lık UV lambası kullanılarak bozunmalarını incelenmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlarda BAP 120 saniyede tamamen bozunurken CHR 240 saniyede %70 civarında fotolitik olarak bozunmuştur. FLU ise 600 saniyede %90 oranında bozunmuştur. Asidik, bazik ve nötral pH' larda uygulanan fotolizde CHR' nin bozunması en hızlı asidik pH' da ( $\text{pH}=2,5$ ) gerçekleşmiştir ve tamamı 210 saniyede bozunmuştur. Nötral ve bazik pH' larda bozunma açısından fazla bir fark gözlenmemiştir (%70). (Kuşvuran ve ark., 2005) yaptıkları çalışmada Reaktif Black 5 (RB 5)' in fotokatalitik degradasyonu üzerine pH' nın etkisini incelemişlerdir. Bunun için 4 farklı pH da çalışmışlardır (PH;3, 5, 7, 9). RB 5' in konsantrasyonunun  $40 \text{ mgL}^{-1}$  v ışın kaynağının 254 nm (UVP-CPQ-7871) olduğu çalışmada pH' nın artmasıyla dekolorizasyon oranının azaldığı tespit edilmiştir. İlk 20 dakika içerisinde RB5' in tamamının bozundurulması pH 3' te başarılmıştır. Fotokatalitik reaksiyonlarda çözeltinin pH değeri  $\text{TiO}_2$  yüzeyinin elektrostatik yükünü etkileyebilmektedir. Bu nedenle pH, fotokatalizör yüzey yük yoğunluğunu ve dolayısı ile fotokatalitik oksidasyon verimini belirleyici bir faktördür. Özellikle iyonik organik maddelerin  $\text{TiO}_2$  yüzeyinde adsorpsiyonunda pH önemli bir parametredir. Reaktif Red 2 (RR 2)' nin US (Ultrasonik), US/ $\text{TiO}_2$ , UV/ $\text{TiO}_2$  ve UV/US/ $\text{TiO}_2$  yöntemleriyle dekolorizasyonunun



incelendiği bir çalışmada (Wu and Yu., 2009), pH değişimine karşı bozunma etkinliği karşılaştırılmıştır. Çalışılan pH' lar asidik, nötr ve bazik olarak seçilmiştir (4, 7 ve 10). US(Ultrasonik), US/TiO<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub> ve UV/US/TiO<sub>2</sub> yöntemlerinin tümünde en etkin parçalanmanın asidik pH' da olduğu saptanmıştır. UV/US/TiO<sub>2</sub> sisteminde aktivasyon enerjisi sırasıyla pH 4 iken 6,58 kJ/mol, 7 iken 11,62 kJ/mol, 10 iken 21,32 kJ/mol olarak belirlenmiştir.

#### **1.6.6.4. UV ışın kaynağının fotokatalitik reaksiyona etkisi**

Yapısında fosfor bulunduran pestisitlerden dimetil-2,2-diklorvinil fosfat (DDVP) ve dimetil-2,2,2-triklor-1-hidroksietil fosfat (DEP)' ın sulu TiO<sub>2</sub> süspansiyonunda fotokatalitik bozunmasının incelendiği bir çalışmada (Harada ve ark., 1990) UV ışınının reaksiyon üzerine etkisi araştırılmıştır. Her iki madde TiO<sub>2</sub> süspansiyonunda 500 W süper-yüksek basınç cıva lamba ile aydınlatıldığında bozunmuş ve yarılanma süreleri DDVP için 90 dk., DEP için 35 dk. olarak belirlenmiştir. Karanlıkta TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonu karıştırılarak yapılan deneyde DDVP ve DEP derişimlerinin çok az azaldığı belirlenmiştir. Bu nedenle etkin bir giderim için hem UV ışını hem de katalizör gereklidir. Fenolün fotokatalitik oksidasyonu üzerine çeşitli parametrelerin etkisinin incelendiği bir çalışmada (Wei and Wan, 1991) UV ışını olmadan fenol derişiminde bir değişiklik olmadığı ve ışın şiddetinin artmasıyla fenol gideriminin arttığı belirlenmiştir. (Sörensen and Frimmel, 1997), doğal sularda mevcut olan ve UV ışını ile etkileşimi sonucunda OH<sup>•</sup> radikalleri oluşturan nitrat iyonlarının, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sistemiyle bozunmasını incelemişlerdir. Nitrat konsantrasyonu arttıkça, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> işleminde mikro kirleticilerin parçalanma hızı azalmıştır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığında nitrat iyonu iç filtre gibi davranmakta ve fotoreaktördeki UV ışığının şiddetini azaltmaktadır. Sadece UV kullanılarak yapılan bozulmalar nitrat ile zenginleştirilerek bozunma hızı arttırılmıştır. 222 nm ve 254 nm' de ışınlama ile yapılan bozunma deneyleri karşılaştırıldığında nitrat iyonunun kısa dalga boyunda daha çok UV ışığı absorpladığından bozunmasının daha etkili olduğu görülmüştür. Ancak nitratın UV ile ışınlaması sonucunda nitrit ve peroksinitrit oluştuğu gözlemlenmiştir ve bu iyonların varlığının işlemlerde problemlere neden olabileceği bildirilmiştir.

#### **1.6.6.5. Organik madde konsantrasyonunun etkisi**

(Heredia et al., 2001), p-hidroksibenzoik asidin hem UV hem de UV/TiO<sub>2</sub> eşliğinde bozundurulmasını incelemiştir. Kullanılan ışın kaynağının dalga boyu 185- 436 nm' dir.

UV/TiO<sub>2</sub> eşliğinde meydana gelen parçalanma hızı UV' ye göre %220- %435 oranında daha fazla olmuştur. 2,5; 5; 10; 25 ve 50 ppm konsantrasyonlarda gerçekleştirilen parçalanma deneyleri sürecinde düşük konsantrasyonlardaki parçalanmalar daha hızlı olmuştur. P-hidroksibenzoik asidin konsantrasyonu azaldıkça molekül başına düşen foton miktarının artması neden olarak ileri sürülmüştür. (Seven ve Balcıoğlu., 2008), yaptıkları çalışmada sulu çözeltide bulunan bir tetrasiklin (TC) grubu antibiyotiği olan oksitetrasiklinin (OTC) fotokatalitik ve ozon oksidasyon prosesleri ile arıtımını incelemişlerdir. OTC giderim hız sabiti 0,05-0,1 mM antibiyotik derişimi aralığında artış göstermekte ve daha yüksek OTC derişimleri fotokatalizörün yüzeyinde aktif bölgeleri kaplaması nedeniyle OH<sup>•</sup> radikallerinin oluşumunun azalmasına neden olmaktadır.

## BÖLÜM II

### ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Muruganandham and Swaminathan (2006a),  $\text{TiO}_2$  – UV prosesiyle Reactive Orange 4' ün fotokatalitik renk giderimi ve mineralizasyonunu incelemişlerdir. Optimum katalizör derişiminin 4 g/L olduğunu, boya derişimi arttıkça giderimin azaldığını ve pH' ın 10 olduğu durumda en iyi giderimin gerçekleştiğini bulmuşlardır. Katalizör bulunmadığı ortamda ihmal edilebilir bir giderim gözlenirken, karanlıkta katalizör varlığında %25 giderim ve UV+  $\text{TiO}_2$  bulunduğunda %95.1 renk giderimi ve %63.88 mineralizasyon (60 dk) gözlenmiştir. Tam renk giderimi 80 dk' da ve tam mineralizasyon 180 dk' da gerçekleşmiştir.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ve  $\text{KBrO}_3$  gibi elektron alıcılarının giderimi arttırdığı gözlenmiştir. Bu durum, elektron alıcıların elektron boşluk yeniden birleşimini önlemesiyle açıklanmıştır. Sistem için  $\text{H}_2\text{O}_2$ ' nin optimum miktarı 15 mmol olarak belirlenmiştir.

Muruganandham and Swaminathan (2006b), Reactive Yellow 14' ün  $\text{TiO}_2$ -UV fotokatalitik oksidasyonu üzerine işletme parametrelerinin etkilerini incelemişlerdir. Deneysel sonuçlara bakıldığında; en iyi katalizörün ZnO ve optimum  $\text{TiO}_2$  derişiminin 4 g/L olduğunu, elektron alıcıların ilavesiyle giderimin arttığını belirlemişlerdir. Sistemde UV ısı şiddeti arttıkça, katalizörün daha çok foton absorptomasından dolayı, giderimin arttığı ve inorganik iyonların ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{NaCl}$ ) eklenmesiyle (inorganik iyonların hidroksil radikalini tüketici etkilerinden dolayı) giderimin azaldığını gözlemlemişlerdir.

Yin et al. (2006),  $\text{TiO}_2$ ' nin bulunduğu ortamda 4BS azo boyanın fotokatalitik giderimi üzerine kinetik çalışma yapmışlardır. Optimum pH 3.5 olarak bulunmuştur. Işınlama alanı ve karıştırma hızı arttıkça giderim artmıştır, optimum karıştırma hızı 350 devir/dk olarak belirlenmiştir. Işık kaynağı için optimum uzaklık 17 cm olarak belirlenmiştir. Bu uzaklıkta ışınlama şiddeti 1000  $\mu\text{w}/\text{mm}^2$  olarak bulunmuştur. Hız sabitleri,  $\text{TiO}_2$ ' nin 0.5 g/L derişimi için 28.57 m/dk ve 1-6 g/L derişimleri arasında ise 91.07 m/dk olarak belirlenmiştir.

Toor et al. (2006), çamur ‘slurry’ tepkime kabında UV/TiO<sub>2</sub> kullanarak Direct Yellow 12’ nin fotokatalitik giderimini incelemişlerdir. 1,5 saat sonra tam renk giderimi ve 2,5 saat sonra %94 KOİ giderimi gözlenmiştir. Optimum katalizör derişimi 2 g/L’ dir. Optimum pH 4,5 olarak belirlenmiştir. Işık şiddeti arttıkça lineer olarak giderim artmıştır. Optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi 2,5 g/L olarak bulunmuştur. Organik moleküllerin giderimi Langmuir-Hinshelwood eşitliğine göre pseudo-1.mertebe olarak belirlenmiştir.

Bizani et al. (2006), iki farklı ticari boyanın (Cibacron Red FNR ve Cibacron Yellow FN2R) fotokatalizör olarak TiO<sub>2</sub> süspansiyonunun bulunduğu ortamda fotokatalitik giderimini incelemişlerdir. En hızlı giderimi TiO<sub>2</sub> Hombikat UV-100 ile başarmışlar ve bu durumu katalizörün P25’ e göre daha geniş yüzey alanına sahip olmasıyla açıklamışlardır. Boyaların giderimi Langmuir-Hinshelwood modeline göre pseudo-1.mertebe olarak belirlenmiştir. Oksitleyicilerin (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gibi) ilavesiyle giderimde artış gözlenmiştir. Mineralizasyon, DOC (çözülmüş oksijen derişimi) ölçülerek 5 saat sonra %80 olarak belirlenmiştir. Ara ürünlerin ana üründen daha zehirli olduğu gözlemlenmiştir. Gerçek atık su ile yapılan çalışmalarda tam renk giderimi 6 saat sonra başarılırken, DOC ve zehirlilik giderimi 6 saat sonra sırasıyla %29 ve %35 olarak belirlenmiştir.

Gupta et al. (2007), TiO<sub>2</sub> katalizörünü kullanarak tehlikeli bir boya olan Safranin-T’ nin fotokimyasal giderimini incelemişlerdir. Deneysel sonuçlardan, optimum TiO<sub>2</sub> miktarının 12 mg/L olduğu, boya derişimi arttıkça giderimin azaldığı ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı arttıkça giderimin arttığı saptanmıştır. Sistemde kullanılan boyar madde için optimum pH 11,4 olarak bulunmuştur. Boya derişimi arttıkça, katalizör yüzeyine adsorplanan boya miktarı arttığı ve katalizörün aktivitesi azaldığı için giderimin azaldığını belirtmişlerdir.

Kositzi et al. (2007), Cibacron Yellow LS-R’ nin fotokatalitik oksidasyonunu incelemişlerdir. Deneysel sonuçlara bakıldığında ZnO’ nun 90 dk’ da %80 KOİ giderimiyle en iyi katalizör olduğuna ve bakteri vibrio fischeri için zehirli etki gösterdiğini ileri sürmüşlerdir. Sistemin kinetiği, Langmuir – Hinshelwood modeline göre kaydırılmış (pseudo) 1. mertebe kinetik olarak belirlenmiştir. Heterojen fotokatalitik tepkimelerin sıcaklığa çok fazla bağlı olmadığını belirtmişler ve nedenini TiO<sub>2</sub>’ nin band aralık enerjisinin çok yüksek (3.2 eV) olmasına bağlamışlardır. Tepkime sıcaklığının ara yüzeyde organik bileşiklerin oksidasyon hızını arttırabileceğini, fakat

aynı zamanda organik bileşikler ve çözünmüş oksijenle bağlantılı adsorptif kapasiteyi azaltabileceğini belirtmişlerdir. Sıcaklık arttıkça giderim hızı her iki katalizör içinde artmıştır. Ayrıca Arrhenius eşitliğinden yararlanarak katalizörler için aktivasyon enerjilerini ( 0.5 g/L TiO<sub>2</sub>, pH=6 için  $E_a = 36.316 \pm 2.644$  kJ/mol ve 0.5 g/L ZnO, pH = 7.5 için  $15.232 \pm 2.020$  kJ/mol) hesaplamışlardır.

Kaur and Singh (2007), UV ışınlamasıyla Reactive Red 198' in TiO<sub>2</sub> ortamında fotokatalitik giderimini incelemişlerdir. Deneysel sonuçlara bakıldığında optimum TiO<sub>2</sub> derişimi 0.3 g/L bulunmuş ve TiO<sub>2</sub> derişimi - renk giderim hızı arasındaki bağlantı  $r_0 = [TiO_2]^{0.45}$  olarak belirlenmiştir. Ayrıca optimum pH 3.5, optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi 5 mM olarak belirlenmiştir. Çözelti aynı koşullar altında güneş ışığı ve yapay UV ışığıyla ışınladığında, güneş ışığı (29 W/m<sup>2</sup> ortalama ışın şiddeti) altında 20 dk' da %98 boya giderimi, yapay UV ışığıyla aynı sürede %86 boya giderimi belirlenmiştir. Katalizörün dört kez kullanımıyla giderim verimi %98' den %40' a düşmüştür. Reactive Yellow 14' ün mineralizasyonunu KOİ giderimiyle belirlemişlerdir. Optimum koşullar altında 3 saat ışınlama sonrasında KOİ değeri 104' den 5 mg/L' ye azaldığını belirlemişlerdir.

Yapılan bir çalışmada reaktif sarı 84 (RY84) ve reaktif kırmızı 120 (RR120) boyar maddeleri kullanılarak bunların Fenton reaktifi ile giderilmesi incelenmiştir. Uygulanan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozunun büyük bir kısmı hızlı reaksiyonun ilk basamağında harcanır. Sistemin ilk dakikalarında Fenton reaksiyonu üstündür ve reaksiyona girenlerin konsantrasyonlarındaki artış reaksiyon hızını direkt olarak artırır. Aynı çalışmada tüm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozları için, temas süresinin artmasıyla renk gideriminin de arttığı görülmüştür. pH 3' de, 5 dakikalık temas süresinde, 1/20 Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oranında RY84 ve RR120 için sırasıyla %88,03 ve %90,81' lik bir renk giderimi elde edilmiştir. 15 dakikalık temas süresi ve 1/20 Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oranında ise RY84 için %97,53 ve RR120 için %98,02' lik bir renk giderimi söz konusu olmuştur. Aynı oksidasyon süresinden sonra RY84 için %81,34 ve RR120 için %85,05' lik bir KOİ giderimi elde edilmiştir. Proses boyunca KOİ giderimi, TOK gideriminden daha etkili olmuştur. 1/15' lik Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oranında ve 15 dakikalık reaksiyon süresinden sonra RY84 için, %97,25' lik renk giderimi, %55,20' lik KOİ ve %36,59 TOK giderimi elde edilmiştir (Neamtu ve Yediler, 2003).

