

**BOYAR MADDELERİN SONOFOTOKATALİTİK
BOZUNMA KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

Tuba YETİM

**Doktora Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Doç. Dr. Taner TEKİN
2008
Her hakkı saklıdır**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

**BOYAR MADDELERİN SONOFOTOKATALİTİK
BOZUNMA KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

Tuba YETİM

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ERZURUM
2008

Her hakkı saklıdır

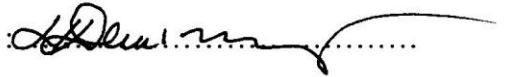
Doç. Dr. Taner TEKİN'in danışmanlığında Tuba YETİM tarafından hazırlanan bu çalışma 26/12/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. M. BAYRAMOĞLU İmza : 

Üye : Prof. Dr. M. S. Gökçe İmza : 

Üye : Prof. Dr. S. Yörük İmza : 

Üye : Doç. Dr. Taner Tekin İmza : 

Üye : Y. Doç. Dr. Nuh DEMİRCİOĞLU İmza : 

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Ömer AKBULUT

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

BOYAR MADDELERİN SONOFOTOKATALİTİK BOZUNMA KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Tuba YETİM

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Taner TEKİN

Bir mono-azo boyası olan Acid Red27'nin ve suni atık olarak hazırlanan çözeltilerin (I. suni atık çözeltisi Acid Red 27, Disperse Red 92 ve Orange G boyalarından; II. suni atık çözeltisi ise Acid Blue 62 ve Acid Black 1 boyalarından hazırlanmıştır) sonofotokatalitik bozunma kinetiği, başlangıç boya konsantrasyonu, ışık şiddeti, ultrases enerjisi amplütüt hızı ve sıcaklığın fonksiyonu olarak incelendi. Ultrases enerjisinin etkisini görmek için, tüm denemeler ultrasesli ve ultrasessiz olarak tekrar edildi. Sonofotokatalitik bozunma hızının boya konsantrasyonuna bağlı olarak yalancı 1.mertebeden kinetiğe uyduğu tespit edildi. Ultrases enerjisinin reaksiyonun aktivasyon enerjisine ve boya konsantrasyonuna etki etmediği gözlemlendi. Reaksiyonların aktivasyon enerjisi Acid Red 27 için 66,2 kJ/mol, I. suni atık için 65,5 kJ/mol ve II. suni atık için 45,9 kJ/mol olarak hesaplandı. Ultrases enerjisinin bozunma için etkin olan OH^{*} radikallerinin sayısını artırdığından, ultrasesli denemelerde reaksiyon hızının arttığı tespit edildi.

2008, 129 sayfa

Anahtar Kelimeler: Tekstil Boyaları, Sonoliz, Fotokataliz, TiO₂, Bozunma Kinetiği

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

INVESTIGATION OF SONOPHOTOCATALYTIC DEGRADATION KINETICS OF DYESTUFFS

Tuba YETİM

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

Supervisor: Assoc. Dr. Taner TEKİN

The effect of parameters such as initial concentration of dyestuff, light intensity, presence and the amplitude of ultrasound energy and temperature on sonophotocatalytic degradation kinetics of a monoazo dye Acid Red 27 and prepared artificial effluent solutions (I. artificial effluent has been prepared from Disperse Red 92, Acid Red 27 and Orange G dyestuffs; II. artificial effluent has been prepared from Acid Blue 62 and Acid Black 1 dyestuffs) was studied. The sonophotocatalytic degradation rate followed pseudo-first order kinetics with respect to Acid Red 27 and two artificial effluents concentrations. The ultrasound energy did not influence the activation energy. The activation energy of the reaction was determined as 66,2 kJ/mol for Acid Red 27, 65,5 kJ/mol for I. artificial effluent and 45,9 kJ/mol for II. artificial effluent. It was pointed out that the reaction rate accelerated in the presence of ultrasound energy during the experiments.

2008, 129 pages

Keywords: Textile Dyes; Sonolysis; Photocatalysis; TiO₂; Degradation Kinetics

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanmasında, bana yardım eden tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Taner TEKİN'e teşekkür ederim.

Tecrübesinden ve bilgisinden yararlandığım Sayın Prof. Dr. Deniz ÜNER'e, materyal temininde bana yardımcı olan Rasih Çelik Ltd. Şti. çalışanlarına ve bölümümüz akademik ve idari personeline teşekkür ederim.

Yapılan bu çalışmayı 105T258 nolu proje kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'na teşekkürlerimi sunarım.

Beni yetiştiren ve her zaman yanımda olan aileme, gösterdiği sabır, anlayış, destek ve yardımları ile bana kanat geren sevgili eşim A. Fatih YETİM'e ve varlığıyla beni dünyanın en mutlu insanı eden canım kızım Sina'ma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tuba YETİM
Aralık, 2008

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
1.GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	32
2.1. Fotokataliz	32
2.2. Sonoliz.....	36
2.3. Kinetik Model.....	38
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	42
3.1. Materyal.....	42
3.2. Sonofotokatalitik Reaktör	47
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	50
4.1. Boyarmadde Olarak Acid Red 27 Boyası Kullanılarak Yapılan Denemeler	50
4.1.1. Acid Red 27 başlangıç boya konsantrasyonu parametresinin incelenmesi....	50
4.1.2. Sıcaklık parametresinin incelenmesi.....	53
4.1.3. Işık şiddeti parametresinin incelenmesi.....	55
4.1.4. Ultrases enerjisi amplitüt hızı parametresinin incelenmesi.....	57
4.2. Boyarmadde Olarak 1. Suni Atık Boya Çözeltisi (Acid Red 27, Orange G ve Disperse Red 92) Kullanılarak Yapılan Denemeler.....	59
4.2.1. 1. suni atık boya çözeltisi (Acid Red 27, Orange G ve Disperse Red 92) başlangıç boya konsantrasyonu parametresinin incelenmesi.....	59
4.2.2. Sıcaklık parametresinin incelenmesi.....	62
4.2.3. Işık şiddeti parametresinin incelenmesi.....	64
4.2.4. Ultrases enerjisi amplitüt hızı parametresinin incelenmesi.....	66
4.3. Boyarmadde Olarak 2. Suni Atık Boya Çözelti (Acid Black 1 ile Acid Blue 62) Kullanılarak Yapılan Denemeler	68

4.3.1. 2. suni atık boya çözeltisi (Acid Black 1 ile Acid Blue 62) başlangıç boya konsantrasyonu parametresinin incelenmesi.....	68
4.3.2. Sıcaklık parametresinin incelenmesi.....	71
4.3.3. Işık şiddeti parametresinin incelenmesi.....	73
4.3.4. Ultrases enerjisi amplitüt hızı parametresinin incelenmesi.....	75
4.4. Kinetik Modelleme.....	77
4.4.1. Acid Red 27 boyar maddesi için kinetik modelleme.....	77
4.4.1.a. Modelin konsantrasyona bağımlılığı.....	77
4.4.1.b. Modelin sıcaklığa bağımlılığı.....	80
4.4.1.c. Modelin ışık şiddetine bağımlılığı.....	83
4.4.1.d. Modelin ultrases enerjisine bağımlılığı.....	85
4.4.2. 1. suni atık boya çözeltisi (Acid Red 27, Orange G ve Disperse Red 92) için kinetik modelleme.....	88
4.4.2.a. Modelin konsantrasyona bağımlılığı.....	88
4.4.2.b. Modelin sıcaklığa bağımlılığı.....	91
4.4.2.c. Modelin ışık şiddetine bağımlılığı.....	93
4.4.2.d. Modelin ultrases enerjisine bağımlılığı.....	95
4.4.3. 2. suni atık boya çözeltisi (Acid Black 1 ile Acid Blue 62) için kinetik modelleme.....	97
4.4.3.a. Modelin konsantrasyona bağımlılığı.....	97
4.4.3.b. Modelin sıcaklığa bağımlılığı.....	99
4.4.3.c. Modelin ışık şiddetine bağımlılığı.....	101
4.4.3.d. Modelin ultrases enerjisine bağımlılığı.....	103
4.5. Oksidasyon Reaksiyonları ve Bozunma Ürünleri.....	107
5. SONUÇLAR.....	111
KAYNAKLAR.....	119
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER DİZİNİ

E_0	Temel hal enerjisi
E_1	Uyarılmış hal enerjisi
h	Planck sabiti
ν	Elektromanyetik radyasyon frekansıdır
c	Işık hızı
λ	Dalga boyu
E_g	Bant boşluğu enerjisi
e_{CB}^-	İletkenlik bandı
h_{VB}^+	Valans bandı
X	Adsorplanan Safsızlığın Miktarı
M	Adsorbentin Kütlesi
C	Çözeltideki Safsızlığın Denge Konsantrasyonu
K	Sabit
n	Sabit
r_B	Kaybolma hızı
k	Reaksiyon hız sabiti
I_a	Işık şiddeti
t	Zaman
C_B	Konsantrasyon
S	Yüzey alanı
K_B	Denge sabiti
T	Sıcaklık
A_0	Katsayı
b	Katsayı
c	Katsayı
W	Ultrases gücü
E_a	Aktivasyon enerjisi
R	Sabit

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. A. Tiran morunun kimyasal yapısı B. Tiran morunun çıkarıldığı deniz kabukları C. Fabrikada üretilen mor renkli boya.....	1
Şekil 1.2. A. İndigonun kimyasal yapısı B. İndigofera tinctoria C. Kot kumaşı.....	2
Şekil 1.3. Azo boyalarının sentezi.....	8
Şekil 1.4. Bir azo boyasının redüksiyonu.....	13
Şekil 1.5. Lakkaz ile fenolik bir azo boyasının oksidasyonu.....	14
Şekil 1.6. Acid Orange 7' nin Fotokatalitik Bozunma Mekanizması.....	20
Şekil 1.7. A. Silikanın yapısı, B. Cucurbiturilin yapısı.....	23
Şekil 1.8. Filtrasyon prosesleri ve özellikleri.....	25
Şekil 1.9. Elektrokimyasal bir hücre.....	30
Şekil 2.1. TiO ₂ ' nin bağ yapısı.....	32
Şekil 2.2. TiO ₂ ' nin fotouyarılması.....	33
Şekil 2.3. TiO ₂ ' in Kristal Yapısı.....	35
Şekil 2.4. Ultrasonik saçılımın sebep olduğu kavitasyon.....	38
Şekil 3.1. Disperse Red 92, Acid Blue 62, Acid Red 27, Acid Black 1 ve Orange G tekstil boyaları için spektrum analizi.....	44
Şekil 3.2. Disperse Red 92, Acid Blue 62, Acid Red 27, Acid Black 1 ve Orange G tekstil boya karışımı için spektrum analizi.....	45
Şekil 3.3. Acid Red 27, Orange G ve Disperse Red 92 boyalarından oluşan 1.suni atık çözelti için spektrum analizi.....	46
Şekil 3.4. Acid Black 1 ve Acid Blue 62 boyalarından oluşan 2.suni atık çözelti için spektrum analizi.....	46
Şekil 3.5. Boyar maddelerin bozunma reaksiyonu için deneysel düzenek.....	48
Şekil.4.1. Farklı AR27 başlangıç konsantrasyonları için AR27 konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği (fotokatalitik).....	52
Şekil.4.2. Farklı AR27 başlangıç konsantrasyonları için AR27 konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği (sonofotokatalitik).....	52
Şekil.4.3. Farklı sıcaklıklar için AR27 konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği (fotokatalitik).....	54