## BÖLÜM III

### MATERYAL ve METOT

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kullanılan Cihazlar

Spektrofotometre ( HACH LANGE DR 2800 )

Termoreaktör ( HACH LANCE LT 200 )

pH Metre ( Thermo ORION 3 STAR )

Hassas Terazı ( SHIMADZU AUX320 )

Santrifüj ( ROTOFIX 32 A )

Saf Su Cihazı

##### 3.1.2. Kullanılan Kimyasallar

FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O ( MERC %99.5-102.0 )

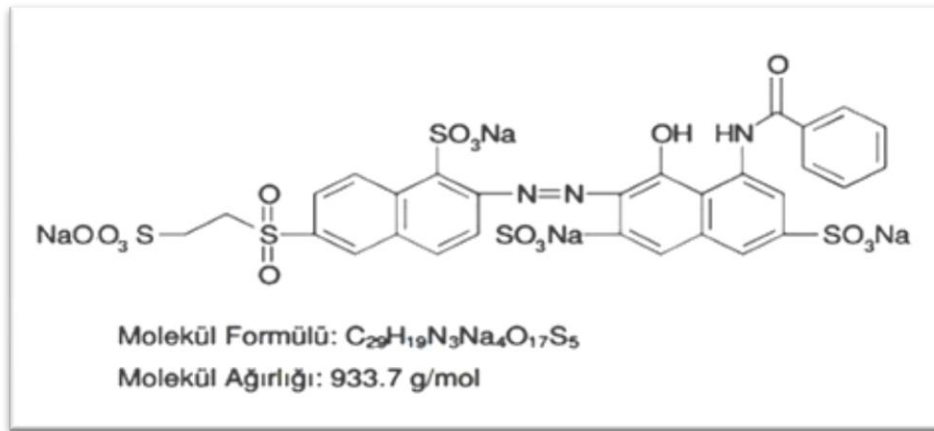
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( Riedel-de Haen %34.5-36.5 )

ZnO ( SIGMA-ALDRICH %99.0 )

HCl ( MERC %37 )

NaOH ( MERC %99 )

##### 3.1.3. Kullanılan Rreactive Mono Azo Remazol Brilliant Red F3B (C.I. Reactive Red 180)



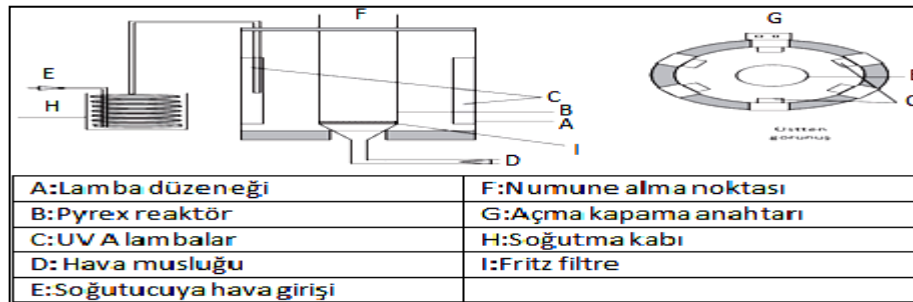
**Şekil 3.1.** Reactive Mono Azo Remazol Brilliant Red F3B (C.I. Reactive Red 180)' nin formülü ve yapısal özellikleri.

### 3.2. Metot

Deneysel aşamaların amacı; boyar madde içeren sulu çözeltilerin renk ve KOİ giderim verimlerinin Fotokatalitik ve Foto-Fenton oksidasyon prosesleri ile UV A ışıkları altında karşılaştırılmasıdır. 500 mL' lik boyar madde içeren sulu çözelti her aşamada hazırlanmıştır. Hazırlanan numunenin başlangıç renk değeri fotometrede, KOİ değeri belirlenen metotla tespit edildikten sonra Fotokatalitik ve Foto-Fenton oksidasyon deneylerine başlanmış ve optimum koşullar belirlenmiştir. Şekil 3.2.' de gösterilen sistem kullanılarak boya çözeltileri pyrex reaktöre konulmuştur. Belirlenen optimum koşullarda farklı konsantrasyondaki boya çözeltileri için alt başlıklarda belirtilen şekilde Fotokatalitik ve Foto-Fenton oksidasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Alınan numuneler 4000 rpm de 5 dk santrifüj edilmiştir. Renk giderim verimi için fotometrik ölçümler 510 nm dalga boyunda yapılmıştır.

#### 3.2.1. Fotoreaktör ve deney düzeneği

Deneysel aşamalarda 500 mL kapasiteli kesikli tip silindirik pyrex cam reaktör (50 cm x 4.6 cm) ve UV lamba (6 adet 8W UV-A) sistemi kullanılmıştır. Reaktördeki karışım alttan beslemeli hava akımı vasıtasıyla sağlanmıştır. Proseste kullanılan UV lamba sistemi fleksi saydam malzemeden yapılmış silindir şeklinde olup yüksekliği 33.5 cm ve çapı 14.3 cm' dir. İç yüzeyi alüminyum folyo ile kaplanmış olup, eşit aralıklarla heksagonal olarak maksimum 6 adet UV lambası konulmasına ve lamba tipinin değiştirilmesine olanak tanımaktadır. Lamba sisteminde tek tip UV aralığına sahip lamba kullanılmıştır. Bu lamba, UVA (315-400 nm) olarak Uluslararası Aydınlatma Komisyonu (International Commission on Illumination) sınıflandırmasında mevcuttur. Fotokatalitik ve Foto-Fenton deneyleri için deney düzeneği aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (Yatmaz H.C. ve ark., 2013).



**Şekil 3.2.** Fotokatalitik ve Foto-Fenton Oksidasyon Prosesinde UVA ışığı uygulanarak kullanılan reaktör sisteminin şematik gösterimi

### **3.2.2. Fotokatalitik proses çalışmaları**

Bu çalışmada tekstil atık sularında yoğun olarak bulunan Reaktif Red 180 boyar maddesinin belirli konsantrasyonlardaki çözeltileri kullanıldı. Fotokatalitik deneylerinde 100 ppm konsantrasyondaki boyar madde çözeltisi pH 4' e 0.1 M NaOH ve HCl ile ayarlandı, 500 ml boyar madde çözeltisi cam reaktöre konuldu. Daha sonra çeşitli miktarlarda ZnO katılarak, UV lambalar açılmış ve reaksiyon başlatılmıştır. Belirlenen optimum katalizör konsantrasyonunda optimum pH belirlendi. Son olarak belirlenen optimum koşullarda farklı boyar madde konsantrasyonları çalışıldı. Deneyler 100 dakika süreyle devam etmiş olup, her 20 dakikada bir alınan numunelere 5 dk. süreyle 4000 rpm de santrifüj işlemi uygulanmıştır. Santrifüj işlemi sonrasında alınan numunelerin konsantrasyon değişimi, kimyasal oksijen ihtiyacı ve renk giderimi verimleri incelendi.

#### **3.2.2.1. Optimum katalizör konsantrasyonu belirleme**

Optimum katalizör konsantrasyonu belirlemede 100 ppm konsantrasyonda hazırlanan 500 ml Reaktif Red 180 boyar maddesinin pH' ı 0.1 M NaOH ve HCl kullanılarak pH 4' e ayarlandı. Boya çözeltisi cam reaktöre alınarak üzerine 0.5 g/L konsantrasyonundaki ZnO eklendi. Daha sonra UV lambalar açıldı ve reaksiyon başlatıldı. Deney 100 dk boyunca sürdürüldü. Deney esnasında her 20 dk' da bir numune alınarak numuneler 4000 rpm de 5 dk santrifüjlendi. Absorbans, kimyasal oksijen ihtiyacı ve renk giderim verimleri belirlendi. Aynı işlemler pH 4' de 1 ve 1,5 g/L katalizör konsantrasyonları için de tekrarlanarak optimum katalizör konsantrasyonu belirlendi.

#### **3.2.2.2. Optimum pH belirleme**

Optimum pH belirlemede 100 ppm konsantrasyonda hazırlanan 500 ml Reaktif Red 180 boyar maddesinin pH' ı 0.1 M NaOH ve HCl kullanılarak pH 4' e ayarlandı. Boya çözeltisi cam reaktöre alınarak üzerine 1 g/L konsantrasyonundaki ZnO eklendi. Daha sonra UV lambalar açıldı ve reaksiyon başlatıldı. Deney 100 dk boyunca sürdürüldü. Deney esnasında her 20 dk' da bir numune alınarak numuneler 4000 rpm de 5 dk santrifüjlendi. Numunelerin konsantrasyon değişimi, kimyasal oksijen ihtiyacı ve renk giderim verimleri belirlendi. Aynı işlemler 1 g/L katalizör konsantrasyonunda, pH 7 ve



pH 10' a ayarlanmış boya çözeltileri için de tekrarlanarak optimum pH değeri belirlendi.

### **3.2.2.3. Boya konsantrasyonu çalışması**

Belirlenen optimum pH' da ve ZnO konsantrasyonunda 50, 100 ve 150 ppm boya çözeltileri denenerek farklı konsantrasyonlardaki konsantrasyon değişimi, renk giderim verimleri ve kimyasal oksijen ihtiyacı değerleri belirlendi.

### **3.2.3. Foto-Fenton proses çalışmaları**

Bu çalışmada da yine tekstil atık sularında yoğun olarak bulunan Reaktif Red 180 boyar maddesinin belirli konsantrasyonlardaki çözeltileri kullanıldı. Foto-Fenton deneylerinde 100 ppm konsantrasyondaki pH 3' e 0.1 M NaOH ve HCl ile ayarlanmış 500 ml boya çözeltisi cam reaktöre konuldu. Daha sonra çeşitli miktar ve konsantrasyonlarda  $Fe^{+2}$  ve  $H_2O_2$  çözeltisi katılarak, UV lambalar açılmış ve reaksiyon başlatılmıştır. Belirlenen optimum  $Fe^{2+}$  ve  $H_2O_2$  konsantrasyonunda optimum pH belirlendi. Son olarak belirlenen optimum koşullarda farklı boyar madde konsantrasyonları çalışıldı. Deneyler 100 dakika süreyle devam etmiş olup, her 20 dakikada bir alınan numuneler 5 dk. süreyle 4000 rpm de santrifüj işlemi uygulanmıştır. Santrifüj işlemi sonrasında alınan numunelerin konsantrasyon değişimi, kimyasal oksijen ihtiyacı ve renk giderimi verimleri incelendi.

#### **3.2.3.1. Optimum $Fe^{2+}$ konsantrasyonu belirleme**

Bu deneylerde 100 ppm konsantrasyondaki pH 3' e 0.1 M NaOH ve HCl ile ayarlanmış 500 ml boya çözeltisi cam reaktöre konuldu. Optimum  $Fe^{2+}$  konsantrasyonu belirleme deneyleri 1,6 mM  $H_2O_2$  konsantrasyonunda ve pH 3' de gerçekleştirildi. Cam reaktöre 30 mg/L konsantrasyonda  $Fe^{2+}$  ilave edildi. Daha sonra 1,6 mM  $H_2O_2$  ilave edilerek UV lambalar açıldı ve reaksiyon başlatıldı. Deney 100 dk boyunca sürdürüldü. Deney esnasında her 20 dk' da bir numune alınarak numuneler 4000 rpm' de 5 dk santrifüjlendi. Numunelerin konsantrasyon değişimi, kimyasal oksijen ihtiyacı ve renk giderim verimleri belirlendi. Aynı işlemler 15 mg/L, 60 mg/L ve 120 mg/L konsantrasyonlarındaki  $Fe^{2+}$  için tekrarlanarak optimum  $Fe^{2+}$  konsantrasyonu belirlendi.

### 3.2.3.2. Optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu belirleme

Optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu belirlemede 100 ppm konsantrasyondaki pH 3' e 0.1 M NaOH ve HCl ile ayarlanmış 500 ml boya çözeltisi cam reaktöre konuldu. Optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu belirleme deneyleri 30 mg/L Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonunda ve pH 3' de gerçekleştirildi. Cam reaktöre 30 mg/L konsantrasyonda Fe<sup>2+</sup> ilave edildi. Daha sonra 0,4 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilerek UV lambalar açıldı ve reaksiyon başlatıldı. Deney 100 dk boyunca sürdürüldü. Deney esnasında her 20 dk' da bir numune alınarak numuneler 4000 rpm' de 5 dk santrifüjlendi. Numunelerin konsantrasyon değişimi, kimyasal oksijen ihtiyacı ve renk giderim verimleri belirlendi. Aynı işlemler 0,8 ve 1,6 mg/L konsantrasyonlarındaki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> için tekrarlanarak optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu belirlendi.

### 3.2.3.3. Optimum pH belirleme

Optimum pH belirlemede 100 ppm konsantrasyonda hazırlanan 500 ml Reaktif Red 180 boyar maddesinin pH' ı 0.1 M NaOH ve HCl kullanılarak pH 3' e ayarlandı. Boya çözeltisi cam reaktöre alınarak üzerine 30 mg/L Fe<sup>2+</sup> ve 1,6 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklendi. Daha sonra UV lambalar açıldı ve reaksiyon başlatıldı. Deney 100 dk boyunca sürdürüldü. Deney esnasında her 20 dk' da bir numune alınarak numuneler 4000 rpm de 5 dk santrifüjlendi. Numunelerin konsantrasyon değişimi, kimyasal oksijen ihtiyacı ve renk giderim verimleri belirlendi. Aynı işlemler 30 mg/L Fe<sup>2+</sup> ve 1,6 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> için pH 7 ve pH 11' e ayarlanmış boya çözeltileri için de tekrarlanarak optimum pH değeri belirlendi.

### 3.2.3.4. Boya konsantrasyonu çalışması

Belirlenen optimum pH' da, Fe<sup>2+</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda 50, 100 ve 150 ppm boya çözeltileri denenerek konsantrasyon değişimi, renk giderim verimleri ve kimyasal oksijen ihtiyacı değerleri belirlendi.

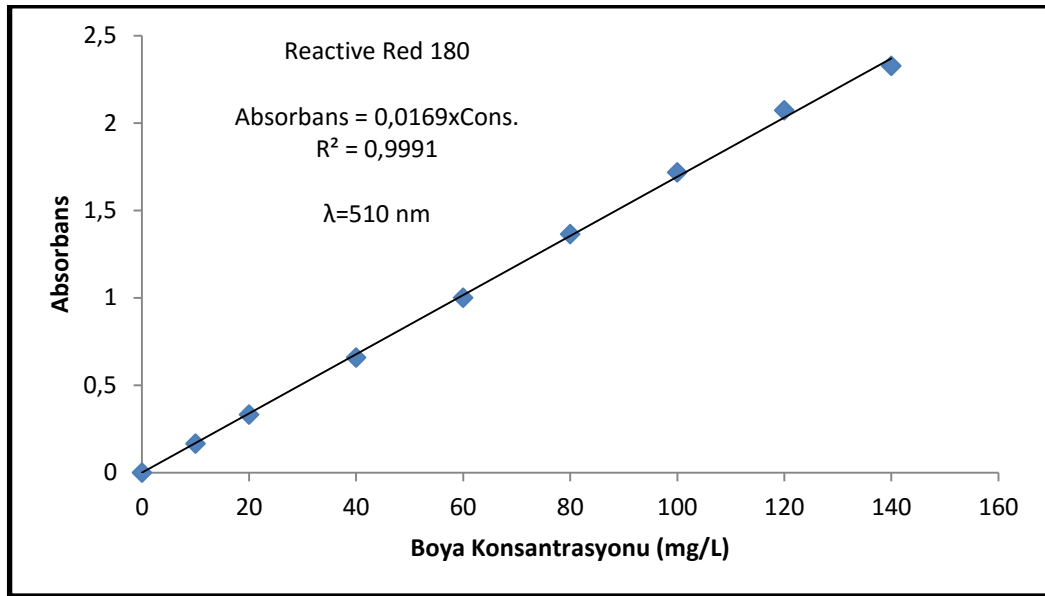
### 3.2.4. Analiz metotları

#### 3.2.4.1. Renk ölçümü

Renk ölçümü; spektrofotometre cihazında numuneler 10 mm olan quartz hücreye konularak 510 nm dalga boyunda absorbans birimi okunarak ölçülmüştür. Renk giderim verimleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% RGV = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100$$

Burada; renk giderim verimi (RGV) (%),  $C_0$  ve  $C_t$  sırasıyla başlangıç ve t anındaki boya konsantrasyonlarıdır.