Şekil.4.4. Farklı sıcaklıklar için AR27 konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği (sonofotokatalitik).....	54
Şekil.4.5. Farklı ışık şiddetleri için AR27 konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği (fotokatalitik).....	56
Şekil.4.6. Farklı ışık şiddetleri için AR27 konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği (sonofotokatalitik).....	56
Şekil.4.7. Farklı amplitüd değerleri için AR27 konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği.....	58
Şekil.4.8. Farklı 1. suni atık boya çözeltisi başlangıç konsantrasyonları için 1. suni atık boya çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği (fotokatalitik)	61
Şekil.4.9. Farklı 1. suni atık boya çözeltisi başlangıç konsantrasyonları için 1. suni atık boya çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği (sonofotokatalitik).....	61
Şekil.4.10. Farklı sıcaklıklar için 1. suni atık boya çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği (fotokatalitik).....	63
Şekil.4.11. Farklı sıcaklıklar için 1. suni atık boya çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği (sonofotokatalitik).....	63
Şekil.4.12. Farklı ışık şiddetleri için 1. suni atık boya çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği (fotokatalitik).....	65
Şekil.4.13. Farklı ışık şiddetleri için 1. suni atık boya çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği (sonofotokatalitik).....	65
Şekil.4.14. Farklı amplitüd değerleri için 1.suni atık çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği.....	67
Şekil.4.15. Farklı 2. suni atık boya çözeltisi başlangıç konsantrasyonları için 2. suni atık boya çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği (fotokatalitik)	70
Şekil.4.16. Farklı 2. suni atık boya çözeltisi başlangıç konsantrasyonları için 2. suni atık boya çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği (sonofotokatalitik).....	70
Şekil.4.17. Farklı sıcaklıklar için 2. suni atık boya çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği (fotokatalitik).....	72

Şekil.4.18. Farklı sıcaklıklar için 2. suni atık boya çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği (sonofotokatalitik).....	72
Şekil.4.19. Farklı ışık şiddetleri için 2. suni atık boya çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği (fotokatalitik).....	74
Şekil.4.20. Farklı ışık şiddetleri için 2. suni atık boya çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği (sonofotokatalitik).....	74
Şekil.4.21. Farklı amplitüd değerleri için 2.suni atık çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği.....	76
Şekil 4.22. AR27 boyarmaddesi için; (konsantrasyon parametresi için yapılan) fotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{D0}/C_D)$ grafiği.....	78
Şekil 4.23. AR27 boyarmaddesi için; (konsantrasyon parametresi için yapılan) sonofotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{D0}/C_D)$ grafiği....	78
Şekil 4.24. AR27 Boyarmaddesi için; fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemelere ait, başlangıç boya konsantrasyonuna(C_{D0}) karşılık, $1/k_p$ grafiği.....	80
Şekil 4.25. AR27 boyarmaddesi için; (sıcaklık parametresi için yapılan) fotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{D0}/C_D)$ grafiği.....	81
Şekil 4.26. AR27 boyarmaddesi için; (sıcaklık parametresi için yapılan) sonofotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{D0}/C_D)$ grafiği...	81
Şekil 4.27. AR27 Boyarmaddesi için; fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemelere ait, $1/T$ 'ye karşılık, $\ln(k_p)$ grafiği.....	82
Şekil 4.28. AR27 boyarmaddesi için; (ışık şiddeti parametresi için yapılan) fotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{D0}/C_D)$ grafiği.....	83
Şekil 4.29. AR27 boyarmaddesi için; (ışık şiddeti parametresi için yapılan) sonofotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{D0}/C_D)$ grafiği....	84
Şekil 4.30. AR27 Boyarmaddesi için; fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemelere ait, ışık şiddetine (I_0) karşılık, k_p grafiği.....	85
Şekil 4.31. AR27 boyarmaddesi için; (amplitüd hızı parametresi için yapılan) sonofotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{D0}/C_D)$ grafiği...	86
Şekil 4.32. 1. suni atık çözeltisi için; (konsantrasyon parametresi için yapılan) fotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{B0}/C_B)$ grafiği.....	89

Şekil 4.33. 1. suni atık çözeltisi için; (konsantrasyon parametresi için yapılan) sonofotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{B0}/C_B)$ grafiği...	89
Şekil 4.34. 1. suni atık çözeltisi için; fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemelere ait, başlangıç boya konsantrasyonuna (C_{B0}) karşılık, $1/k_p$ grafiği.....	90
Şekil 4.35. 1. suni atık çözeltisi için; (sıcaklık parametresi için yapılan) fotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{B0}/C_B)$ grafiği.....	91
Şekil 4.36. 1. suni atık çözeltisi için; (sıcaklık parametresi için yapılan) sonofotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{B0}/C_B)$ grafiği...	92
Şekil 4.37. 1. suni atık çözeltisi için; fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemelere ait, $1/T'$ 'ye karşılık, $\ln(k_p)$ grafiği.....	93
Şekil 4.38. 1. suni atık çözeltisi için; (ışık şiddeti parametresi için yapılan) fotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{D0}/C_D)$ grafiği.....	94
Şekil 4.39. 1. suni atık çözeltisi için; (ışık şiddeti parametresi için yapılan) sonofotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{D0}/C_D)$ grafiği...	94
Şekil 4.40. 1. suni atık çözeltisi için; fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemelere ait, ışık şiddetine (I_0) karşılık, k_p grafiği.....	95
Şekil 4.41. 1. suni atık çözeltisi için; (amplitüt hızı parametresi için yapılan) sonofotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{D0}/C_D)$ grafiği...	96
Şekil 4.42. 2. suni atık çözeltisi için; (konsantrasyon parametresi için yapılan) fotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{B0}/C_B)$ grafiği.....	97
Şekil 4.43. 2. suni atık çözeltisi için; (konsantrasyon parametresi için yapılan) sonofotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{B0}/C_B)$ grafiği....	98
Şekil 4.44. 2. suni atık çözeltisi için; fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemelere ait, başlangıç boya konsantrasyonuna (C_{B0}) karşılık, $1/k_p$ grafiği.....	99
Şekil 4.45. 2. suni atık çözeltisi için; (sıcaklık parametresi için yapılan) fotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{B0}/C_B)$ grafiği.....	100
Şekil 4.46. 2. suni atık çözeltisi için; (sıcaklık parametresi için yapılan) sonofotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{B0}/C_B)$ grafiği...	100
Şekil 4.47. 2. suni atık çözeltisi için; fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemelere ait, $1/T'$ 'ye karşılık, $\ln(k_p)$ grafiği.....	101

Şekil 4.48. 2. suni atık çözeltisi için; (ışık şiddeti parametresi için yapılan)	
fotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{D0}/C_D)$ grafiği.....	102
Şekil 4.49. 2. suni atık çözeltisi için; (ışık şiddeti parametresi için yapılan)	
sonofotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{D0}/C_D)$ grafiği...	102
Şekil 4.50. 2. suni atık çözeltisi için; fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemelere	
ait, ışık şiddetine (I_0) karşılık, k_p grafiği.....	103
Şekil 4.51. 2. suni atık çözeltisi için; (amplitüt hızı parametresi için yapılan)	
sonofotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{D0}/C_D)$ grafiği...	104
Şekil 4.52. AR27 Boyarmaddesi; deneysel verilerden ve regresyon analizi ile (4.6)	
eşitliğinden hesaplanan hız sabitleri (k_p)'nin uyumu.....	106
Şekil 4.53. 1. suni atık çözeltisi; deneysel verilerden ve regresyon analizi ile (4.6)	
eşitliğinden hesaplanan hız sabitleri (k_p)'nin uyumu.....	106
Şekil 4.54. 2. suni atık çözeltisi; deneysel verilerden ve regresyon analizi ile (4.6)	
eşitliğinden hesaplanan hız sabitleri (k_p)'nin uyumu.....	107

ÇİZELGELER DİZİNİ

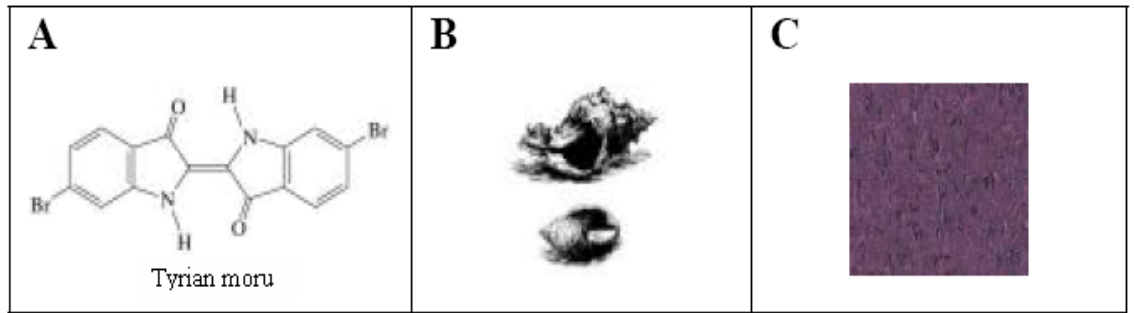
Çizelge 1.1. Kromoforun varlığına göre boya örnekleri ve sınıflandırılması.....	5
Çizelge 1.2. Boyaların uygulama kategorileri.....	7
Çizelge 1.3. Tekstil atık sularında büyük kirlilik türleri, kimyasal türler ve proses yerleri.....	11
Çizelge 3.1. Boyar Maddelerin Kapalı ve Açık Formülleri	43
Çizelge 3.2. Boyarmaddelerin Bozunması İçin Tesbit Edilen Parametre Değerlerileri	49
Çizelge 4.1. Acid Red 27 boyarmaddesine ait, boya konsantrasyonu parametresi için deneme sonuçları.....	51
Çizelge 4.2. Acid Red 27 boyarmaddesine ait, sıcaklık parametresi için deneme sonuçları.....	53
Çizelge 4.3. Acid Red 27 boyarmaddesine ait, ışık şiddeti parametresi için deneme sonuçları.....	55
Çizelge 4.4. Acid Red 27 boyarmaddesine ait, ultrases enerjisi amplitüt hızı parametresi için deneme sonuçları.....	57
Çizelge 4.5. 1. suni atık boya çözeltisine ait, boya konsantrasyonu parametresi için deneme sonuçları.....	60
Çizelge 4.6. 1. suni atık boya çözeltisine ait, sıcaklık parametresi için deneme sonuçları.....	62
Çizelge 4.7. 1. suni atık boya çözeltisine ait, ışık şiddeti parametresi için deneme sonuçları.....	64
Çizelge 4.8. 1. suni atık boya çözeltisine ait, ultrases enerjisi amplitüt hızı parametresi için deneme sonuçları.....	66
Çizelge 4.9. 2. suni atık boya çözeltisine ait, boya konsantrasyonu parametresi için deneme sonuçları.....	69
Çizelge 4.10. 2. suni atık boya çözeltisine ait, sıcaklık parametresi için deneme sonuçları.....	71
Çizelge 4.11. 2. suni atık boya çözeltisine ait, ışık şiddeti parametresi için deneme sonuçları.....	73

Çizelge 4.12. 2. suni atık boya çözeltisine ait, ultrases enerjisi amplitüt hızı parametresi için deneme sonuçları.....	75
Çizelge 4.13. Denemelerde kullanılan parametreler için; deneysel verilerden ve regresyon analizi ile (4.6) eşitliğinden hesaplanan hız sabitleri (kp).....	105

1. GİRİŞ

1.1. Boyaların Tarihçesi

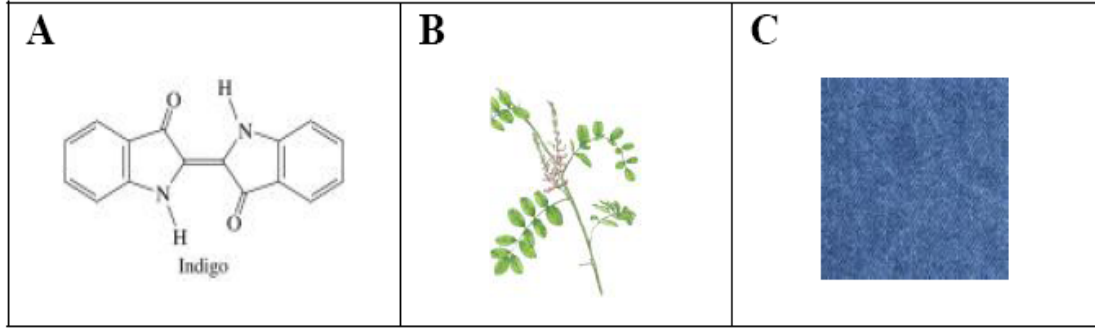
İnsanlığın başlangıcından beri, insanlar renk veren maddeleri kullanarak kendi vücutlarını, kıyafetlerini ve yaşadıkları yerleri boyamaktadırlar. Boyanın kullanımına dair ilk bulgular İspanya'nın Altamira Mağarası'nın duvarlarında tespit edilmiş olup M.Ö. 15000-9000 yıllarına dayanmaktadır. Çizimler is, mangan oksit, hematit ve toprak boyası gibi inorganik pigmentlerle yapılmıştır. Tarihte boyalar çok önemli olan tek hücreli canlılardan elde edilmekteydi. Tiran moru (Şekil 1.1) tek başına tek hücreli canlıların içinde bulunmamaktadır. Bununla birlikte belirteç canlının içinden çıkarıldığında, hava veya ışıkla birlikte etkileşime girerek boyaya dönüşebilir. Son zamanlarda Lübnan'daki bulgularla bu boyanın varlığının M.Ö. 1400 yıllarına, Bronz Çağı'nın sonlarına dayandığı tespit edilmiştir. Bu boya nadir bulunmaktaydı ve oldukça pahalıydı. Roma İmparatorluğu ve yüksek mertebeli din adamları tarafından kullanılmaktaydı (Clark *et al.* 1993).



Şekil 1.1. **A.** Tiran morunun kimyasal yapısı **B.** Tiran morunun çıkarıldığı deniz kabukları **C.** Fabrikada üretilen mor renkli boya

Bugünlerde doğal yollardan elde edilmemesine rağmen hala kullanılan bir diğer antik boya indigodur. Bu boya fermentasyonla *Indigofera tinctoria*'dan çıkarılarak elde edilmiştir. Karakteristik mavi renge sahiptir (Şekil 1.2). Bu boyanın suda çözülebilmesi için kimyasal olarak indirgendiği için Romalılar tarafından bir pigment olarak

kullanıldı. İlk defa sentetik olarak 1880 yılında Adolf von Baeyer tarafından üretildi ve kot boyası olarak kullanıldı (Clark *et al.* 1993).



Şekil 1.2. A. İndigonun kimyasal yapısı **B.** İndigofera tinctoria **C.** Kot kumaşı

On dokuzuncu yüzyılın sonlarına kadar doğal boyalar büyük oranda bitkilerden (köklerden, gövdelerden, yapraklardan, çiçeklerden, meyvelerden, tohumlardan ve yosunlardan – Ingamells 1993) elde edilmiştir. Bu bitkiler tekstil boyama işlemleri için kullanılabilen ana renklendiricilerdir. Doğal boyaların kullanımındaki temel dezavantajlar, boya prosesinde birkaç adıma ihtiyaç duyulması, kaynakların ve ilgili uygulama işlemlerinin farklılığı, tercihlerdeki hızlı değişim ve boyanın farklı uygulama yüzeyleri üzerine uygulandığında solmama özelliğinin istenmesidir (Bechtold *et al.* 2003).

Çağdaş ihtiyaçlara, yüksek kaliteye ve artan uygulama tekniklerine, kimyasal ve fiziksel özellikleriyle daha iyi uyan sentetik boya çağı, W.H. Perkins tarafından leylak renginin sentez edilmesiyle başlamıştır. Bu olay aynı zamanda parçacık ürünlerinin kullanımının gelişimi ve yaygınlaşmasını da sağladı. Örneğin, polyester ve selüloz triasetat gibi sentetik fiberlerin gelişimi, tasarlanmadan ve uygun özelliklerdeki boyalar sentezlenmeden elde edilmeyecekti (Ingamells 1993).

Binlerce boyanın sentezlenmesiyle boya imalatı kimyasal endüstrinin önemli bir parçası haline geldi. Bugünlerde çevrenin korunması önemli bir tartışma konusu olduğunda,

bugünkü uygulamaya alternatif, çevreyle dost olan doğal renklerin kullanımı cazip hale gelmiştir. Modern boyama endüstrisinde doğal boyaların kullanımıyla ilgili çalışan farklı gruplar vardır (Tsatsaroni and Liakopoulos-Kyriakides 1995; Angelini *et al.* 1997; Ishigami and Suzuki 1997; Angelini *et al.* 2003; Bermejo *et al.* 2003; Kim *et al.* 2004b; Paul *et al.* 2004; Kamel *et al.* 2005; Singh *et al.* 2005). Bu tarz bileşiklerin kullanımının bazı avantajları şunlardır; insanlar için zehirli olmamaları, kökenlerinin dayanıklı olması ve salıverilen boya banyolarının biyobozunmasının doğal yollara uygun olmasıdır.

1.2. Boyaların Yapıları ve Kullanımları

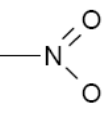
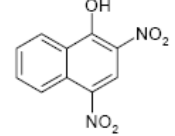
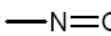
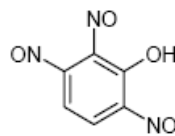
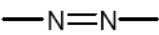
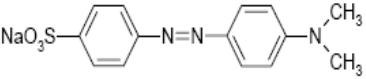
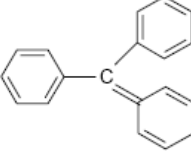
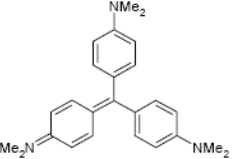
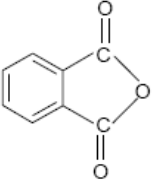
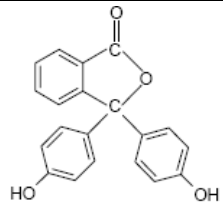
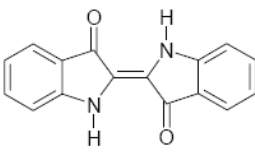
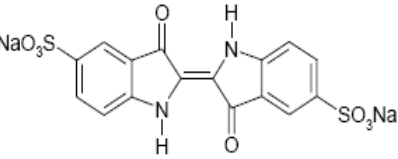
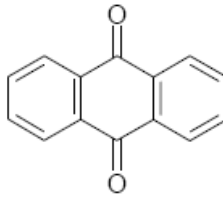
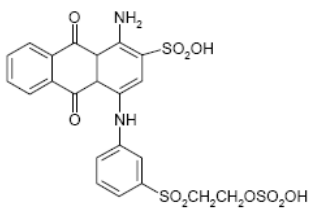
Boyalar görünür bölgede örneğin 400 ile 700 nm arasındaki ışık dalga boylarını absorplayan bileşiklerdir (de las Marias 1976; van der Zee 2002). Boya moleküllerinde ışığı absorplayan en büyük yapıli element kromofor grubudur. Bir organik molekül tarafından UV/Vis radyasyonunun absorpsiyonu molekül orbitalleri arasında elektron geçişiyle olur. Absorplanan radyasyon enerjisi aşağıdaki gibi verilmektedir:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu = h.c/\lambda \quad (1.1)$$

Burada; E_0 molekülün temel haline uyan enerjidir (J), E_1 uyarılmış hal enerjisidir (J), h Planck sabitidir ($6,626.10^{-34}$ Js), ν elektromanyetik radyasyon frekansıdır (Hz), c ışık hızıdır (3.10^8 ms⁻¹) ve λ dalga boyudur (nm). Elektronik delokalizasyonu ne kadar artarsa geçiş enerjisi o kadar azalır ve dalga boyu da o kadar artar. Elektronların delokalizasyonu için çift bağların tekli bağlara dönüşmesi gerekir. Sentetik boyalar söz konusu olduğunda, delokalizasyon benzen veya naftalin halkalarıyla desteklenir (Rocha Gomes 2001). Kromoforlar genelde serbest elektronlu N, O ve S gibi heteroatomları içerir. Aril halkalarında delokalizlenmiş sistem içindeki bu elektronların birleşmesiyle elektron bulutunun enerjisi modifiye edilir. Böylece absorplanan radyasyonun dalga boyu görünür bölgeye doğru kayar ve bileşik renkleri.