**Grafik 3.1.** Absorbans ve boya konsantrasyonu arasındaki doğrusal ilişki

#### 3.2.4.2. Kimyasal oksijen ihtiyacı ölçümü

KOİ deneyleri APHA 5220 C' de belirtilen standart metot (kapalı reflux, titrimetrik metot) uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

##### 3.2.4.2.1. Kapsam

Sonuçlar kapalı reflüks titrasyon metodu ile belirlendi. Uçucu organik bileşikler kapalı sistemlerde oksidantlarla uzun süre temas halinde olduklarından tamamen oksitlenirler. Tüm kapaklar TFE çizgisinin sonuna kadar sıkılır ve kontrol edilir. Blok ısıtıcı kapasitesi ve istenilen hassasiyet derecesine göre tüp boyutları seçilir. Düşük KOİ

içerikli numuneler için 25x150 mm' lik tüpler kullanılır. Çünkü daha büyük hacimli bir numune arıtılabilir (Standart Methods 1998).

Bu prosedür KOİ değeri 40–400 mg/L arasındaki değerler için uygulanabilir. Seyreltmeyle daha yüksek değerler elde edilir. Alternatif olarak, daha büyük KOİ değerlerini hesaplamak için dikromat çözeltisinin daha yüksek konsantrasyonları kullanılır. 100 mg/L veya daha az KOİ değeri çok seyreltik dikromat parçalama çözeltisi veya çok seyreltik FAS titrantı kullanılarak elde edilebilir. 0.1 M çözeltiden daha az FAS titrantı kullanılarak doğruluk değeri arttırılabilir. Daha yüksek dikromat konsantrasyonu veya azaltılmış FAS konsantrasyonu ihtiyaç duyulan titrantın hacminden dolayı parçalama kabından çok ayırma kabında yapılan titrasyona ihtiyaç gösterir (Standart Methods 1998).

#### **3.2.4.2.2. Metot prensibi**

Pek çok organik madde kromik ve sülfirik asit karışımının kaynatılmasıyla oksitlenir. Numune potasyum dikromatla ( $K_2Cr_2O_7$ ) güçlü asit çözeltisinde refluks edilir. Parçalamadan sonra kalan  $K_2Cr_2O_7$ , ferrous amonyum sülfat ile titre edilir. Böylece harcanan  $K_2Cr_2O_7$ ' nin miktarı ve oksijene eşitlenmesiyle oksitlenebilen maddeler hesaplanır. Farklı hacimde numuneler kullanıldığında reaktiflerin ağırlıkları, hacimleri ve dayanım sabitlerinin oranları korunur. Eğer daha kısa sürelerde aynı sonuçlar elde edilirse, standart 2 saat refluks zamanı azaltılabilir. Çok düşük KOİ' li veya oldukça yüksek heterojen katı içerikli bazı numuneler çok güvenilir veriler elde etmek için tekrarlanabilir analize ihtiyaç duyabilirler (Standart Methods 1998).

#### **3.2.4.2.3. Kullanılan çözeltiler**

##### **Standart Potasyum Dikromat parçalama (digestion) çözeltisi, 0,01667 M;**

Bir miktar  $K_2Cr_2O_7$  150 °C' de 2 saat kurutulur, bundan 4,903 gr alınarak 500 mL distile suya ilave edilir. Daha sonra 167 mL konsantre  $H_2SO_4$  ve 33,3 gr  $HgSO_4$  ilave edilir. Oda sıcaklığına soğutulur ve 1000 mL' ye seyreltilir (Standart Methods 1998).

##### **Sülfirik asit reaktifi;**

Konsantre sülfirik asitin her 1 kg' na kristal ya da toz gümüş sülfattan ( $Ag_2SO_4$ ) 5,5 gr ilave edilir.  $Ag_2SO_4$ ' ın çözülmesi için 1-2 gün beklenir, karıştırılır (Standart Methods 1998).

#### **Ferroin indikatör çözeltisi;**

1,485 gr 1,10-phenanthroline monohidrat ve 695 mg FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O distile suda çözülür ve 100 mL' ye tamamlanır (Standart Methods 1998).

#### **Standart ferro amonyum sülat titrantı (FAS), yaklaşık 0,025 M;**

9,8 gr Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O distile suda çözülür. 5 mL konsantre H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edilir, soğutulur ve 1000 mL' ye seyreltilir. Hazırlanan bu çözelti, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> standardına karşı günlük olarak aşağıdaki şekilde standardize edilir (Standart Methods 1998).

Beher içerisine 5 mL çözelti alınır. Numune yerine 10 mL reaktif su ilave edilir. Oda sıcaklığına soğutulur. 1–2 damla ferroin indikatörü ilave edilir ve FAS ile titre edilir (Standart Methods 1998).

$$N = \frac{V_1}{V_{FAS}} \cdot 0.1$$

N : FAS Çözeltisinin normalitesi (N)

V<sub>1</sub>: K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> hacmi (ml)

V<sub>FAS</sub> : FAS titrasyon hacmi (ml)

#### **3.2.4.2.4. Deneysel prosedür**

İlk olarak tüpler ve kapaklar % 20' lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile yıkanır. Tablodan numune ve reaktif hacimlerine göre tüp seçilir. Titrasyon için mikrobüret kullanılır. Numune tüpe konur, üzerine parçalama çözeltisi ilave edilir. Dikkatlice sülfirik asit reaktifi tüpe konur. Asit tabakası numune-parçalama çözeltisi tabakasının altında oluşur. Tüplerin kapakları sıkıca kapatılır ve tamamen karıştırılır. Daha sonra tüpler 150 °C' de 2 saat termoreaktöre konur. İki saat sonra alınan numuneler oda sıcaklığına soğutulur. Civalı sülfat çökebilir fakat bu analizi etkilemeyecektir. Tüpler titrasyonun kolay yapılması için cam beherlere boşaltılır. İçerisine 0,10 mL (2 damla) ferroin indikatörü ilave edilir. Standardize edilmiş 0,10 M FAS ile titre edilirken karıştırılır. Son nokta mavi-yeşilden kırmızımsı kahveye döndüğü zamandır (Standart Methods 1998).

#### **3.2.4.2.5. Sonuçların hesaplanması**

$$KOİ \text{ (mg/l)} = \frac{(a - b) \cdot N \cdot 8 \cdot 1000}{V_{\text{örnek}}}$$

a = Şahit için kullanılan FAS, mL

b = Numune için kullanılan FAS, mL

M = FAS' ın molaritesi, 0,025 M

8000 = oksijenin miliequivalent ağırlığı x 1000 mL/L.

## BÖLÜM IV

### BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, önceden belirlenmiş olan tekstil endüstrisinde yoğun olarak kullanılan boya türü reactive mono azo Remazol Brilliant Red F3B (C.I. Reactive Red 180) boya çözeltisi kullanılarak verim belirleme çalışmaları yapılmıştır. Verim kıyaslamaları için Fotokatalitik ve Foto-Fenton oksidasyon prosesleri çalışılmıştır. Fotokatalitik oksidasyon prosesinde UV A lamba kullanılmış, katalizör miktarları ve pH sabit tutularak; boya çözeştilerinin renk ve kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimleri kıyaslanmıştır. Foto-Fenton oksidasyon prosesinde UV A lamba kullanılmış,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonları ve pH sabit tutularak farklı konsantrasyondaki boya çözeltilerinin renk ve kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimleri kıyaslanmıştır.

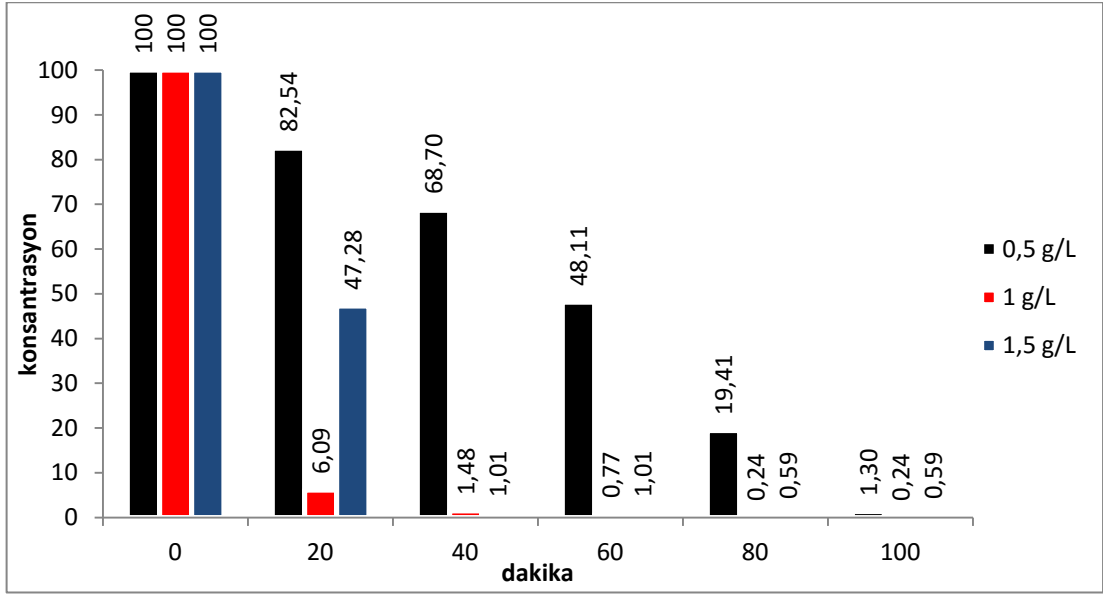
#### 4.1. Fotokatalitik Proses Çalışması

Fotokatalitik ileri oksidasyon metodu ile yapılan çalışmalarda optimum katalizör konsantrasyonu pH 4' de 100 ppm boya çözeltisi kullanılarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmada optimum katalizör konsantrasyonu 1 g/L olarak belirlenmiş, %99,8 renk giderimi ve %72,7 kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimi elde edilmiştir. Belirlenen bu optimum katalizör konsantrasyonunda değişik pH değerleriyle çalışma yapılmış ve optimum pH değerinin pH 4 olduğu yani verimin en yüksek olduğu pH değerinin pH 4 olduğu görülmüştür. Bu pH değerinde %99,8 renk giderim verimi elde edilirken %72,7 kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimi elde edilmiştir. Belirlenen optimum katalizör ve pH değerleri farklı konsantrasyonlardaki boya çözeltilerine uygulanmış ve 50 ppm boya çözeltisi için %80 kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi ile %100 renk giderim verimi, 100 ppm boya çözeltisi için %72,7 kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi ile %99,8 renk giderim verimi, 150 ppm boya çözeltisi için ise %69,4 kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi ile %99,1 renk giderim veriminin olduğu görülmüştür.

##### 4.1.1. Optimum katalizör konsantrasyonu belirleme

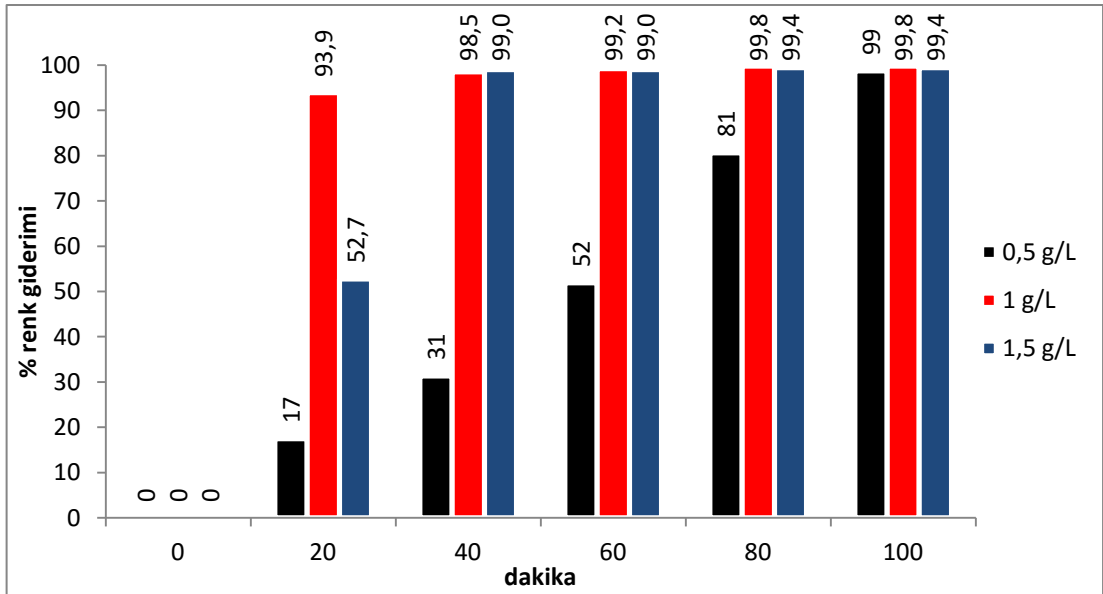
Renk ve kimyasal oksijen ihtiyacına fotokatalizör konsantrasyonun etkisini incelemek amacıyla 0,5 g/L, 1 g/L ve 1,5 g/L konsantrasyon değerleri çalışılmıştır. 0,5 g/L katalizör konsantrasyonunda renk giderim veriminin düşük olduğu gözlenmiştir. 1 g/L ve 1,5 g/L katalizör konsantrasyonlarında sırasıyla %99,8 ve %99,4 renk giderimi elde edilmiştir.

Optimum katalizör konsantrasyonu 1 g/L olarak belirlenmiştir. Bu katalizör konsantrasyonunda %99,8 renk giderim verimi ve %72,7 KOİ giderimi elde edilmiştir.



**Grafik 4.1.** Farklı katalizör konsantrasyonları için RR 180 konsantrasyonu değişimi sonuçları grafiği ( pH 4, 100 ppm RR180,  $\lambda=510$  nm )

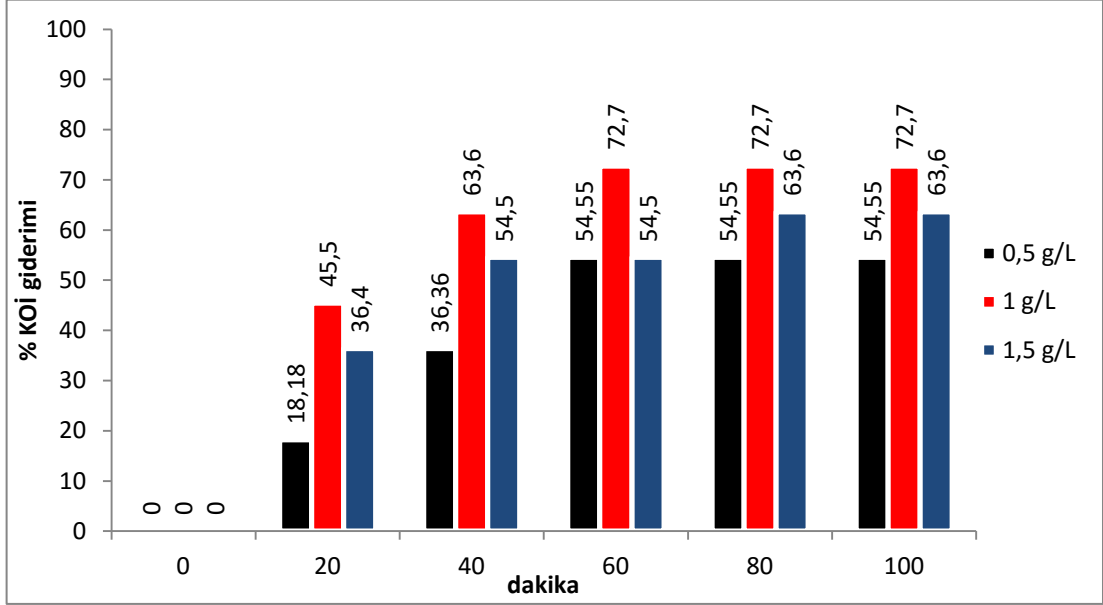
Grafik 4.1.' de görüldüğü gibi 100. dakikada 1 g/L katalizör konsantrasyonunda boya konsantrasyonu 0,24 ppm iken, 0,5 g/L ve 1,5 g/L katalizör konsantrasyonlarında ise boya konsantrasyonu sırasıyla 1,30 ve 0,59 ppm' e düşmüştür. Boya konsantrasyonunda en fazla azalmanın olduğu katalizör konsantrasyonu 1 g/L olarak bulunmuştur.



**Grafik 4.2.** Farklı katalizör konsantrasyonları için % renk giderim sonuçları grafiği ( pH 4, 100 ppm RR180,  $\lambda=510$  nm )



Grafik 4.2.' de görüldüğü gibi 100. dakikada 1,0 g/L katalizör konsantrasyonu için %99,8 renk giderim verimi elde edilirken, 0,5 g/L için %99, 1,5 g/L için ise %99,4 renk giderim verimi elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar dahilinde uygun renk giderim verimine 1 g/L katalizör konsantrasyonu ile ulaşılacağı sonucuna varılmıştır.

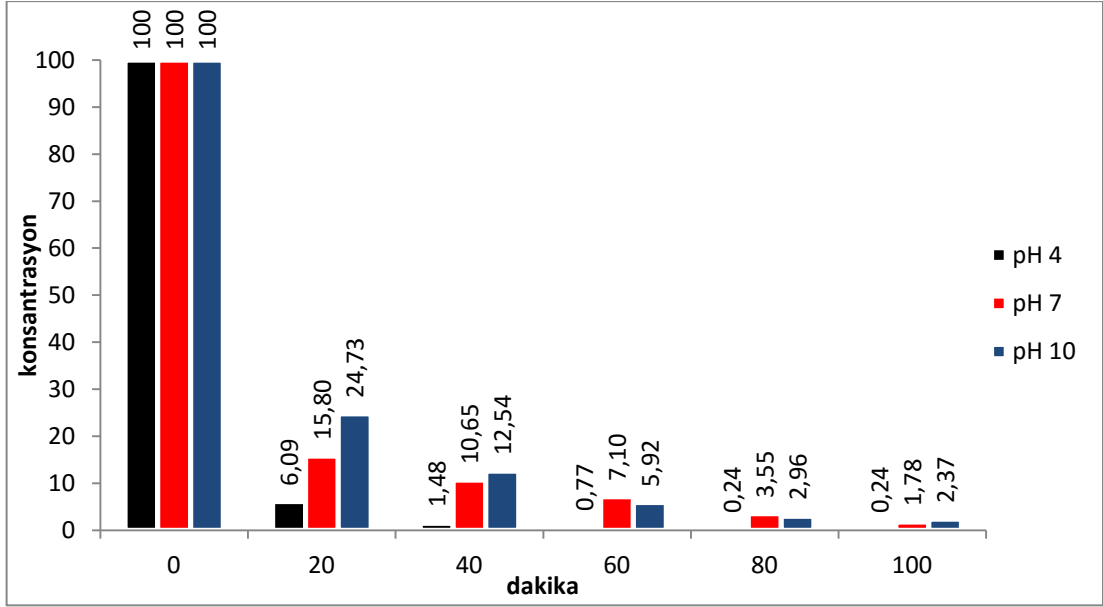


**Grafik 4.3.** Farklı katalizör konsantrasyonları için % KOİ giderim sonuçları grafiği  
( pH 4, 100 ppm RR180,  $\lambda=510$  nm )

Farklı katalizör konsantrasyonlarında kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimleri incelendiğinde Grafik 4.3.' de görüldüğü gibi 100. dakika da 0,5 g/L için %54,55 1 g/L için %72,7 1,5 g/L için %63,6 giderim verimleri elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar mukayese edildiğinde ideal kimyasal oksijen ihtiyacı giderim veriminin 1 g/L katalizör konsantrasyonunda gerçekleştiği görülmektedir.

#### 4.1.2. Optimum pH belirleme

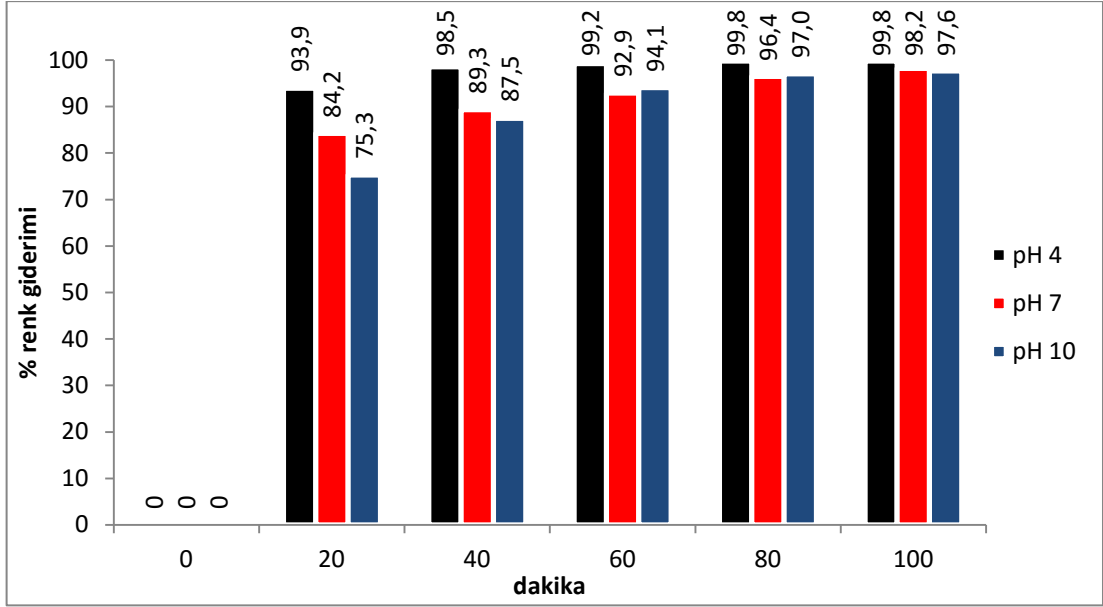
Renk ve kimyasal oksijen ihtiyacına pH etkisini incelemek amacıyla pH 4, pH 7 ve pH 10 değerleri çalışılmıştır. Fotokatalitik oksidasyon için optimum pH, pH 4 olarak belirlenmiştir. Bu pH değeri için %99,8 renk giderim verimi ve %72,7 KOİ giderim verimi elde edilmiştir.



**Grafik 4.4.** Farklı pH değerleri için RR 180 konsantrasyonu değişimi sonuçları grafiği  
( 1 g/L ZnO, 100 ppm RR180,  $\lambda=510$  nm )

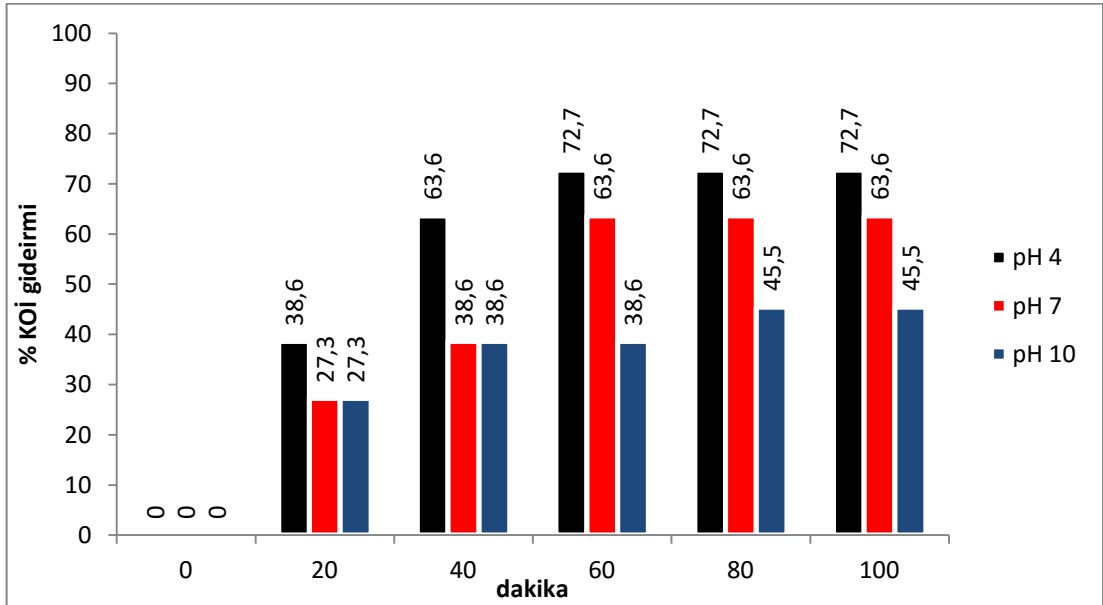
Bütün pH değerlerinde boya konsantrasyonu değerinde yani renk giderim veriminde bir azalma olduğu Grafik 4.4.' de görülmektedir. Ancak konsantrasyon değerindeki değişimin fazla olduğu pH değeri pH 4 olduğu grafikten anlaşılmaktadır. Belirlenen bu uygun pH değerinde gerçekleştirilen oksidasyon sonunda ortamda kalan boya konsantrasyonunun 0,24 ppm olduğu görülmüştür.

Nötür ve bazik pH' larda daha hafif negatif yüzey yük yoğunluğu oluşmasına karşın asidik pH' da ZnO yüzey yük yoğunluğu anataz ve rutileden daha pozitif bir değere sahiptir. Negatif yük yoğunluğunun fazla olduğu pH 10' da boya molekülleri doğrudan görsel olarak fark edilebilecek ölçüde aşırı bir şekilde ZnO' ya adsorbe olmaktadır ve fotokatalitik oksidasyonu engellemektedir. Ortam pH' sının artmasına bağlı olarak boya adsorpsiyonu azalmakta ve adsorpsiyon azalışı da boya moleküllerinin oksidasyonu azalmaktadır.



**Grafik 4.5.** Farklı pH değerleri için % renk giderim sonuçları grafiği  
( 1 g/L ZnO, 100 ppm RR180,  $\lambda=510$  nm )

Grafik 4.5.' da görüldüğü gibi 100. dakikada 100 ppm konsantrasyondaki boya çözeltisi için pH 4' de %99,8 pH 7' de %98,2 pH 10' da ise %97,6 renk giderim verimleri elde edilmiştir. Buradan optimum pH değerinin pH 4 olduğu grafikten anlaşılmaktadır.

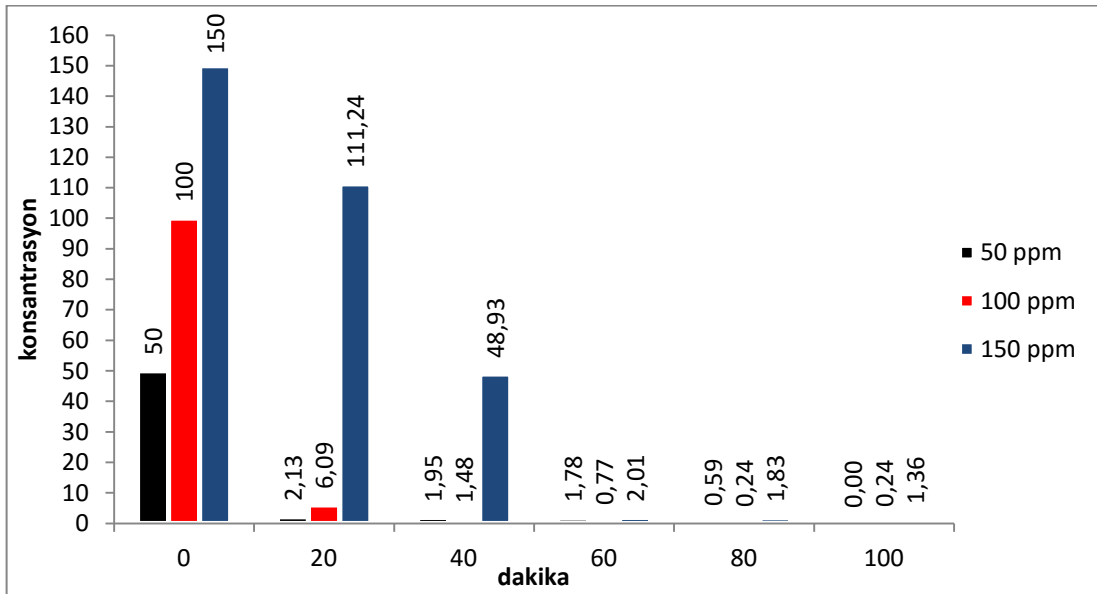


**Grafik 4.6.** Farklı pH değerleri için % KOİ giderim sonuçları grafiği  
( 1 g/L ZnO, 100 ppm RR180,  $\lambda=510$  nm )

Grafik 4.6. da görüldüğü üzere pH 4' de kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimi %72,7 olarak belirlenmiştir.