Birçok durumda boyalar oksokrom denen ilave grupları içerir. Oksokromlar, elektron katılımı veya elektron ayrılmasının olduğu yer değiştirmelerdir. Bu yer değiştirmeler elektron sisteminin bütün enerjisini değiştiren kromoforun renginin oluşmasına veya renginin koyulaşmasına sebep olur. En önemli oksokrom grupları; hidroksil ve türevleri (OH, -OR), amino ve türevleri (-NH₂, -NHR, -NHR₂), sülfonik (-SO₃H), karboksilik (-COOH) ve sülfid (-SR)'tir (de las Marias 1976; van der Zee 2002). Bazı oksokromlar fiber (doğal veya sentetik) için boya ilgisini artırır. Doğal fiberler selüloza (glukozun polimerik lineer zinciri-pamuk ve keten) veya proteinlere (yün ve ipek) dayanır. Sentetik fiberler örneğin selüloz ipeği, selüloz asetat, poliamid, polyester ve akriliktir (Guaratini and Zanoni 2000). Kromoforun varlığına dayanan boyaların yaygın sınıflandırması Çizelge 1.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 1.1. Kromoforun varlığına göre boya örnekleri ve sınıflandırılması

Boya Sınıfı	Kromofor	Örnek
Nitro Boyaları		 Acid Yellow 24
Nitroso Boyaları		 Fast Green O
Azo Boyaları		 Metil Orange
Trifenil Metil Boyaları		 Basic Violet 3
Ftalein Boyaları		 Fenolftalein
Indigoid Boyalar		 Acid Blue 71
Antrokinon Boyaları		 Reactive Blue 19

Renk rehberine dayanarak boyalar uygulama metoduna ve renk temeline göre sınıflandırılabilir. Çeşitli çekim kuvvetleri boyaların fiberlere bağlanmasını gerçekleştirir ve çoğunlukla bir tip kimyasal bağdan daha fazlası aynı boya-fiber bileşimiyle işlem yapabilir. Baskın kuvvet, fiberin kimyasal karakterine ve boya molekülündeki kimyasal gruplara bağlıdır. Bağıın relatif gücünün artışına göre boya ve fiber arasında kurulan bağ tipleri; van der Waals, hidrojen, iyonik veya kovalenttir (Ingamels 1993; Guaratini and Zanoni 2000; Rocha Gomes 2001). Uygulama kategorilerine göre boyaların sınıflandırılması Çizelge 1.2’de görülmektedir (O’Neill *et al.* 1999; Rocha Gomes 2001).

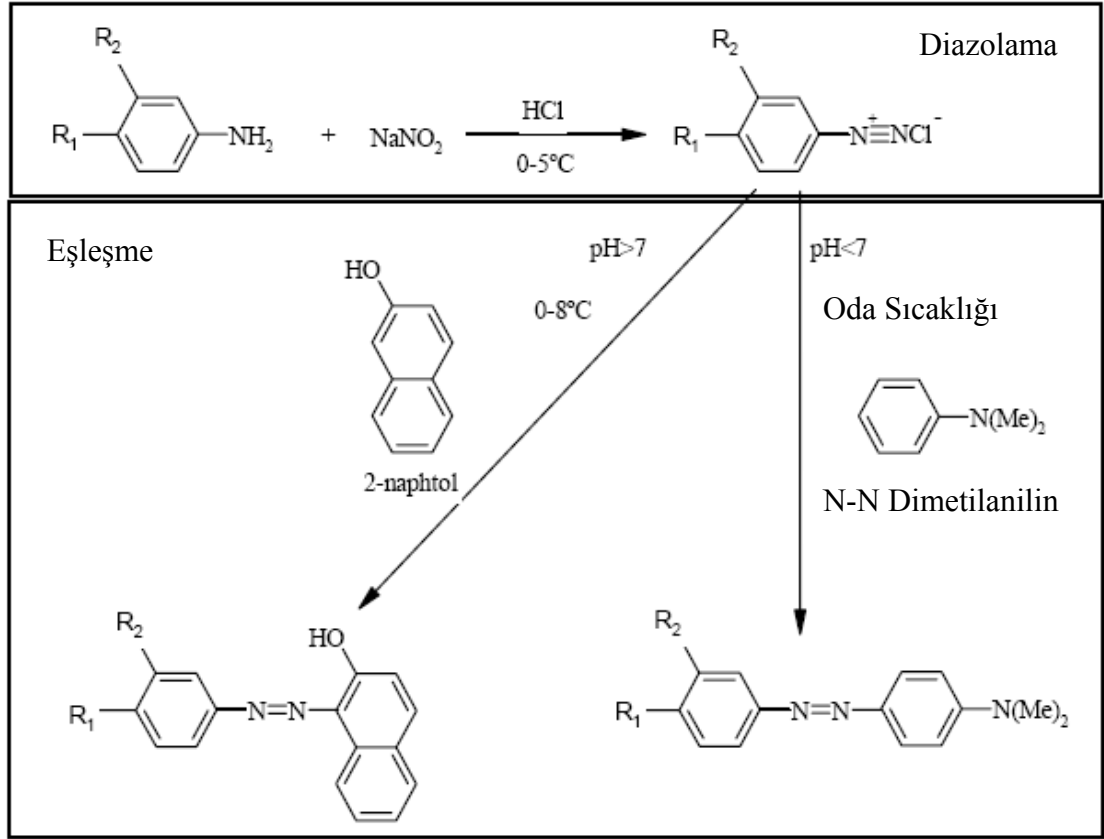
Boyalar, tekstil endüstrisinde, deri tabaklama endüstrisinde, kâğıt üretiminde, gıda teknolojisinde, zirai araştırmalarda, fotoelektrokimyasal hücrelerde, saç boyamada ve kozmetikte kullanılırlar. Bununla birlikte bu bileşimler, lağım suyu ve atık su iyileştirmesinin yararının kontrolü için, aktif çamurun özel yüzey alanının tayini için ve yeraltı suyunun tespiti için kullanılır (Forgacs *et al.* 2004). Tekstil boyamalarında çok fazla miktarda boyalar kullanıldığı için, tekstil boyamaları en önemli endüstriyel kullanım alanı olarak bilinmektedir.

Tekstil boyaları ve diğer endüstriyel boyarmaddeler, organik bileşiklerin en büyük gruplarından birini meydana getirir. Sentetik boyalar arasında en yaygın olarak kullanılan azo boyalarıdır ve onu takiben de antrokinonik grup içeren boyar maddeler oluşturmaktadır. Üretilen tekstil boyar maddelerinin yaklaşık %70’i azo boyalarıdır (Knackmuss 1996). Azo grubu içeren boyalara azo boyaları denilmektedir. Azo boyaları bir veya daha fazla azo bağlarının ($-N=N-$) boyar madde içinde bulunmasına göre monoazo, diazo ve triazo şeklinde sınıflara ayrılmaktadır. Bunlar diazonyum tuzlarıyla aromatik aminlerin, fenollerin, naftollerin veya alifatik enollerin eşleşmesinden elde edilir. Eşleşme amino veya hidroksil grubuna göre genelde para pozisyonunda olur. Eğer bir sonraki yer işgal edilmişse orto pozisyonunda olur. Diazonyum tuzları sodyum nitritle mineral asitli (tercihen HCl) bir amin çözeltisinin reaksiyonu sonucu elde edilir (de las Marias 1976, Zollinger *et al.* 1991). Şekil 1.3 azo boyalarının yapısal sınıfı farklı

uygulama sınıflarından boyalar içerir. Bunlar, asit, bazik, metal kompleks, reaktif ve mordandır (de las Marias 1976).

Çizelge 1.2. Boyaların uygulama kategorileri

Boya Tipi	Boyanın Özellikleri	Boyanın Kullanıldığı Yerler
Asit	Çözültide negatif yükleme olduğunda fiberlerde bulunan katyonik (NH_3^+) gruplara bağlanır.	Naylon, yün, poliamit, ipek, modifiye olmuş akril, kağıt, mürekkep ve deri
Reaktif	OH^- , NH^- veya SH^- gruplarıyla kovalent bağ oluşturur.	Pamuk, deri, ipek ve naylon
Metal Kompleks	Bir metal iyonunun (genelde krom, bakır, kobalt veya nikel) ve bir veya iki boya molekülünün (asit veya reaktif) güçlü kompleksleridir	İpek, yün ve poliamit
Direkt	Büyük moleküller fibere Vander Waals kuvvetleri ile bağlıdır.	Selüloz fiberleri, pamuk, selüloz ipeği, kağıt, deri ve naylon
Bazik	Katyonik bileşenler fiberin asit grubuna bağlanır.	Sentetik fiberler, kağıt ve mürekkep
Mordan	Tannik asit, şap, krom boyası şapı ve alüminyumun diğer tuzları, krom, bakır, demir, potasyum ve kalay gibi fiber ve boya ile bağlanan bir kimyasalın ilavesi gereklidir.	Yün, deri, ipek, kağıt, modifiye olmuş selüloz fiberleri ve anotlanmış alüminyum.
Dispers	Çok az çözünen boyalar fiberlerin çıkıntıları vasıtasıyla fiberin içine nüfuz olur.	Polyester, poliamit, asetat, akrilik ve plastik
Pigment	Çözünmezler, iyonik olmayan bileşimler veya çözünmeyen tuzlar, kristal veya parçacık yapılarını proses boyunca tutarlar.	Resim ve duvar boyaları, mürekkepler, plastikler ve tekstil ürünleri
Vat	Çözünmeyen renkli boyalar indirgemeyeyle fibere ilgisi olan çözülebilir renksiz formlar (renksiz, beyaz form) verirler; havaya maruz kaldığında tekrar oksitlenirler.	Selüloz fiberleri, pamuk, selüloz ipeği ve yün
Azoik ve İngran	Fiber içinde meydana gelen bir diazotlu aromatik amin ve bir çift bileşik arasındaki reaksiyonun çözünmeyen ürünleridir.	Pamuk, selüloz ipeği, selüloz asetat ve polyester
Kükürt	Kompleks polimerik aromatikler ve heterosiklik S-içeren halkalardır	Selüloz fiberler, pamuk ve selüloz ipeği
Çözücü	İyonik olmayan boyalar bağladıkları maddeyi çözerler.	Plastikler, benzin, vernik, cila, mürekkepler, sıvı yağlar, mumlar, katı yağlar, leke çıkarıcılar
Florasans Parlaticıları	Doğal fiberlerin sarımsı rengini maskelerler.	Sabunlar ve deterjanlar, bütün fiberler, sıvı yağlar, plastikler, duvar ve resim boyaları
Yiyecek	Zehirli değildirler ve tekstil boyalarındaki gibi kullanılmazlar.	Yiyecek
Doğal	Genelde bitkilerden elde edilirler.	Yiyecek, pamuk, yün, ipek, polyester, poliamit, poliakrilonitril



Şekil 1.3. Azo boyalarının sentezi

Azo bağları asidik, bazik, dispers, azoik ve pigment boyar maddeleri gibi çeşitli kategorilerde bulunmaktadır (Ràfols and Barceló 1997; Vandevivere *et al.* 1998). Azo boyalarının sentezi kolaydır, ucuzdur, dayanıklıdır, çeşitli maddeleri renklendirmede kullanılabilir (tekstil, deri, plastik, yiyecek) ve çok çeşitli renk ve renk tonları vardır.