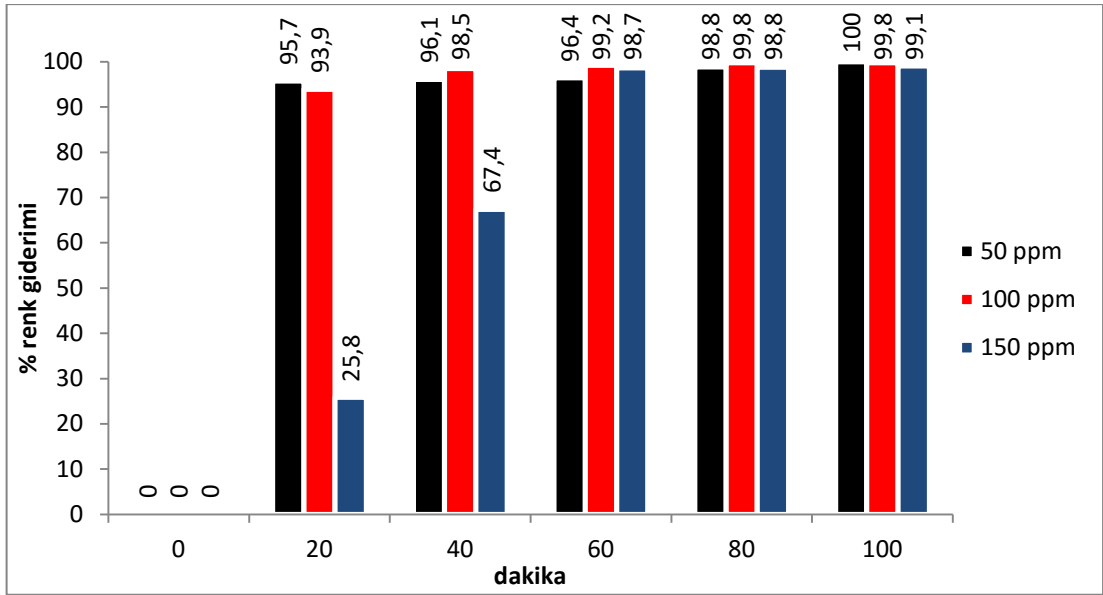
#### 4.1.3. Boya konsantrasyonu çalışması

Farklı boya konsantrasyonları çalışmasında 50, 100 ve 150 ppm konsantrasyonundaki boya çözeltileri için optimizasyon çalışmaları ile belirlenen 1 g/L ve pH 4 değerlerinde renk ve kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimleri incelenmiştir. Bu optimum şartlar altında 50 ppm boya çözeltisinde %100 renk giderimi verimi ile %80 kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimi, 100 ppm boya çözeltisinde %99,8 renk giderim verimi ile %72,7 kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimi, 150 ppm boya çözeltisinde ise %99,1 renk giderimi verimi ile %69,4 kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimi elde edilmiştir.



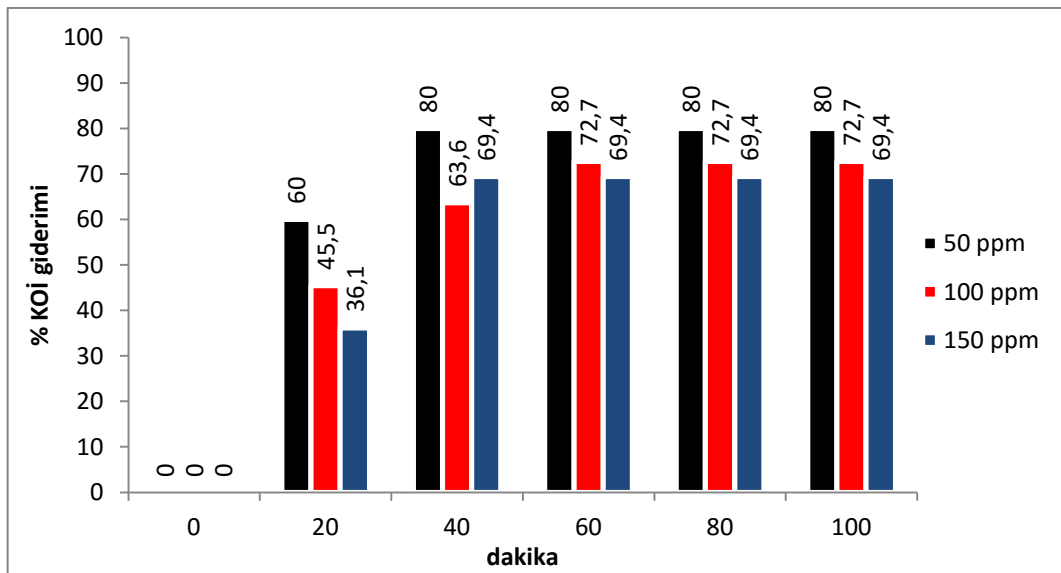
**Grafik 4.7.** Farklı boya konsantrasyonları için RR 180 konsantrasyonu değişimi sonuçları grafiği ( 1 g/L ZnO, pH 4,  $\lambda=510$  nm )

Grafik 4.7.' de farklı boya konsantrasyonlarının belirlenen uygun şartlarda konsantrasyonlarında meydana gelen değişim gösterilmiştir. Boya konsantrasyonunda ki artışla katalizör yüzeyinde adsorblanan boya miktarı da artacağından katalizör ile ışık teması azalacaktır. Işık ile teması azalan katalizörün radikal oluşturma eğiliminde de azalma meydana gelecektir. Buna bağlı olarak renk giderim verimi artan boya konsantrasyonuyla azalma göstermiştir. Yine radikal oluşumunda meydana gelen azalma ile reaksiyon yavaşlayacağından kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminde de boya konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak bir azalma meydana gelmiştir. 50 ppm boya çözeltisinde 100. dakikada ortamda boya kalmazken 100 ppm de 0,24, 150 ppm de ise 1,36 ppm konsantrasyonda boya kaldığı görülmüştür.



**Grafik 4.8.** Farklı boya konsantrasyonları için % renk giderim sonuçları grafiği  
( 1 g/L ZnO, pH 4,  $\lambda=510$  nm )

Grafik 4.8.' de görüldüğü gibi 1 g/L katalizör konsantrasyonunda ve pH 4 değerinde 100. dakikada 50 ppm konsantrasyonundaki boya çözeltisinde %100, 100 ppm konsantrasyonundaki boya çözeltisinde %99,8, 150 ppm konsantrasyondaki boya çözeltisinde %99,1 renk giderim verimi elde edilmiştir.



**Grafik 4.9.** Farklı boya konsantrasyonları için % KOİ giderim sonuçları grafiği  
( 1 g/L ZnO, pH 4,  $\lambda=510$  nm )

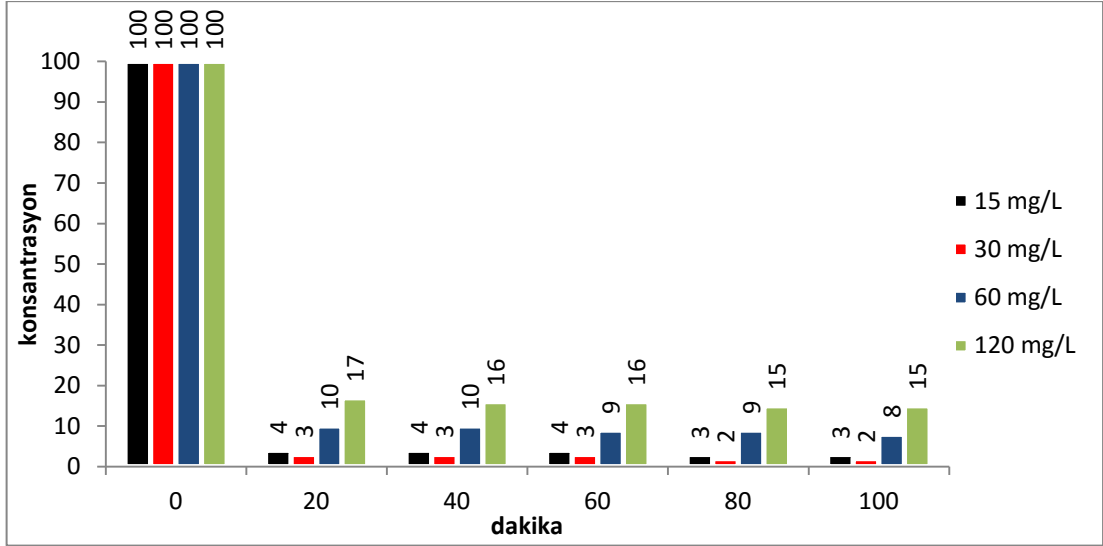
pH 4' de 1 g/L katalizör konsantrasyonu için 50 ppm boya çözeltisinde 100. dakikada %80, 100 ppm boya çözeltisi için %72,7 ve 150 ppm boya çözeltisi için ise %69,4 kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimi elde edilmiştir.

## 4.2. Foto Fenton Prosesi Çalışmaları

Foto Fenton ileri oksidasyon metodu ile yapılan çalışmalarda optimum  $\text{Fe}^{2+}$  konsantrasyonu pH 3' de ve 1,6 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonunda 100 ppm boya çözeltisi kullanılarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmada optimum  $\text{Fe}^{2+}$  konsantrasyonu 30 mg/L olarak belirlenmiş, %98 renk giderimi ve %81,82 kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimi elde edilmiştir. Belirlenen bu optimum  $\text{Fe}^{2+}$  konsantrasyonunda optimum  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonu belirleme çalışmaları yapılmış, pH 3' de ve 30 mg/L  $\text{Fe}^{2+}$  konsantrasyonunda 100 ppm boya çözeltisi için optimum  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonu 1,6 mM olarak bulunmuştur. Bu optimum  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonunda %98 renk giderim verimi ve %81,82 kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimi elde edilmiştir. Belirlenen  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonunda 100 ppm boya çözeltisinde değişik pH değerleriyle çalışma yapılmış ve optimum pH değerinin pH 3 olduğu yani verimin yüksek olduğu pH değerinin pH 3 olduğu görülmüştür. Belirlenen optimum  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonları ve optimum pH değerinde farklı konsantrasyonlardaki boya çözeltileri ile yapılan çalışmada 50 ppm konsantrasyonundaki boya çözeltisi için %100 renk giderim verimi ile %79,17 kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimi, 100 ppm konsantrasyonundaki boya çözeltisi için %98 renk giderim verimi ile %81,82 kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimi, 150 ppm konsantrasyonundaki boya çözeltisi için %93 renk giderim verimi ile %67,57 kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimi elde edilmiştir.

### 4.2.1. Optimum $\text{Fe}^{2+}$ konsantrasyonu belirleme

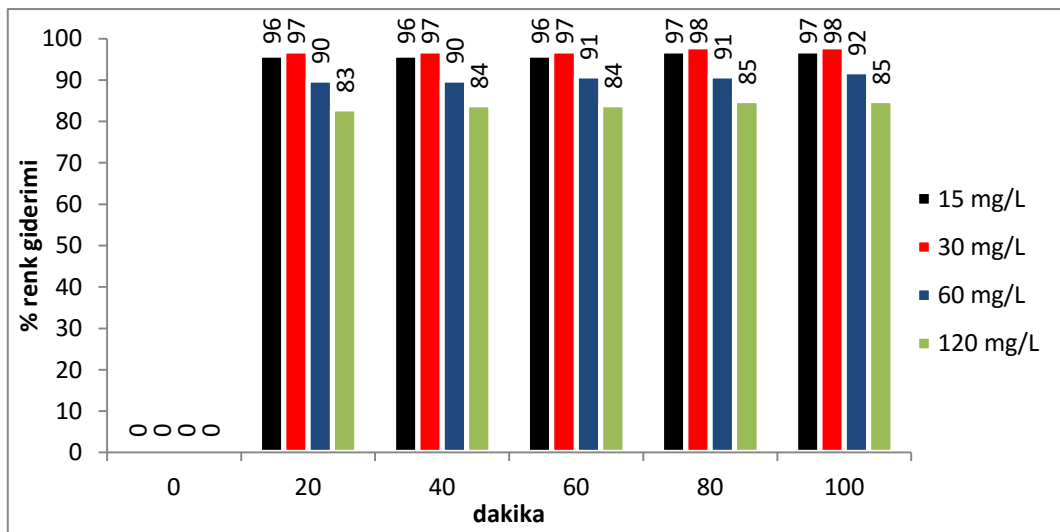
Optimum  $\text{Fe}^{2+}$  konsantrasyonu belirleme çalışmalarında 15 mg/L, 30 mg/L, 60 mg/L ve 120 mg/L  $\text{Fe}^{2+}$  konsantrasyonları ile denemeler yapılmış ve en yüksek verimin 30 mg/L ile gerçekleştiği en düşük verimin 120 mg/L konsantrasyonunda gerçekleştiği görülmüştür. Optimum  $\text{Fe}^{2+}$  konsantrasyonu olan 30 mg/L değerinde %98 renk giderim verimi elde edilmiş ve %80 kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimi elde edilmiştir.



**Grafik 4.10.** Farklı  $\text{Fe}^{2+}$  konsantrasyonları için RR 180 konsantrasyonundaki değişim sonuçları grafiği ( 1,6 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 100 ppm RR180, pH 3,  $\lambda=510$  nm )

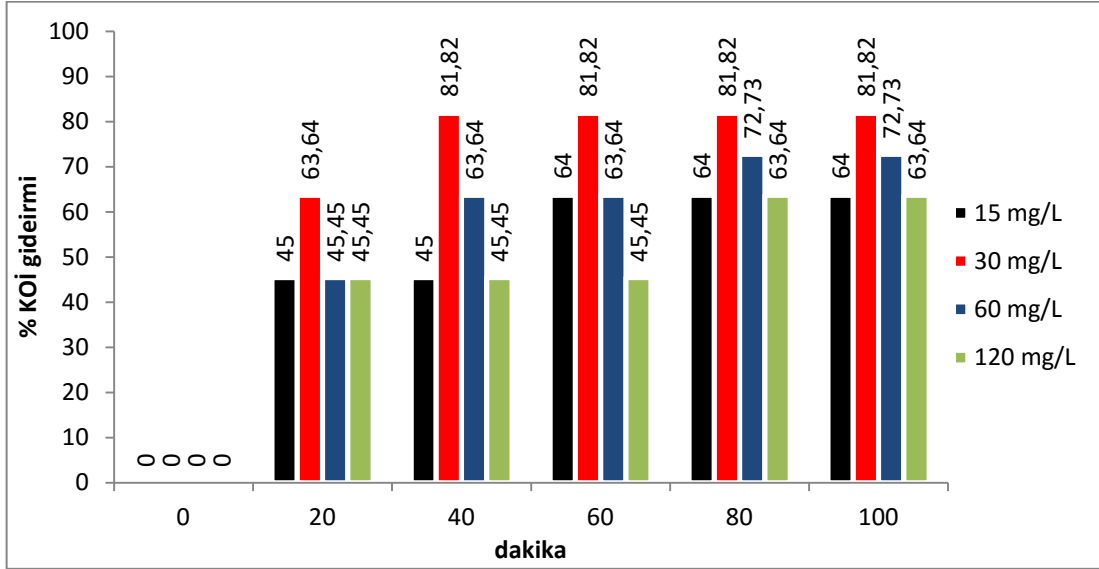
Grafikte görüldüğü üzere 100. dakikada ortamda kalan boya konsantrasyonunun en az olduğu yani renk gideriminin en fazla verimle gerçekleştiği  $\text{Fe}^{2+}$  konsantrasyonu değerininin 30 mg/L olduğu görülmüştür.

Artan  $\text{Fe}^{2+}$  miktarına bağlı olarak sistem için gerekli aktif malzemelerin sayısı artmakta, ışık absorpsiyonu ve  $\text{OH}^\cdot$  radikallerinin oluşmasından dolayı sistemde gerçekleşen reaksiyonlar hızlanmaktadır. Ancak grafikte  $\text{Fe}^{2+}$  artışına bağlı olarak ortamda kalan boya konsantrasyonu artmaktadır. Bu durum ortamda konsantrasyonu fazlaca artan  $\text{Fe}^{2+}$  ile birleşen  $\text{H}_2\text{O}_2$  renginin absorbans değerini artırdığı ile açıklanabilir.



**Grafik 4.11.** Farklı  $\text{Fe}^{2+}$  konsantrasyonları için % renk giderim sonuçları grafiği ( 1,6 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 100 ppm RR180, pH 3,  $\lambda=510$  nm )

Grafik 4.11.' de görüldüğü gibi en yüksek renk giderim verimine sahip olan  $\text{Fe}^{2+}$  konsantrasyon değerinin 30 mg/L olduğu ve en düşük renk giderim verimine sahip olan değer 120 mg/L olduğu anlaşılmış ve optimum değer 30 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu konsantrasyonda %98 renk giderim verimi elde edilmiştir.



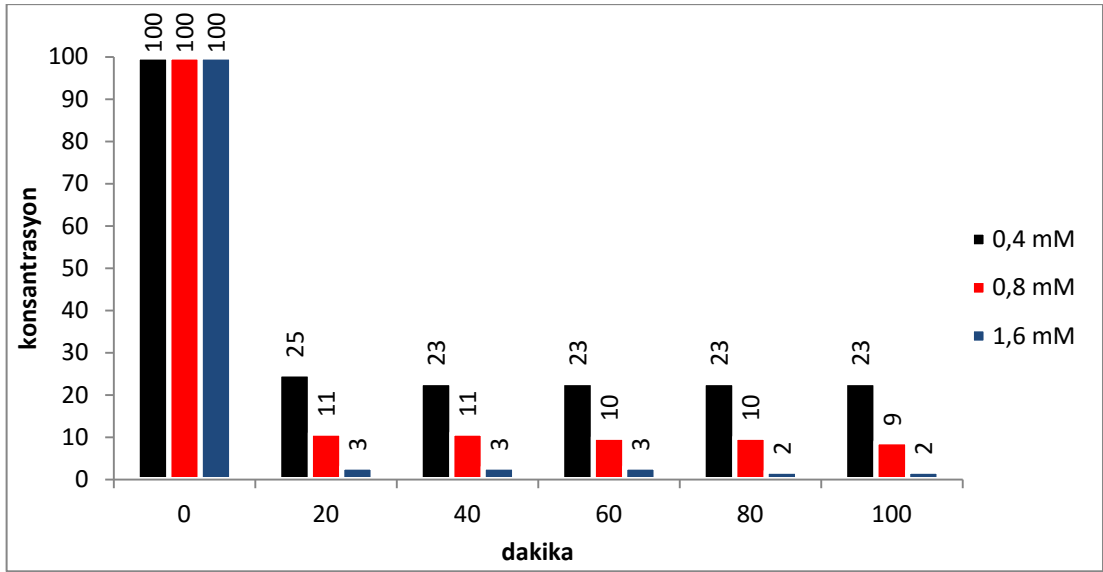
**Grafik 4.12.** Farklı  $\text{Fe}^{2+}$  konsantrasyonları için % KOİ giderim sonuçları grafiği  
( 1,6 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 100 ppm RR180, pH 3,  $\lambda=510$  nm )

Grafik 4.12 den anlaşılacağı üzere pH 3' de, 100 ppm boya konsantrasyonu ve 1,6 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonunda en yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi 30 mg/L  $\text{Fe}^{2+}$  konsantrasyonunda gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Bu konsantrasyon değerinde %81,82 kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimi elde edilmiştir.

#### 4.2.2. Optimum $\text{H}_2\text{O}_2$ konsantrasyonu belirleme

Foto-Fenton kimyasalıyla boyaların parçalanmasında  $\text{H}_2\text{O}_2$ ' nin maliyetinden dolayı bir uygun  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonunun seçimi önemli bir noktadır. Optimum  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonu belirleme çalışmalarında 0,4 mM, 0,8 mM ve 1,6 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonları ile denemeler yapılmış ve en yüksek verimin 1,6 mM ile gerçekleştiği en düşük verimin 0,4 mM konsantrasyonunda gerçekleştiği görülmüştür. Optimum  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonu olan 1,6 mM değerinde %98 renk giderim verimi elde edilmiş ve %81,82 kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimi elde edilmiştir.

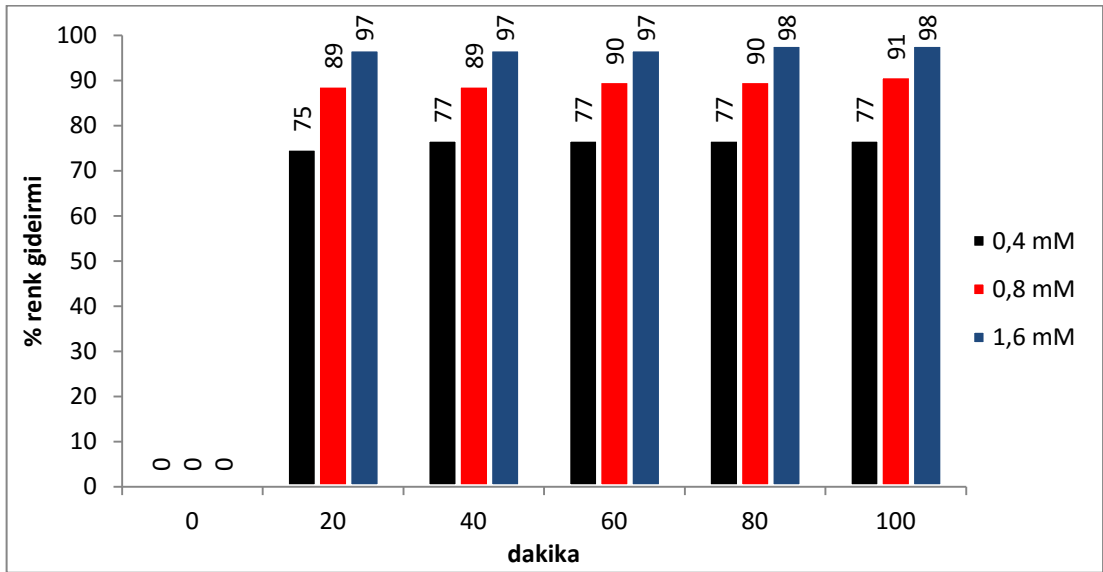




**Grafik 4.13.** Farklı  $H_2O_2$  konsantrasyonları için RR 180 konsantrasyonu değişimi sonuçları grafiği ( 30 mg/L  $Fe^{2+}$ , 100 ppm RR180, pH 3,  $\lambda=510$  nm )

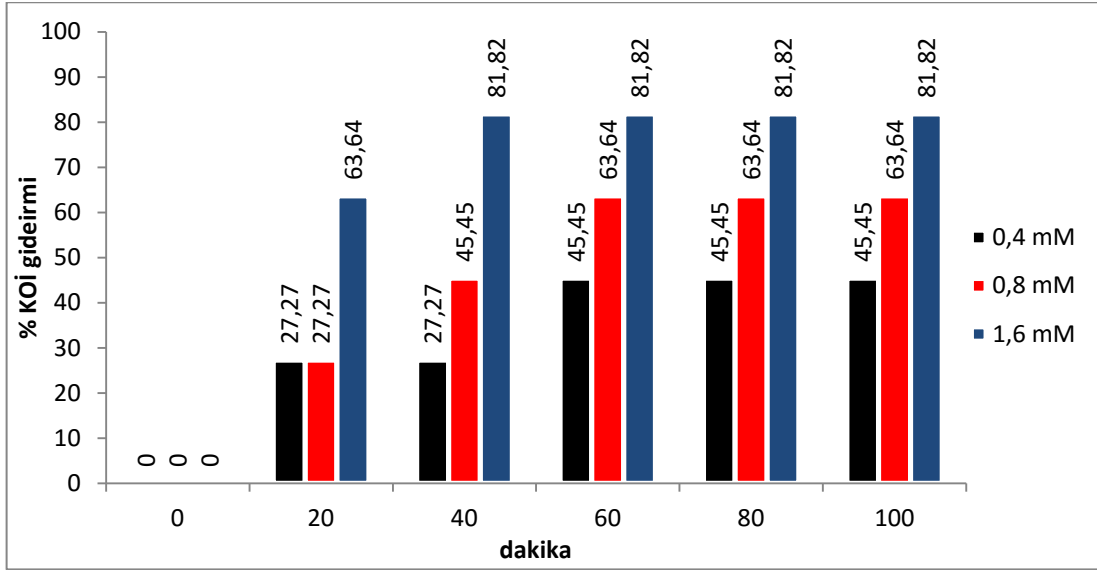
Grafikte anlaşıldığı gibi ortamda kalan boya konsantrasyonu değerinin en az olduğu yani renk giderim veriminin en yüksek olduğu değerin 1,6 mM  $H_2O_2$  konsantrasyonunda gerçekleştiği görülmüştür.

Beklendiği gibi  $H_2O_2$ ' nin çoğu reaksiyonun ilk aşamasında tüketildi. Bu durum sistemin ilk dakikalarında Fenton ve Foto-Fenton reaksiyonlarının kararlı oluşuyla ve tepkimeye giren maddelerin büyük bir yüzdesinin reaksiyon oranını hızlı bir şekilde artırmasıyla açıklanabilir.



**Grafik 4.14.** Farklı  $H_2O_2$  konsantrasyonları için % renk giderim sonuçları grafiği ( 30 mg/L  $Fe^{2+}$ , 100 ppm RR180, pH 3,  $\lambda=510$  nm )

Grafik 4.14.' den anlaşılacağı üzere en yüksek renk giderim verimine sahip olan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyon değerinin %98 renk giderim verimi ile 1,6 mM olduğu görülmektedir.



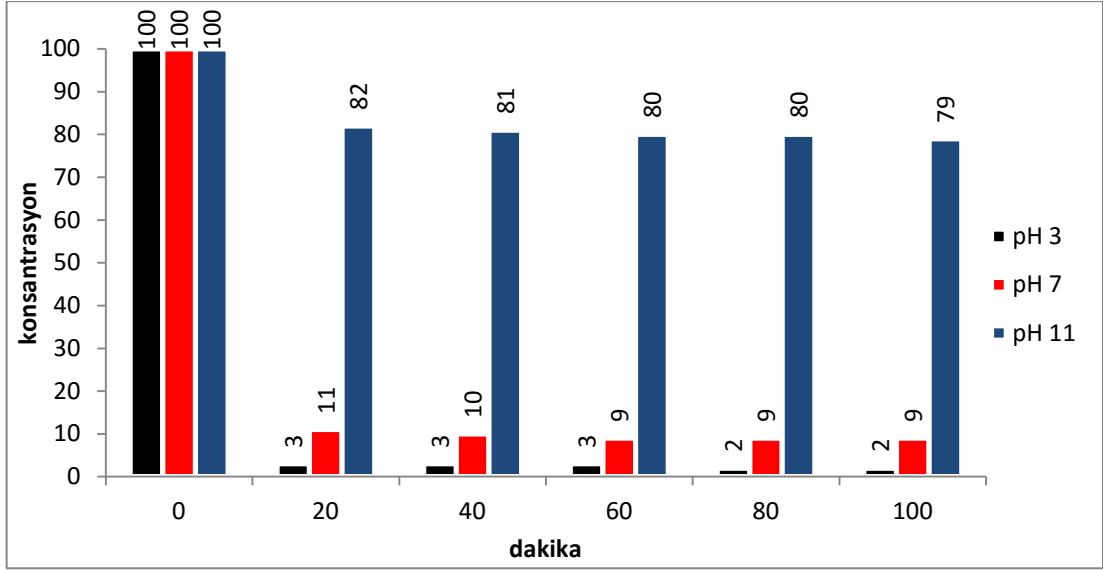
**Grafik 4.15.** Farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonları için % KOİ giderim sonuçları grafiği  
( 30 mg/L Fe<sup>2+</sup>, 100 ppm RR180, pH 3, λ=510 nm )

Grafik 4.15.' den anlaşılacağı üzere pH 3 de 30 mg/L Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonunda 100 ppm boyada en yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimi 1,6 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda %81,82 olarak gerçekleşmiştir.

Artan oksidan miktarının belli bir doza kadar giderimi iyileştirdiği, ancak belli bir dozdan sonra aşırı oksidan varlığının •OH radikali ile reaksiyona girerek oksidasyon verimini düşürdüğü daha önceki pek çok çalışmada literatürler incelenerek gözlemlenmiştir (Shu ve diğ., 2004; Kurbus ve diğ., 2003; Buxton ve diğ., 1988).

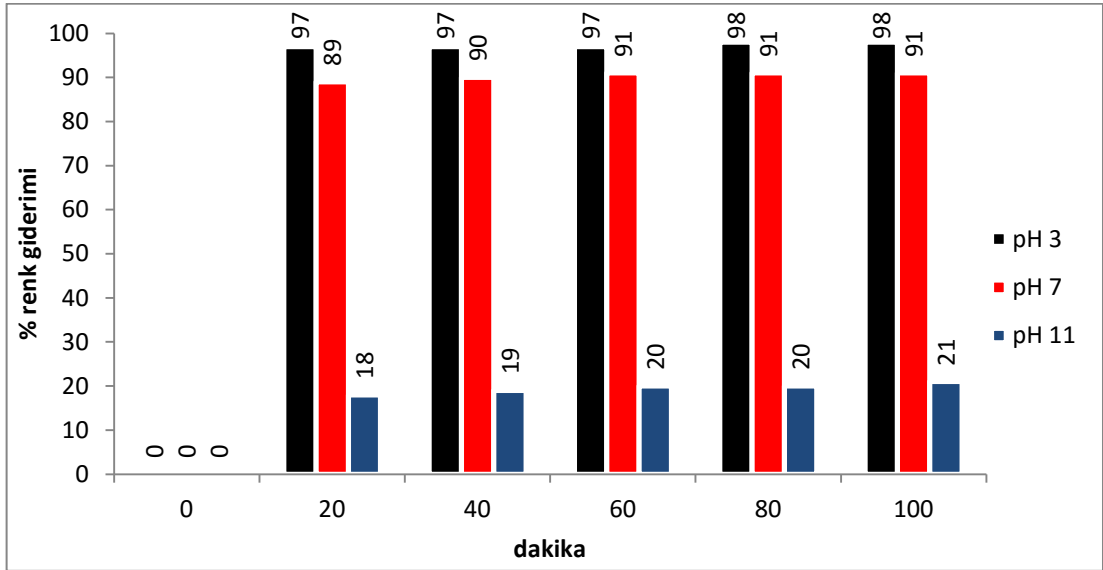
#### 4.2.3. Optimum pH blirleme

Fenton sistemleriyle üretilen OH• radikalleri ortam pH' sından etkilenir. OH• radikalleri özellikle asidik şartlar altında etkili bir şekilde biçimlenebilir. Renk ve kimyasal oksijen ihtiyacına pH etkisini incelemek amacıyla pH 3, pH 7 ve pH 11 değerleri çalışılmıştır. Foto-Fenton oksidasyonu için optimum pH, pH 3 olarak belirlenmiştir. Bu pH değeri için %98 renk giderim verimi ve %81,82 KOİ giderim verimi elde edilmiştir.



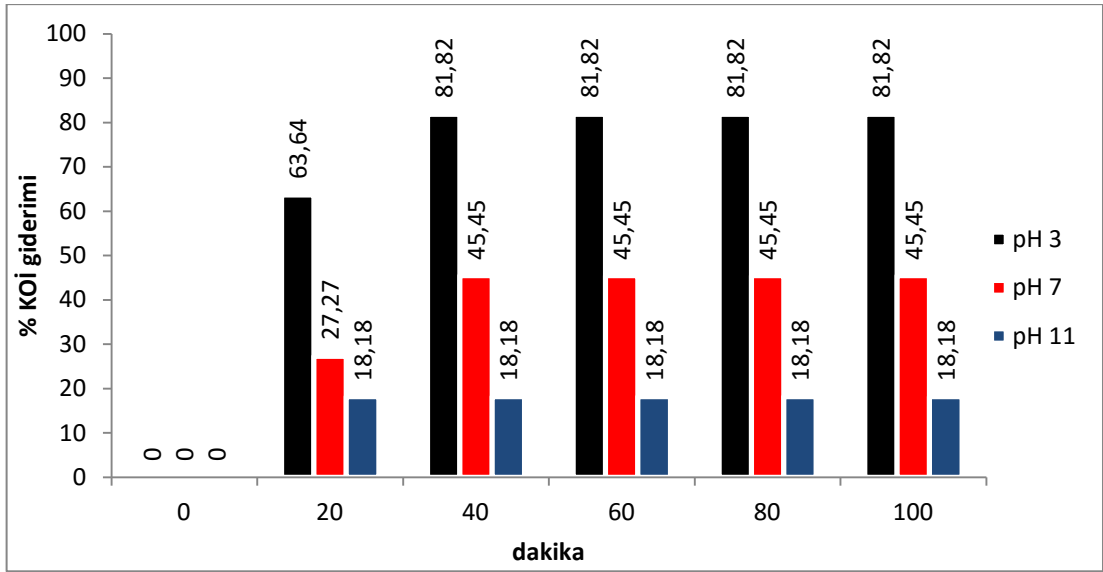
**Grafik 4.16.** Farklı pH değerleri için RR 180 konsantrasyonu değişimi sonuçları grafiği  
( 1,6 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30 mg/L Fe<sup>2+</sup>, 100 ppm RR180, pH 3, λ=510 nm )

Grafikten de anlaşılacağı gibi boya konsantrasyonu değerindeki azalmanın en fazla olduğu değerin pH 3 olduğu görülmüş ve bu değerde ortamda 2 ppm konsantrasyonunda boya kalmıştır.