1.3. Ekolojik Bakış

Boyaların atık su formunda çevreye salıverilmeleri bakımından en sorunlu endüstriler boyaların üretildiği ve boyama yapılan endüstrilerdir. Bu bileşenlerin çevreye kontrolsüz bir şekilde salıverilmeleri birçok probleme sebep olmaktadır. Kimyasal ve fotolitik olarak kararlı olduklarından dolayı boyalar doğal çevrede son derece dayanıklıdır. Örneğin, Reactive Blue 19'un ortamın pH değerinin 7 olduğu ve sıcaklığın 25°C olduğu bir yerde hidrolizlenme yarı ömrü yaklaşık 46 yıldır (Hao *et al.*

2000). Aslında bunlar ksenobiyotik yani canlı organizmaların yabancı olduğu bileşiklerdir. Çünkü doğal ürünler olarak kullanılmazlar. Bu nedenle, biyokimyasal olarak sentezlenemeyen yapısal elementleri içerirler (Stolz 2001; Rieger *et al.* 2002). Katabolik enzimlerin gelişimi sırasında mikro organizmalar bu tür yapılara maruz kalmamışlar ve bu bileşenleri karbon ve enerji kaynağı gibi kullanma kapasiteleri gelişmemiştir.

Boyalar, ışık absorpsiyonunu azaltılmasıyla akuatik fotosentetik aktivitesini önemli ölçüde etkileyebilir ve aromatiklerin veya ağır metallerin varlığından dolayı zehirli olabilirler (Banat *et al.* 1996; Slokar ve Le Marechal 1998; Zanoni and Carneiro 2001; Kunz *et al.* 2002; Carneiro *et al.* 2004). Balıklarda biyobirikim olabilme ihtimali düşünülmüş, fakat bu konu ile ilgili bazı çalışmalar bu hipotezi desteklememiştir (Anliker and Moser 1987; Anliker *et al.* 1988; Law 1995, Van der Zee 2002). Azo boyaların anaerobik şartlar altında bozunmaları, tortuda kanserojen ve mutajenik aromatik aminlerin salıverilmesine sebep olabilir.

1.4. Toksik Bakış

Bazı azo boyaları toksik aromatik aminlerden oluştuğundan sağlık açısından kanserojen oldukları bilinmektedir (Stylidi *et al.* 2003). Bu nedenle tekstil endüstrilerinden çıkan atık sular önemli bir çevresel tehlikeler meydana getirmektedir. Boyaların toplam dünya üretiminin yaklaşık %15'i boyama prosesleri sırasında kaybolmakta ve tekstil atık sularıyla salı verilmektedir (Ràfols *et al.* 1997; Houas *et al.* 2001). Bu renkli atık suların akışı, çevrede estetik olmayan kirliliğe neden olmaktadır. Ayrıca atık su fazında yer alan bu boyarmaddeler oksidasyon, hidroliz veya diğer kimyasal reaksiyonlarla tehlikeli yan ürünler oluşturabilirler (Pagga and Bruan 1986; Neppolian *et al.* 2002; Saquib and Muneer 2003).

Tehlikeli maddelerin sınıflandırılması için tanımlanan AB (Avrupa Birliği) kriterlerine göre azo boyaların akut toksisitesi oldukça düşüktür (Øllgaard *et al.* 1998; Van der Zee 2002). LD 50 (üzerinde denenen popülasyonun yarısını öldüren doz) ile gösterilen

sadece birkaç azo boyasının değeri 250 mg/kg vücut ağırlığından düşüktür (Van der Zee 2002). Tekstil endüstrisinde kullanılan azo boyalarının vücutta olan etkileri 1930'dan beri hassas bir konu olarak görülmektedir (Foussereau *et al.* 1982). Özellikle monoazo veya antrakinin yapılarına sahip bazı dispers boyaların ekzema veya kontrakt dermatit gibi alerjik reaksiyonlara sebep oldukları belirlenmiştir (Hatch and Maibach 1995). Bununla birlikte, belirli bir azo boyasına bir alerjiyi atfetmek karışık ve zor bir prosedir. Çünkü azo boyalarının büyük numaraları vardır (c.a.2000), aynı azo boyasına farklı üreticiler farklı isim verirler ve genelde azo boyaları safsızlık içerirler.

Azo boyaları oral olarak insan vücuduna alındığında, bağırsak mikroflorasını veya karaciğer azoredüktazları tarafından aromatik aminlere metabolizlenirler. Çözünen amino sülfatlar genelde hızlı bir şekilde vücuttan atılırlar. Aslında bunlar anilin, toluen, benzidin ve naftalin türevleri olup kanserojen özellikler gösterirler. Bununla birlikte, bu özellikler memelilerdeki sitokrom P-450 enzimleri tarafından ileri metabolizmaya (N-hidroksi bileşenlerine oksidedir) atfedilir. Örneğin, methalognobilemi, oksijen bağlanmasını engelleyen hemoglobindeki demir (II)'nin demir (III)'e oksidasyonundan elde edilir (Lin and Wu 1973).

Biyolojik aktif boyalar çoğunlukla p-fenilendiamin ve benzinin parçalarını içeren bu bileşiklerle sınırlıydı. Yapılan bir çalışmada, fenilendiamin bileşeni için metilleme veya nitro grubunun amino grubuyla yer değiştirmesinin mutajenisiteyi azaltmadığı bulunmuştur. Bununla birlikte, sülfatlama, karboksilleme veya diaminleme mutajenisiteyi azaltmada öncüdürler (Chung and Cerniglia 1992).

1.5. Tekstil Atık Sularının Özellikleri

Tekstil endüstrisinde yaş terbiye, çok büyük miktarlarda atık su oluşumuna sebep olur. Bu atık suyun kirliliği, sadece ham malzemeden ayrılan safsızlıklardan değil aynı zamanda proses için kullanılan kimyasal reaktiflerin fazlasından da (çöküntü) kaynaklanmaktadır (Çizelge 1.3). Ham maddelerin çok çeşitli olmasının ve üretim planlarının, atık su özelliklerini tayin etmede ve kirlilik kontrol teknolojilerini

tanımlamada bazı problemlere yol açtığı görülmüştür (Correia *et al.* 1994). Renk, bu tip problemlerin en önemlilerinden biridir. Tekstil prosesi sırasında boyamadaki verimsizlik çok büyük miktarlarda boyar maddenin doğrudan atık suya geçişi ile sonuçlanır. Dolayısıyla boyar maddeler atık su vasıtasıyla çevreye geçer. Kayıp boya miktarı, boyaların uygulamalardaki türlerine göre değişir. Boya kaybı oranı %2 ile %50 arasında değişmektedir. Bazı boyalar kullanıldığında bu oran %2 civarındayken, reaktif boyalar kullanıldığında ise boya kaybı oranı %50'ye kadar çıkabilmektedir (O'Neill *et al.* 1999; Mc Mullan *et al.* 2001; Pearce *et al.* 2003).

Çizelge 1.3. Tekstil atık sularında büyük kirlilik türleri, kimyasal türler ve proses yerleri (Delée *et al.* 1998)

Kirlilikler	Kimyasal Türler	Proses Yeri
Organik yükleme	Kolalar, enzimler, katı yağlar, gres yağları, parafinler, sürfaktanlar ve asetik asit	Ds, S, W, Dy
Renk	Boyalar, yıkanmış yün safsızlıkları	Dy, S
Besinler (N, P)	Amonyum tuzları, üre, fosfat kaynaklı tamponlar ve gıda atıkları	Dy
pH ve Tuzlar	NaOH, mineral/organik asitler, sodyum klorür, silikat, sülfat, karbonat	S, Ds, B, M, Dy, N
Kükürt	Sülfat, sülfid ve hidrosülfid tuzları, sülfürik asit	Dy
Zehirli bileşenler	Ağır metaller, indirgeyici reaktifler (sülfid), oksitleyici reaktifler (klorit, peroksit, dikromat, persülfat), biyositler, dördüncül amonyum tuzları	Ds, B, Dy, F
Refraktör (ateşe dayanıklı) organikler	Sürfaktanlar, boyalar, reçineler, sentetik haşılama (PVA), klorlu organik bileşikler, taşıyıcı organik çözücüler	S, Ds, B, Dy, W, F

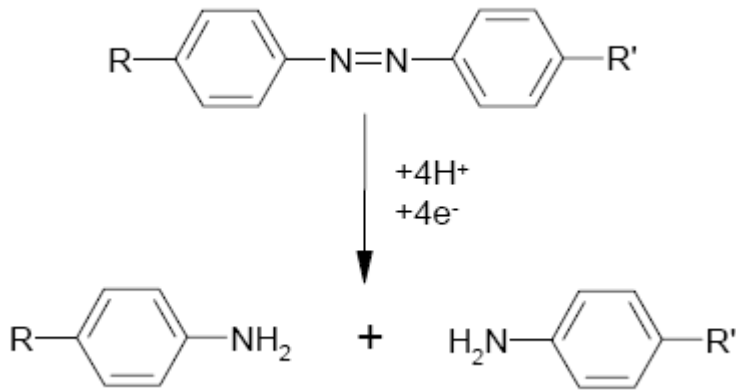
*Ds-Haşıl sökme; S-Pişirme; W-Yıkama; Dy-Boyama; B-Ağartma; M-Kumaş parlatma; N-Nötrleştirme; F-Apre

1.6. Tekstil Atık Sularının İyileştirilmesi

Renk, atık su içerisinde yer alan ilk kirliliktir ve su birikintileri içerisinde boşaltılmadan önce uzaklaştırılması gerekmektedir. Su içinde çok küçük miktarlarda boyaların varlığı (bazı boyalar için 1 ppm'den daha düşük) çok net bir şekilde görülür ve bu durum suyun transparan estetik özelliğini ve göl, nehir gibi su birikintilerinde gaz çözünürlüğünü etkiler. Genelde rengin uzaklaştırılması, biyokimyasal oksijen ihtiyacının (BOD) çok büyük parçasına katkıda bulunan çözülebilir, renksiz organik maddelerin uzaklaştırılmasından çok daha önemlidir. Biyokimyasal oksijen ihtiyacının birçok atıktan uzaklaştırılması için oldukça başarılı yöntemler belirlenmiştir. Bununla birlikte boyaları, sentetik kökenleri ve kompleks aromatik moleküler yapılarından dolayı iyileştirmek oldukça zordur (Banat *et al.* 1996). Azo grubu boyalarının elektron çekme karakterinden dolayı elektron eksikliği meydana gelir. Bu durum bileşenleri oksidatif dağılmaya daha az elverişli yapar ve sonuç olarak kimyasalların çoğu aerobik çevresel şartlar altında kalma eğiliminde olurlar (Knackmuss 1996). Boyama prosesi sırasında ve sonrasında başvuru şartların zorluğu nedeniyle, boyaların yüksek kimyasal dereceye ve fotolitik kararlılığa sahip olmaları gerekmektedir (Rocha Gomes 2001). Bu nedenle, genelde boyalar aerobik bio-bozunabilme ile ilgili kısa süreli testlerde başarısız sonuçlar vereceklerdir (Øllgaard *et al.* 1998). Mikrobik saldırılara karşı kararlılık azo boyalarının istenen bir özelliğidir (Pagga and Brown 1986). Çünkü bu özellik azo boyalarının kullanıldığı ürünlerin kullanım sürelerini uzatacaktır.

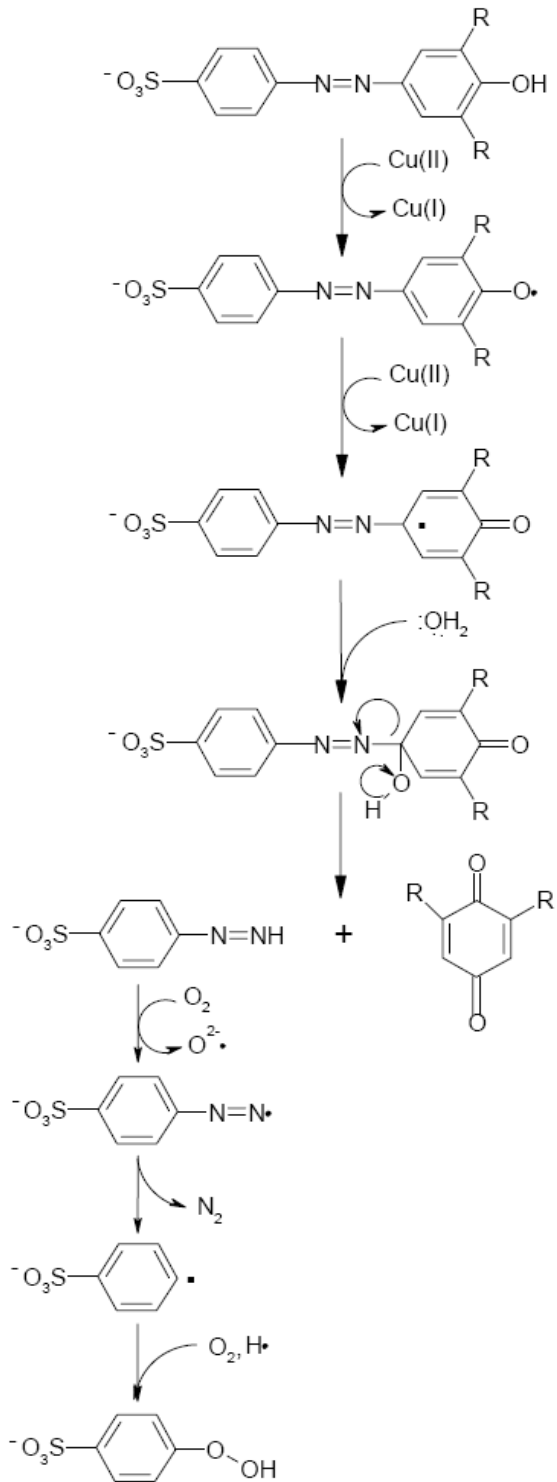
Belirli bir atık su için çözelti hazırlandığında, çözelti birçok ortam koşulunu içerisinde bulundurmaktadır. Bu tarz atık suların sadece nitelik değil, temelde nicelik bakımından da çok fazla değişkenliğinden dolayı, genelde iyileştirme için gerekli kaliteyi sağlamak için birden fazla iyileştirme yöntemine ihtiyaç vardır. Atık suda bulunan rengin uzaklaştırılabildiği herhangi bir teknoloji için iki muhtemel yer vardır. Bunlardan ilki, suyun tamamının veya bir kısmının yeniden kullanılmasına izin verildiği boyahanelerdir. Burası, genellikle diğer muhtemel yer olan kısmi atık su iyileştirme atölyesinde biyolojik bir adımla uygulanan iyileştirmeden daha küçük miktardaki atık suyla ilgilenir. Bu durumda, biyolojik iyileştirme için organik yüklemeyi sağlama

amacıyla renkli atık su ile evsel atık su karıştırılır. Bu hipotezde anlatılan olay, biyolojik veya kimyasal iyileştirme olayından önce veya son ağartma adımı olarak kullanılabilir (Pearce *et al.* 2003). Çevresel etkilerinin azaltılması nedeniyle sentetik boyaların sulardan ve atık sulardan uzaklaştırılması için çok sayıda metot geliştirilmiştir. Uygulanan bu metotlar fiziksel, kimyasal ve biyolojik metotlar olmak üzere üç ana kategoriye ayrılmaktadır. Biyolojik ve kimyasal metotlarda boya molekülünün yıkımı gerekirken, fiziksel metotlar genelde kirliliği bir başka faza taşırlar. Azo boyaların yıkımı redüksiyon veya oksidasyonla gerçekleştirilebilir. Azo boyaların redüksiyonu aromatik aminleri meydana getirir (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Bir azo boyasının redüksiyonu

Proseste genelde gerekli olan serbest radikallerin yüksek aktivitesinden dolayı oksidatif mekanizmalarını saptamak güçtür. Lakkaz ile fenolik azo boyaların oksidasyonu aşağıdaki mekanizma ile tanımlanmıştır (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Lakkaz ile fenolik bir azo boyasının oksidasyonu (Chivukula and Renganathan 1995)

Boya atıklarının renksizleştirilmesine ilgi, son zamanlarda oldukça artmıştır. Boya kirliliklerinin uzaklaştırılabilmesi için geleneksel fiziksel teknikler (aktif karbon üzerine adsorbsiyon, ultrafiltrasyon, ters ozmoz, kimyasal maddelerle koagülasyon, sentetik adsorbent reçineleri üzerinde iyon değişimi, v.b.) oldukça fazla kullanılmaktadır (Tang and An 1995; Meshko *et al.* 2001; Kuo and Ho 2001). Fakat bu yöntemler fazla tahrip edici olmayıp, organik bileşikleri sudan başka bir faza iletmektedirler. Buda ikincil bir kirlenmeye neden olmaktadır. Sonuç olarak pahalı işlemler olan adsorbent maddelerin yeniden kazanılması ve katı maddelerin iyileştirilmesi gerekir. Boya molekülleri içerisinde büyük miktarlarda aromatiklerin varlığı ve modern boyaların karalılığından dolayı geleneksel biyolojik iyileştirme metodları renk giderme ve bozunma için etkisiz kalmaktadırlar (Patil and Shinde 1988; Arslan ve Balcıoğlu 1999). Ayrıca boyaların çoğu sadece adsorplanır, fakat bozunmamaktadırlar (Pagga and Taeger 1994). Klorlama ve ozonlama bazı boyaların uzaklaştırılmasında kullanılmakta, fakat düşük hızlarda gerçekleştirilmektedir. Çünkü yüksek işlem maliyetine ve karbon kapasitesi üzerindeki etkisi sınırlıdır (Lin and Liu 1994; Slokar and Marechal 1998). Bu nedenler, sulu sistemlerde boyaların bozunması problemleriyle ilgilenen İleri Oksidasyon Prosesleri (AOPs)'nin son yıllardaki gelişmesinin temel sebepleridir.

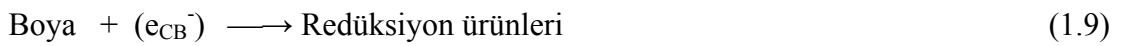
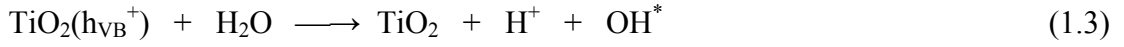
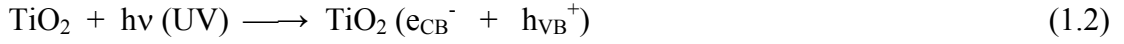
Boya içeren atık suların organik yüklenmesi ve rengi gidermek için en fazla kullanılan İleri Oksidasyon Prosesleri (AOPs); Fenton ve Foto-fenton katalitik reaksiyonları (Kuo 1992; Balanosky *et al.* 1999; Feng *et al.* 1999; Kang *et al.* 2000). H_2O_2 /UV prosesleri (Arslan *et al.* 1999; Ulusoy *et al.* 2003), TiO_2 'li ortamda Fotokataliz (Zhang *et al.* 1998; Quo *et al.* 1998) ve Sonoliz (Kaur and Singh 2007; Tezcanli ve İnce 2003; Wanq *et al.* 2007)'dir.

AOPs'a göre TiO_2 'in fotokatalizör olarak kullanıldığı heterojen kataliz en tahrip edici teknoloji olarak görülmektedir (Liu *et al.* 1999; Zhao *et al.* 1998; Hoffmann *et al.* 1995; Konstantinou and Albanis 1995; Linsebigler *et al.* 1995; Reeves *et al.* 1992). Bu prosesin avantajı, oksidan olarak havanın oksijenini kullanması, kütle transferi içermemesi ve organik karbonun CO_2 'e kadar indirgeyebilmesidir. Ayrıca TiO_2 oldukça iyi bir kimyasal karalığa sahiptir.