**Grafik 4.17.** Farklı pH değerleri için % renk giderim sonuçları grafiği  
( 1,6 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30 mg/L Fe<sup>2+</sup>, 100 ppm RR180, pH 3, λ=510 nm )

Grafik 4.17. de görüldüğü gibi 100. dakikada 100 ppm konsantrasyondaki boya için pH 3' de %98, pH 7' de %91, pH 10' da ise %21 renk giderim verimleri elde edilmiştir. Buradan optimum pH değerinin pH 3 olduğu anlaşılmaktadır.



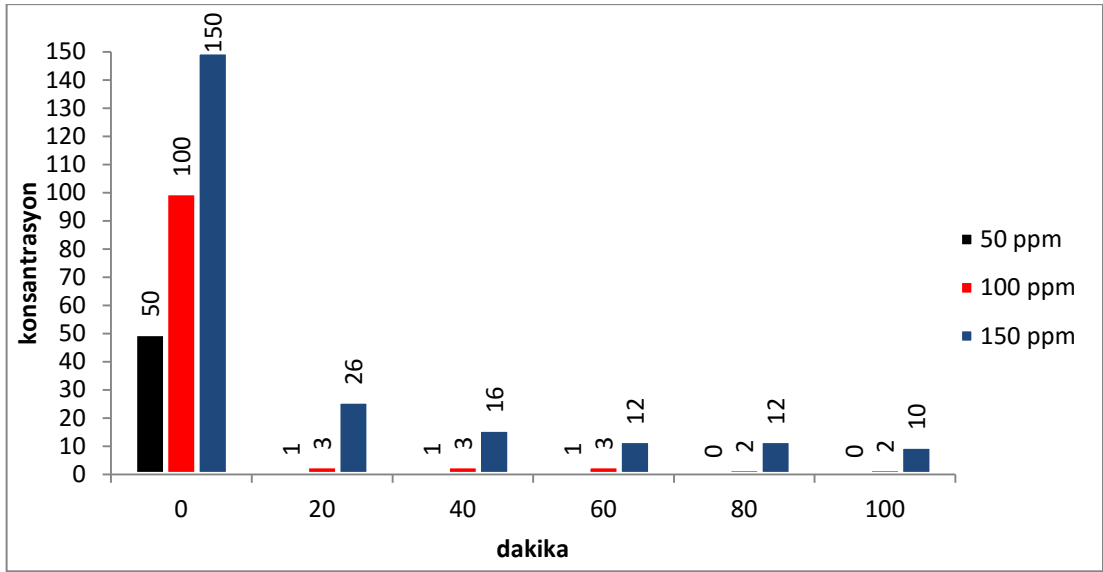
**Grafik 4.18.** Farklı pH değerleri için % KOİ giderim sonuçları grafiği  
( 1,6 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30 mg/L Fe<sup>2+</sup>, 100 ppm RR180, pH 3, λ=510 nm )

Grafik 4.18’ de görüldüğü üzere pH 3’ de kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimi %81,82 olarak belirlenmiştir.

Zayıf bir asit olan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>’ in yüksek pH’ ta HO<sub>2</sub><sup>-</sup> ve H<sup>+</sup> iyonlarına (pKa=11.8) dissosiyasyonunun artması nedeniyle, alkali ortamda reaksiyona girecek OH<sup>•</sup> radikalinde azalma olması beklenmektedir. Bu durum, pH=10’ dan sonra ve özellikle pH = 12’ de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C prosesinin giderim veriminde hızla azalma kaçınılmazdır (Behnajady ve diğ., 2003; Majcen-Le Marchal ve diğ., 1997; Galindo ve Kalt, 1998).

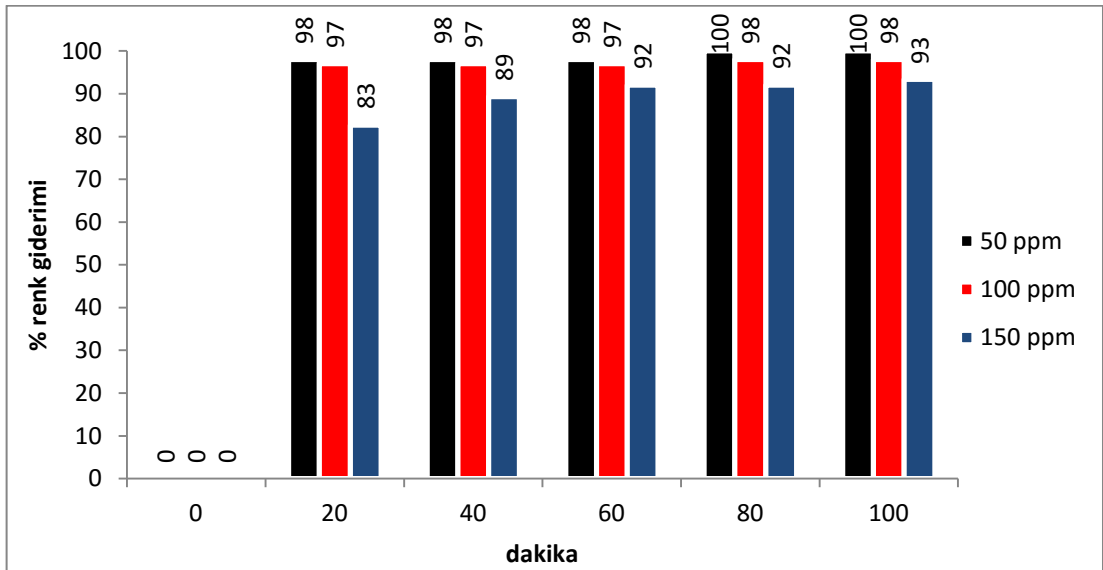
#### 4.2.4. Boya konsantrasyonu çalışması

Farklı boya konsantrasyonları çalışmasında 50, 100 ve 150 ppm konsantrasyonundaki boya çözeltileri için 30 mg/L Fe<sup>2+</sup> ve 1,6 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda renk ve KOİ giderim verimleri incelenmiştir. En düşük giderim verimi 150 ppm de olduğu görülmüştür. Farklı konsantrasyonlardaki boya çözeltileri ile yapılan çalışmada 50 ppm konsantrasyonundaki boya çözeltisi için %100 renk giderim verimi ile %79,17 kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimi, 100 ppm konsantrasyonundaki boya çözeltisi için %98 renk giderim verimi ile %81,82 kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimi, 150 ppm konsantrasyonundaki boya çözeltisi için %93 renk giderim verimi ile %67,57 kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimi elde edilmiştir.



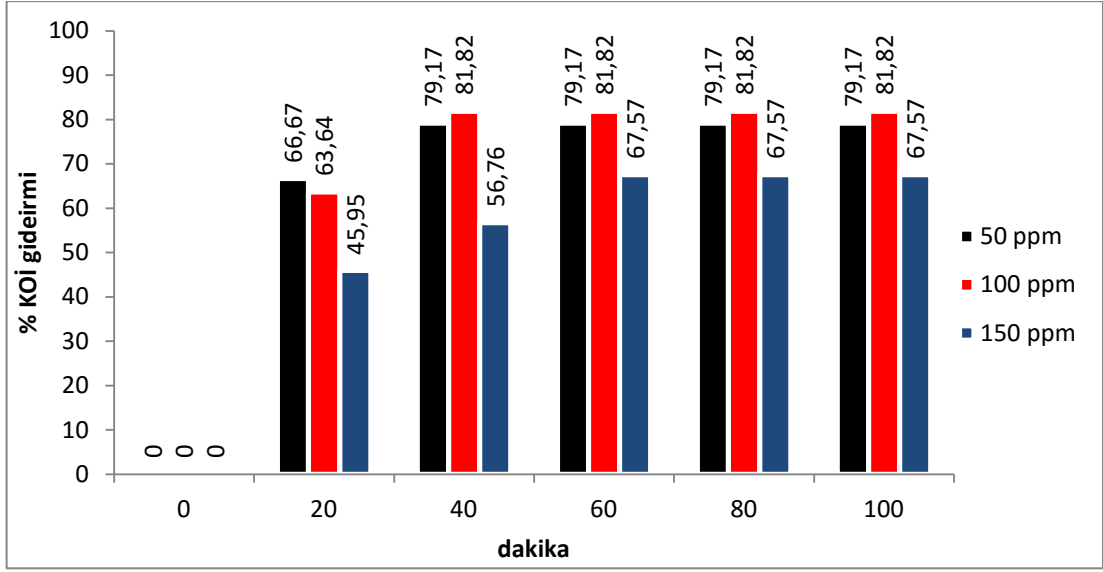
**Grafik 4.19.** Farklı boya konsantrasyonları için RR 180 konsantrasyonu değişimi sonuçları grafiği ( 1,6 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30 mg/L Fe<sup>2+</sup>, pH 3, λ=510 nm )

100. dakikada 50 ppm boya konsantrasyonunda ortamda boya kalmadığı, 100 ppm boya konsantrasyonunda ortamda kalan boya konsantrasyonu 2 ppm olduğu ve 150 ppm boya konsantrasyonunda ortamda kalan boya konsantrasyonu 10 ppm olduğu görülmüştür.



**Grafik 4.20.** Farklı boya konsantrasyonları için % renk giderim sonuçları grafiği (1,6 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30 mg/L Fe<sup>2+</sup>, pH 3, λ=510 nm )

Grafik 4.20.' de görüldüğü gibi 30 mg/L Fe<sup>2+</sup> ve 1,6 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyon değerlerinde ve pH 3 değerinde 100. dakikada 50 ppm boya çözeltisinde %100, 100 ppm boya çözeltisinde %98, 150 ppm boya çözeltisinde %93 renk giderim verimi elde edilmiştir.



**Grafik 4.21.** Farklı boya konsantrasyonları için % KOİ giderim sonuçları grafiği  
( 1,6 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30 mg/L Fe<sup>2+</sup>, pH 3,  $\lambda=510$  nm )

30 mg/L Fe<sup>2+</sup> ve 1,6 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyon değerlerinde pH 3 için 50 ppm boya çözeltisinde 100. dakikada %79,17, 100 ppm boya çözeltisi için %81,82, 150 ppm boya çözeltisi için ise %67,57 kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimi elde edilmiştir.

## BÖLÜM V

### SONUÇLAR

- ✓ Bu çalışmada Reaktif Red 180 boyar maddesinin Fotokatalitik ve Foto-Fenton ileri oksidasyon prosesleri ile renk ve kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimleri incelenerek iki prosesin birbirine karşı üstünlükleri araştırılmıştır.
- ✓ Yapılan literatür taramasında tekstil atık suları için, en önemli kirlilik parametresinin renk olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan bu çalışmada ise yeterli renk giderim verimi elde edilmiştir.
- ✓ Parçalanma ürünleri sadece absorpsiyon ile değil kimyasal oksijen ihtiyacı deneyleri ile de değerlendirilmiştir.
- ✓ Fotokatalitik oksidasyon metodunda 100 ppm boya çözeltisi için optimum katalizör miktarının 1 g/L, optimum boya pH değerinin 3 olduğu yapılan çalışmalarla belirlenmiştir. Belirlenen bu optimum şartlarda %99,8 renk giderim verimi, %72,7 kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimi elde edilmiştir.
- ✓ Fotokatalitik çalışmalarda başlangıç boya konsantrasyonlarının artması, Fotokatalizör yüzeyine adsorbe olan boya miktarını da artırmakta, buna paralel olarak Fotokatalizör yüzeyindeki foto aktif bölgeler azalmakta ve bu da boyaların bozunma hızını azaltıcı etki göstermiştir.
- ✓ Foto-Fenton oksidasyon metodunda ise optimum  $\text{Fe}^{2+}$  konsantrasyonu 30 mg/L, optimum  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonu 1,6 mM, optimum boya konsantrasyonu 100 ppm, optimum ortam pH sı ise 3 olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu optimum koşullarda %98 renk giderim verimi elde edilirken %80 kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimi elde edilmiştir.
- ✓ Beklendiği gibi  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin çoğu reaksiyonun ilk aşamasında tüketildi. Bu durum sistemin ilk dakikalarında Fenton ve Foto-Fenton reaksiyonlarının kararlı oluşuyla ve

tepkimeye giren maddelerin büyük bir yüzdesinin reaksiyon oranını hızlı bir şekilde artırmasıyla açıklanabilir.

✓ Foto-Fenton deneylerinde renk giderimindeki artış  $H_2O_2$  'in ilavesi ile hidroksil radikallerinin artması sayesinde gerçekleşmiştir. Ancak  $H_2O_2$  'nin çok yüksek dozlarda kullanıldığında renk gideriminde bir azalma meydana geleceği düşünülmektedir. Bunun nedeni ise  $H_2O_2$  'in hidroksil radikallerini etkileyeceği ve hidroksil radikallerinde ayrışma meydana geleceğidir.

✓  $Fe^{2+}$  miktarının artırılmasıyla hidroksil radikalleriyle  $Fe^{2+}$  iyonlarının birleşmesi gerçekleşmektedir. Bu durum kahverengi bir bulanıklığa sebep olmaktadır. Bu nedenler renk ve KOİ giderimi azalabileceği düşünülmektedir.

✓ İki oksidasyon metodunun da renk ve KOİ verimlerinin çok yüksek düzeylerde olmasına rağmen Foto- Fenton sistemlerinde kimyasallarının kullanımı çok yüksektir. Bu durum, sistemi ekonomik olmayan bir durum haline getirmektedir. Asıl amaç boya çözeltilerinde veya atık suda bulunan okside olabilir kaynakların miktarlarını alıcı ortam standartları seviyesine düşürmek ise bu durumda kimyasal tüketiminin gerekli olduğu ortaya çıkmaktadır.

✓ Bu çalışma ile uygun koşullar altında gerçekleştirildiği takdirde her iki oksidasyon metodu ile de yüksek değerlerde renk giderim verimi elde edilebileceği görülmüştür.

✓ Yapılan çalışmada Fotokatalitik ve Foto-Fenton prosesleri renk giderim verimleri kıyaslandığında, bazik bölgedeki renk giderimi için Fotokatalitik ( % 98 renk giderimi ) prosesinde daha yüksek verim elde edilmiştir.

✓ Foto-Fenton prosesinde bazik bölgede renk giderim veriminin ( %21 ) çok daha düşük olması nedeniyle; yüksek renk giderimi verimi için düşük pH değerlerinde çalışılması gerektiği tespit edilmiştir. Bu durumun demir iyonlarının ve hidrojen peroksitin yüksek pH değerlerinde stabil halde bulunmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



## KAYNAKLAR

- Arslan, H.A., Bazı boyar madde gruplarının aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorplanabilme özelliği, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi*, 2014.
- Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D. and Marchant, R., Microbial decolorization of textil-dye containing effluents, *Bioresource Technology*, 58, 217-227, 1996.
- Başer, İ. ve İnancı, Y., Boyar Madde Kimyası, *Marmara Üniversitesi Basımevi*, s. 216, 1990.
- Behnajady, M., Modirshahla, N. ve Shokri, M., Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: influence of operational parameters, *Chemosphere*, 55, 129-134, 2003.
- Bizani, E., Fytianos, K., Poullos, I. and Tsiridis, V., Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 85-94, 2006.
- Bozdoğan, A., Atık sulardaki tekstil boyar maddeleri renginin devrettirilen koagülant ile giderilmesi, Doktora Tezi, *İ.T.Ü.*, İstanbul, 1984.
- Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P. and Ross, A.B., Critical review of rate constant for reaction of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH<sup>•</sup>/O<sup>•</sup>) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17, 513-886, 1988.
- Chao-Yinkuo and Shan-Lienlo., Oxidation of aqueous Chloro biphenyls with Photo-Fenton Process, *Chemosphere*, 39, 2041-2051, 1998.
- Cheng, S., Tsai, S.J. and Lee, Y.F., Photocatalytic decomposition of phenol over titanium oxide of various structures, *Catalysis Today*, s. 87-96, 1995.
- Chinwetkitvanich, S., Tuntoolvest, M. and Panswad, T., Anaerobic decolorisation of reactive dyebath effluents by a two stage uasb system with tapioca as a Co-substrate, *Water Research*, 34 (8), 2223-2232, 2000.
- Chung, K.T. and Stevens, S.E., Degradation of azo dyes by environmental microorganisms and helminths, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12, 2121-2132, 1993.

Cooper, W. and Zika, P. R., Photochemical Formation of Hydrogen Peroxide in Surface and Ground waters exposed to sunlight, **Science**, 200, 711-712, 1983.

Coughlin, M. F. Kinkle, B. K. Tepper, A. and Bishop, P. L., Characterisation of aerobic azo-dye degrading bacteria and their activity in biofilms, **Water Science and Technology**, 36(1), 215-220, 1997.

Daneshvar, N., Salari, D. and Khataee, A.R., Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: Investigation of the effect of operational parameters. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 157, s. 111-116, 2003.

Devipriya, S. and Yesodharan S., “Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water”, **Solar energy materials and solar cells**, 2004.

Domenech, J. and Peral J., Removal of toxic cyanide from water by heterogeneous photocatalytic oxidation over ZnO Solar Energy, s. 55-59, 1988.

Draper, W. M. and Crosby, D. G., Solar Photooxidation of Pesticides in Dilute Hydrogen Peroxide, **J. Agric. Food. Chem.**, 32, 2, 231- 237, 1984.

Ertuğrul, S. ve Dönmez G., Tekstil atık suyu kaynaklı bakterilerin boya ve boyar madde arıtımında kullanımı, Cilt: 1 Sayı: 2, s. 75-82, 2009.

Fernandes, A., Mora, A., Magrinho, M., Lopes, A. and Goncalves, I., Electrochemical degradation of C. I. Acid Turuncu 7. Dyes and Pigments, 61, s. 287–296, 2004.

Fujishima, A., Hashimoto, K. and Watanabe, T., TiO<sub>2</sub> Photocatalysis, Fundamentals and Applications, BKC, **Inc Publishers**, Japan, 1999.

Fujishima, A., Rao, T.N. and Tryk, D.A., TiO<sub>2</sub> Photocatalysts and Diamond Electrodes, **Electrochimica Acta**, 45, 28, 4683-4690, 2000.

Galindo, C. and Kalt, A., UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation of monoazo dyes in aqueous media: a kinetic study, **Dyes and Pigments**, 40, 27–35, 1988.

Gupta, V.K., Jain, R., Mittal, A., Mathur, M. and Sikarwar, S., Photochemical degradation of the hazardous dye Safranin-T using TiO<sub>2</sub> catalyst. **Journal of Colloid and Interface Science**, 309, 464-469, 2007.

Gülecan, Ö., Boyar Madde içeren sulu çözeltilerin Fotokatalitik oksidasyonu: Bentonit ve Zeolit minerallerinin karşılaştırılmalı kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, **Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü**, 2011.

Habibi, M.H., Hassanzadeh, A. and Mahdavi, S., The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** 172, 89-96, 2005.

Hai, F. I., Yamamoto K. and Fukushi K., Hybrid treatment systems for dye wastewater. **Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.**, 37, 315-377, 2007.

Hu, T.L. and Wu, S.C., Assessment of The Effect of Dye RP2B on The Growth of a Nitrogen Fixing Cyanobacterium – *Anabaena* sp. **Bioresource Technology**, 77: 93-95, 2001.

Kang, S.F. and Chang, H.M., Coagulation of Textile Secondary Effluents With Fenton's Reagent, **Water Science and Technology**, 36 (12), 215-222, 1997.

Kapdan, İ.A. ve Kargı, F., Atıksulardan tekstil boyar maddesinin *Coriolus Versicolor* ile dolgulu kolon reaktörde giderimi, İ.T.Ü. 7. **Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu**, İstanbul, 1-7, 2000.

Karcher, S., Kornmüller, A. and Jekel, M., Removal of reactive dyes by sorption/complexation with cucurbituril, **Water Science and Technology**, 40 (4-5), 425-433, 1999.

Kaur, S. and Singh, V., TiO<sub>2</sub> mediated photocatalytic degradation studies of Reactive Red 198 by UV irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, 141, 230- 236, 2007.

Khodja, A.A., Sehil, T., Pilikowski, J.F. and Boule, P., Photocatalytic Degradation of 2-phenylphenol on TiO<sub>2</sub> and ZnO in Aqueous Suspensions, **Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry**, 141,231-239, 2001.

Kocaer, F. ve Alkan, U., Boyar madde içeren tekstil atık sularının arıtım alternatifleri, **Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi**, Cilt 7, Sayı 1, 2002.

Kositzi, M., Poullos, I., Samara, K., Tsatsaroni, E. and Darakas, E., Photocatalytic oxidation of Cibacron Yellow LS-R, **Journal of Hazardous Materials**, 146, 680-685 s. , 2007.

Kök, K., Endüstriyel Atık Sular ve Uygulanabilecek Kontrol ve Yöntemler. **I. Atık Su Sempozyumu**, Kayseri, 96-101, 1998.

Kurbus, T., Majcen, A. and Voncina, D.B., Comparison of  $H_2O_2/UV$ ,  $H_2O_2/O_3$  and  $H_2O_2/Fe^{2+}$  processes for the decolorisation of vinylsulphone reactive dyes, **Dyes Pigments**, 58, 245-252, 2003.

Kuruoğlu, H.E., *Aspergillus oryzae* ile procoin blau boyar maddesinin renk giderimi, Yüksek Lisans Tezi, **Mersin Üniversitesi**, 98 s., 2006.

Maas, R. and Chaudhari, S., Adsorption and biological decolorization of azo dye reaktif red 2 in semicontinuous anaerobic reactors, **Process Biochem**, 40, 699–705 s., 2005.

Machenbach, I., Membrane Technology for Dyehouse Effluent Treatment, **Membrane Technology**, 96, 7-11, 1998.

Majcen Le Marechal, A., Slokar Y. M. and Tanger, J., Decolorization of chlorotriazine reactive azo dyes and with  $H_2O_2/UV$ , **Dyes and Pigments**, 33, 281-298, 1997.

Manilal, V.B., Haridas, A. and Alexander, R., Photocatalytic Treatment of Toxic Organics in Wastewater: Toxicity of photodegradation Product, **Water Res.**, 26, 8, 1035-1038, 1992.

Muruganandham, M. and Swaminathan, M., Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by  $TiO_2$ -UV process. **Dyes and Pigments**, 68, 133-142, 2006a.

Muruganandham, M. and Swaminathan, M.,  $TiO_2$ -UV photocatalytic oxidation of Reactive Yellow 14: Effect of operational parameters. **Journal of Hazardous Materials B**, 135, 78-86, 2006b.

Naumczyk, J. Szyprkiewicz, L. and Zilio-Grandi, F., Electrochemical Treatment of Textile Wastewaters, **Water Science and Technology**, 34 (11), 17-24, 1996.

Neamtu, M., Yediler, A., Siminiceanu. I. and Kettrup, A., Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton-like processes **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** 161, 87–93, 2003.

- Nigam, P., Banat, I. M., Singh, D. and Marchant, R., Microbial Process for the Decolorization of Textile Effluent Containing Azo, Diazo and Reactive Dyes, ***Process Biochemistry***, 31(5), 435-442, 1996.
- Oneill, C., Hawkswes, F. R., Hawkws, D. L., Esteves, S. and Wilcox, S. J., Anaerobic-Aerobic biotreatment of simulated textile effluent containing varied ratios of starch and azo dye, ***Water Research***, 34 (8), 2355-2361, 2000.
- Palma, C., Moreira, M.T., Mielgo, I., Feijoo, G. and Lema, J. M., Use of Fungal Bioreactor As a Pretreatment or Post Treatment Step For Continuous Decolorisation of Dyes, ***Water Science and Technology***, 40 (8), 131-136, 1999.
- Raffi, F., Moore, J.D., Ruseler-Van Embden, J.G.H. and Cerniglia, C.E., Bacterial reduction of azo dyes used in foods, Drugs and Cosmetics, ***Microecology and Therapy***, 25, s. 147-156, 1995.
- Ramchandani, S., Das, M. and Khanna, S.K., ***Fd. Chemic. Toxic***, 32(6): 559-563, 1994.
- Robinson, T. McMullan, G. Marchant, R. and Nigam, P, Remediation of dyes in textile effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative, ***Bioresource Technology***, 77, 247-255, 2001.
- Rozzi, A., Antonelli, M. and Arcari, M., Membrane treatment of secondary textile effluents for direct reuse, ***Water Science and Technology***, 40 (4-5), 409-416, 1999.
- Rys, P. and Zollinger, H., Fundamentals of The Chemistry and Application of Dyes, Willey, London, 3-21, 160-183, 83, 1972.
- Safarikova, M., Ptackova, L., Kibrikova, I. and Safarik, I., Biosorption of water-soluble dyes on magnetically modified *Saccharomyces cerevisiae subsp. uvarum cells*, ***Chemospher***, e 59, 831-835, 2005.
- Sewekow, U., Treatment of Reactive Dye Effluents with Hydrogen Peroxide/Iron(II) Sulphate, ***Melliand Textilberichte***, 74, 153-156, 1993.
- Shu, H.-Y., Chang, M.C. and Fan, H.J., Decolorisation of azo dye acid black 1 by the UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process and optimization of operating parameters, ***Haz. Mat.***, 113, 201-208, 2004.

Slokar, Y. M. and Marechal, A.M.L., Methods of decoloration of textile wastewaters, **Dyes and Pigments**, 37 (4), 335-356, 1998.

So, C.M., Cheng, M.Y., Yu, J.C. and Wong, P.K., Degradation of azo-dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation. *Chemosphere* 46, 905-912, 2002.

Socha, K., Treatment of textile effluents, **Textile Month**, 12, 52-56, 1991.

Sponza, D., Işık, M. ve Atalay, H., Reaktif Black 5 ve Synozol Red Azo boyalarının anaerobik arıtılabilirliği, I.T.Ü. 7. **Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu**, İstanbul, 19-34, 2000.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater APHA, AWWA and WPCF, American Public Health Association, 20 th ed., Washington DC, 1998.

Strickland, A.F. and Perkins, W.S., Decolorization of continuous dyeing wastewater by ozonation, **Textile Chemist and Colorist**, 27 (5), 11-15, 1995.

Şen, S. and Demirer, G.N., Anaerobic treatment of real textile wastewater with a fluidized bedreactor, **Water Research**, 37: 1868-1878, 2003.

Şenel, Ü., Tekstil endüstrisinde kullanılan sentetik boyar maddelerin mutajenik etkilerinin umu-testi ile araştırılması, Doktora Tezi, **İstanbul Üniversitesi**, 104 s., 2006.

Tang, C. and Chen, V., The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO<sub>2</sub>/UV in an annular photoreactor. **Water Research**, 38, 2775-2781, 2004.

Toor, A.P., Verma, A., Jotshi, C.K., Bajpai, P.K. and Singh V., Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO<sub>2</sub> in a shallow pond slurry reactor. **Dyes and Pigments**, 68, 53-60, 2006.

Tünay, O., Kabdaşlı, I., Eremektar, G. ve Orhon, D., Color removal from textile wastewaters, **Water Science and Technology**, 34(11), 9-16, 1996.

Uğurlu, M., Kağıt Endüstrisi Atık Sulardan Lignin ve Fenol' ün Perlit Minerali İle Giderimi. **Ekoloji**, 47, 11-16, 2003.

Unkroth, A Wagner, V. and Sauerbrey, R., Laser-Assisted photochemical wastewater treatment, **Water Science and Technology**, 35 (4), 181-188, 1997.

Uzal, N., Yılmaz, L. and Yetiş, Ü., İndigo boyama atıklarının ön arıtımı: Kimyasal çöktürme ön filtrasyon süreçlerinin karşılaştırılması, **6. Ulusal Çevre Müh. Kongresi**, 429-437, 2005.

Üçpınar, S., Sıvı Atıklar, **Boğaziçi Üniversitesi Çevre Bilimleri Dergisi**, 5, 9-18, 2003.

Vijayaraghavan, K., and Yun Y., S., Bacterial biosorbents and biosorption, **Biotechnology Advances**, 26, 266–291, 2008.

Vlyssides, A.G. Papaioannou, D. Loizidou, M. Karlis, P.K. and Zorpas, A.A., Testing an Electrochemical Method for Treatment of Textile Dye Wastewater, **Waste Management**, 20, 569-574, 2000.

Vursavuş, E., Boyar maddeleri açıklanması ve seçiminde kullanılan test yöntemleri, Yüksek Lisans Tezi, **Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi**, 1999.

Willmott, N., Guthrie, J. and Nelson, G., The biotechnology approach to colour removal from textile effluent, **Journal of the Society of Dyers and Colorists**, 114, 38-41, 1998.

Wu, J. and Wang, T., Ozonation of Aqueous Azo Dye In a Semi-Batch Reactor, **Water Research**, 35 (4), 1093-1099, 2001.

Yatmaz, C.H., Şen, N., Bektaş, N. ve Tekbaş, M., Evsel Atıksularında Toplam Organik Karbon (TOK) Gideriminin Foto-Fenton Prosesi İle İncelenmesi, **Ekoloji** 22, 88, 58-64, 2013.

Yin, X., Xin, F., Zhang, F., Wang, S. and Zhang, G., Kinetic study on photocatalytic degradation of 4BS azo dye over TiO<sub>2</sub> in slurry, **Environmental Engineering Science**, Vol. 23, No. 6, 1000-1007, 2006.

Zielinska, B., Grzechulska, J., Grzmil, B. and Morawski, A.W., Photocatalytic degradation of Reactive Black 5. A comparasion between TiO<sub>2</sub>-Tytanpol A11 and TiO<sub>2</sub>-Degussa P25 photocatalysts, **Applied Catalysis B: Environmental**, 35, L1-L7, 2001.

## **ÖZGEÇMİŞ**

Yasin AYTEPE 10.09.1991 tarihinde KARABÜK’ de doğdu. İlk orta ve lise öğrenimini KARABÜK’ de tamamladı. 2009 tarihinde girdiği Niğde Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’ nden MAYIS 2013’ de mezun oldu. 2013 yılında Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’ nda Yüksek Lisans’ a başladı.