Tekstil boyalarının fotokatalitik bozundurulması ile ilgili birçok çalışma mevcuttur. Tanaka ve arkadaşlarının (2000) yaptığı bir çalışmada, ticari azo boyaların fotokatalitik bozunmaları incelenmiştir. Bu çalışmada bozunma mekanizmasının ilerleyişini belirtmişlerdir. Lachheb ve arkadaşları (2002) farklı tipteki boyaların suda UV ışınım kullanılarak titanyum ile fotokatalitik bozunmalarını incelemişlerdir. Konuyla ilgili mekanizmayı rapor etmişlerdir. Styliadi ve arkadaşları (2003), Acid Orange 7'nin bozunmasında görünür ışığı kullanmışlardır. Bozunma mekanizmasının nasıl ilerlediğinden bahsetmişlerdir. Bouzaida ve arkadaşları (2004) tarafından antrokinonik bir boya olan Acid Blue 25'in heterojen fotokatalitik bozunma kinetiği incelenmiştir. Aguedach ve arkadaşları (2005), Reaktif Black 5 ve Yellow 145 azo boyalarının fotokatalitik bozunmasını incelemişler ve bu konudaki kinetik ve mekanik ifadeyi çıkarmışlardır. Bu çalışmada başlangıç boya konsantrasyonu ve pH parametrelerinin etkileri de yer almaktadır. Grzechulska ve arkadaşları (2002), Acid Black 1'in fotokatalitik bozunmasını, fotokatalizörün etkisi, başlangıç boya konsantrasyonu ve pH parametrelerinin etkilerine karşı incelemişlerdir.

Konstantinou ve arkadaşlarının (2004) yaptığı çalışmada, birer monoazo boyası olan Orange G, Acid Orange 7 ve birer dioza boya olan Acid Black 1, Congo Red, Reactive Black 5 boyalarının bozunmaları incelenmiş ve bu boyalara ait genel bir bozunma mekanizması verilmiştir.

Sulu TiO_2 süspansiyonuna kendi bant boşluğu enerjisinden ($E_g=3.2 \text{ eV}$) fazla ışık enerjisi gönderilerek iletkenlik (e_{CB}^-) ve valans bandı (h_{VB}^+) uyarılır. Uyarılan elektronlar boyayı indirgeyebilir veya suda çözünmüş veya Ti(III) -yüzeyine adsorblanmış O_2 gibi elektron alıcısıyla tepkiyerek süperoksit O_2^{*-} radikal anyonuna indirger. Üretilen foto boşluklar organik molekülleri R^+ haline oksitleyebilir, OH^- ile tepkiyebilir veya H_2O onları OH^* radikallerine oksitleyebilir.



Oluşan OH^* radikali çok kuvvetli bir yükseltgeyicidir (standart redox potansiyeli +2.8 V'tur). Çoğu azo boyasını mineral son ürüne kadar oksitleyebilir (Tanaka *et al.* 2000).

Klorlanmış boya moleküllerinde, Cl^- iyonları kolayca çözeltiye geçebilir. Bu iyonlar fotokatalitik bozunma sırasında görülen ilk iyonlardır (Sakthivel *et al.* 2003). Bu klorlu bileşikler için çok etkili olmayan biyolojik iyileştirmeye fotokataliz prosesin alternatif olabilmesi bu prosesin ilginç yanını ortaya koymaktadır. Nitrojen; NH_4^+ , NO_3^- ve N_2 'ye dönüşür. Oranları, nitrojenin başlangıç oksidasyon derecesine, alt yapısına ve ışının gönderilme zamanına bağlıdır (Puzenat *et al.* 2003). Başlangıç oranları karşılaştırıldığında amin bileşiklerinde NH_4^+ ilk ürün olarak görülür. Boyaların amino gruplarındaki nitrojen atomları, hidrojen türevlerinin başarılı saldırılarıyla NH_4^+ iyonlarına dönüşür:



Deneyler sonucunda toplam nitrojen-türevi iyonları miktarının stokiometrik olarak beklenen miktardan daha az çıkmasının sebebi fotokatalizör yüzeyine N türevlerinin adsorplanması veya büyük ihtimalle önemli miktardaki N_2 ve/veya NH_3 'ün üretilip gaz faza geçmiş olmasına bağlanmaktadır (Stylidi *et al.* 2003; Lachheb *et al.* 2002; Puzenat

et al. 2003). Azo boyalarındaki N_2 'nin formasyonu için NH_4^+ formasyonundaki aynı proses geçerlidir;



Amino gruplarda veya pirazolin halkalarında nitrojen -3 değerinde bulunduğu yavaşça nitrata oksitlenmeden önce aynı oksidasyon derecesiyle NH_4^+ katyonlarına dönüşür (Tanaka *et al.* 2000). Azo bağlarında her nitrojen atomu +1 oksidasyon derecesine sahiptir. Bu oksidasyon derecesi iki basamaklı indirgenme prosesiyle N_2 'ye dönüşür. Oluşan N_2 , dezenfektasyon reaksiyonu için gerekli olan zararsız nitrojenli son ürünü meydana getirir.

Sülfür atomu içeren boyalar sülfat iyonlarına dönüşür. Bütün çalışmalarda organik ara ürünler hala ortamdayken fotoreaksiyonun son adımında SO_4^{-2} 'nin stokiyometrik oranda ortamda bulunduğu gözlenmiştir (Augugliaro *et al.* 2002; Hu *et al.* 2003). Sülfonil grubuna yapılan başlangıç saldırısıyla SO_4^{-2} 'nin başlangıç ürünü olduğu görülmüştür. Boya bozunmasında sülfat iyonlarının serbest kalması renksizleşmeden daha yavaş, toplam organik karbon kayboluşundan daha hızlıdır. Sülfat iyonlarının non-stokiyometrik formasyonu fotokatalizör yüzeyine güçlü adsorpsiyonla açıklanmaktadır. SO_4^{-2} 'nin serbest hale geçmesi OH^* radikallerinin saldırısıyla gerçekleşmektedir (Stylidi *et al.* 2003; Nohara *et al.* 1997);

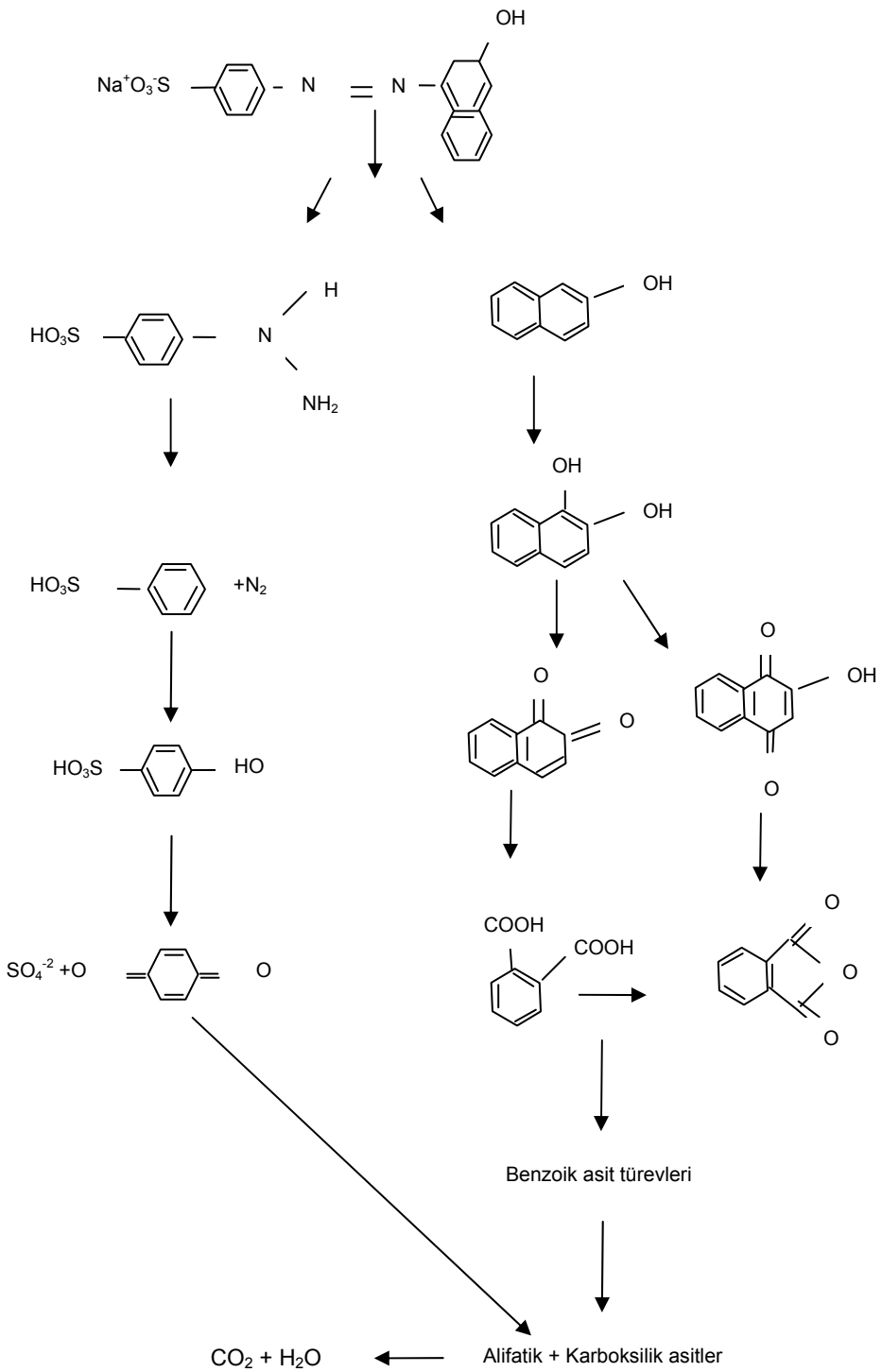


Genelde azo bağı civarı (C-N=N- bağı) fotokatalitik bozunma prosesinde saldırılan alandır. C-N= bağı ve -N-N- bağlarının fotokatalitik yıkımı boyaların renginin gitmesine sebep olur. Çoğu boyalarda aromatik ara ürünlerin varlığı tespit edilmiştir.

Bunlar aromatik amin ve fenolik bileşiklerdir. Aminobenzensülfonatin oluşumunun aromatik halkanın açılmasından önce azo grubunun çatlamasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Aromatik aminlerin oluşumu azo boyalarının doğal aerobik indirgenmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Diğer taraftan, ara ürün olan fenolik bileşiklerin diğer aromatik bileşiklerin fotokatalitik bozunmasından oluştuğu gözlenmiştir. Birçok organik asit alifatik ara ürünler olarak bulunmuştur. Ana ürünler formik ve asetik asitlerdir. Diğer organik asitler; oksalik, glikolik, glioksilik ve malonik asitlerdir. Bu asitler, aromatik ve naftalin halkalarının açılımını takip eden oksidasyon adımlarının sonucunda daha düşük molekül ağırlıklı asitlerin ve CO₂'in oluşumunu sağlar. CO₂ karboksilik asitlerin dekarboksilasyonu yoluyla foto-Kolbe reaksiyonuna göre oluşur;



Örnek olarak Acid Orange 7'nin fotokatalitik bozunması Şekil 1.6'de gösterilmektedir (So *et al.* 2002; Stylidi *et al.* 2003):



Şekil 1.6. Acid Orange 7'nin Fotokatalitik Bozunma Mekanizması

1.6.1. Fiziksel iyileştirmeler

1.6.1.a. Sorpsiyon

Geneleksen yöntemler için çok kararlı kirliliklerin uzaklaştırılmasındaki etkilerinden dolayı adsorpsiyon teknikleri son zamanlarda oldukça büyük önem kazanmıştır (Robinson *et al.* 2001; Aksu 2005). Sorpsiyon olayına dayanan iyileştirme, katı organik veya inorganik matrise çözünebilir ya da askıda kalan kirliliklerin bağlanması esasına dayanır. Matrise bağlanma, elektrostatik iyon değişimi Van der Waals, kompleksasyon veya şelasyon gibi farklı etkilenmelerden dolayı olabilen kirlilik yapısına ve bileşimine bağlıdır. Bu proses ile atık suyun renksizleştirilmesi, sorbent yüzey alanı, parçacık boyutu, temas zamanı, sıcaklık, pH ve tuzların, sürfaktanların ve metallerin varlığı ile etkilenir (Robinson *et al.* 2001). Belirtilmelidir ki, sorpsiyon prosesleri sadece kirlilikleri bir fazdan başka bir faza dönüştürürler. Bu yüzden sorpsiyon işlemi sonucu başka bazı prosesler tarafından iyileştirilmesi gereken sürekli bir atık ürün (çamur) üretilir. Çoğu adsorbentler farklı tipteki boyalara benzer şekilde etki etmezler (Van der zee 2002). Bir sorbentin etkisi çoğunlukla Freundlich ampirik eşitliği kullanılarak tayin edilir.

$$\frac{X}{M} = K \cdot C^{\frac{1}{n}} \quad (1.18)$$

Burada;

X= Adsorplanan Safsızlığın Miktarı

M= Adsorbentin Kütlesi

C= Çözeltideki Safsızlığın Denge Konsantrasyonu

K,n= Sabitler

Belirli safsızlıkların belirlenmiş denge konsantrasyonlarında maddenin adsorbent kapasitesini dataların logaritmik eğrisinden tayin etmek mümkündür (Reife and Freeman 1996).

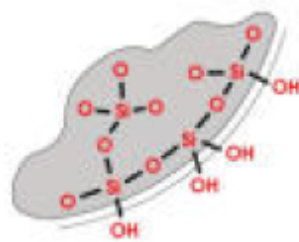
Adsorpsiyon metotlarının bazı dezavantajları vardır. Adsorpsiyon prosesleri seçici olmadığından dolayı, atık suyun diğer bileşenleri adsorbentin boya bağlama kapasitesini azaltan adsorplama bölgeleri için yarışabilirler. Üstelik bir adsorpsiyon prosesi sentetik boyaların yapılarını kısmen değişmeden muhafaza edip yüzeyde toplayarak atık sudan uzaklaştırır. Destek yeniden üretildiğinde, boyaların biriken tortularının doğru kullanımı açısından bir problem oluşturur (Forgacs *et al.* 2004).

Sorbentler inorganik, organik veya biyokütleli (yaşayan veya ölü) olabilirler. İnorganik sorbentler, iyi mekanik ve kimyasal kararlılığa, yüksek özel yüzey alanına ve mikrobiyolojik bozunmaya karşı direnç avantajına sahiptirler (Forgacs *et al.* 2004).

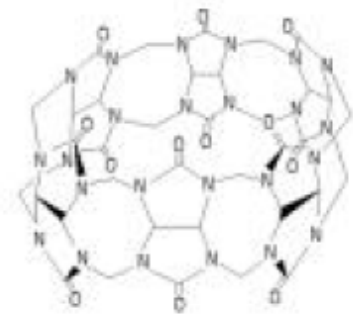
Aktif karbon çok yönlü bir adsorbenttir. Çünkü yüzeysel kimyasal grupları öne sürülen fiziksel-kimyasal iyileştirmelere bağlı olarak (Örneğin; HNO_3 , H_2O_2 , NH_3 veya H_2 veya N_2 altında termal iyileştirmeler) modifiye edilebilirler (Pereira *et al.* 2003; Faria *et al.* 2004). Farklı sınıflardaki boyaların uzaklaştırılması için çok yaygın olarak kullanılan adsorbentlerden biridir. Fakat pahalı olması ve yeniden üretilme maliyetinin yüksek olmasından dolayı, genelde üçüncül/ağartma iyileştirmesi olarak uygulanır (Golob and Ojstrsek 2005). Son zamanlarda yapılan çalışmalar, talaş ve çeltik gibi ucuz ve hazır bulunan kaynaklardan aktif karbonların üretimine kalkışıldığını göstermektedir (Malik 2003; Malik 2004). Katyonik adsorpsiyon, mordan, asit boyaları için ve dispers, direkt, vat, reaktif ve pigment boyalarının miktarını daha düşük yapmak için çok etkilidir (Robinson *et al.* 2001).

Son yıllarda atık sulardaki renk giderimi için daha ucuz adsorpsiyon malzemeleri uygulamasına doğru bir çaba vardır. Odun çentiği (Nigam *et al.* 2000), mısır koçanı (Nigam *et al.* 2000; Robinson *et al.* 2002), pirinç kabuğu (Nawar and Doma 1989), yerfıstığı kabuğu (Gong *et al.* 2005) ve suda yaşayan bitkiler (Waranusantigul *et al.* 2003) gibi birçok tarımsal yan ürünlerin ve yer kömürü parçasının (Ramakrishna and Viraraghavan 1997; Ho and McKay 1998; Ho and McKay 2003; Sun and Yang 2003)

adsorpsiyon kapasitelerini tanımlayan çalışmalar vardır. Bu malzemeler çok ucuzdur ve rejenerasyona (yenilenmeye) gerek yoktur. Boya adsorplanmış maddeler için potansiyel var oluşlar, protein zenginleştirmesi için katı hal fermantasyonlarında substratlar olarak kullanılmaktadırlar (Robinson *et al.* 2001). Modifiye edilmiş nişasta (Delval *et al.* 2002; Riauka *et al.* 2004), uçucu kül ve kömür (Gupta *et al.* 1990; Woolard *et al.* 2002; Janos *et al.* 2003), kil (Shawabkeh and Tulunji 2003; Alkan vd 2004; Wibulswas 2004) ve silika jel (Ueno *et al.* 1986; Parida and Mishra 1996; Wu *et al.* 2004) gibi ucuz maddelerde kullanılabilir.



Şekil 1.7. A. Silikanın yapısı



B. Cucurbiturilin yapısı

Cucurbituril, glikolurilin bir siklik polimeri ve hidrofobik kaviteli ve sulu çözeltilerde düşük çözünürlü olan (Slokar and Le Marechal 1998) (Şekil 1.7.B) formaldehit de (Karcher *et al.* 1999) renk uzaklaştırması için kullanılmaktadır. Boya molekülleriyle birlikte çözünmeyen kompleksler meydana getirir ve bir sulu çözelti olarak veya katı hal içinde kullanılabilirler. Renksizleşmenin hemen hemen tamamı bütün boya sınıflarıyla yapılabilir. Katı cucurbituril, ozon ve perasetik asit ile yeniden üretilir (Slokar and Le Marechal 1998). Bunun kullanımının avantajı ise, sudaki diğer organik maddelerin varlığı ile kompleks oluşumunu engellemez. Çünkü kompleksleri farklı organik bileşenlerle oluşturur (Slokar and Le Marechal 1998; Karcher *et al.* 1999). Maliyeti ise en büyük dezavantajıdır (Robinson *et al.* 2001).

Biyosorpsiyon terimi, büyümeyen veya yaşamayan mikrobiyal kütlenin esasen hücre duvarında yer alan metabolizmadan bağımsız prosesleri gösterir. Biyosorpsiyonun asıl avantajları yüksek seçicilik ve verimlilik, maliyet etkinliği ve iyi ayrışma performansındır; endüstriyel işlemlerden gelen ya iyi hammaddeler yada atık ham malzemeler (fermantasyon atıkları, aktif hamur proses atıkları) iyon değişim reçineleriyle karşılaştırılabilen performans gösteren biyosorbentler olarak kullanılabilirler (Aksu 2005). Hem yaşayan hem ölü (ısıyla ölmüş, kurumuş, asit ve/veya başka türlü kimyasal yolla muamele edilmiş) biyokütle tehlikeli organiklerin uzaklaştırılması için kullanılabilir ve mikrobiyal popülasyonun gelişmesi ve bakımı için uygun olmayan şartlar olduğunda etkilidir (Robinson *et al.* 2001). Bakteriler (Tai-Lee 1996; Walker and Weatherley 2000; Mahdavi Talarposhti *et al.* 2001), funguslar (Mittal and Gupta 1996; Tatarko and Bumpus 1998; Fu and Viraraghavan 2001; Fu and Viraraghavan 2002; Zhang *et al.* 2003), mayalar (Bustard *et al.* 1998; Meehan *et al.* 2000; Donmez 2002; Aksu ve Donmez 2003, 2004) ve algler (Aksu ve Tezer 2005) 640 mg boya 19 biyokütle kadar biyosorpsiyon kapasiteleriyle çok iyi absorbentler olarak tanımlanmışlardır (Aksu 2005). Bununla birlikte tekstil boyaları kimyasal yapılarında iyice değiştiklerinden dolayı, mikroorganizmalarla etkileşimleri boyanın kimyasal yapısına, mikrobiyal biyokütlenin özel kimyasına ve boya çözeltisinin veya atıksuyunun özelliklerine bağlı olacaktır (Aksu 2005).

1.6.1.b. Membran filtrasyonu

Bu teknoloji boya atıksuyunun geleneksel iyileştirme proseslerine uygun bir alternatif olarak ortaya çıkmıştır. Bu teknoloji işlem maliyetini ve suyun yeniden kazanılmasıyla su sarfiyatını azalttığını ispatlamıştır (Sójka-Ledakowicz *et al.* 1998; Koyuncu vd 2001; Kim *et al.* 2004a; Koyuncu vd 2004).

Kirletici Tipleri	Küçük Organikler İyonik Makro Moleküller Kolloidal			
Moleküler Ağırlık (Da)	200	2000	20000	200000
Por Boyutu (nm)	1	10	100	1000
Ayırma Prosesi (Uygulanan Basınçlar)	Nano Filtrasyon (5-20 atm) Ters Osmoz (30-150 atm)		Mikro Filtrasyon (1-3 atm) Nano Filtrasyon (2-7 atm)	

Şekil 1.8. Filtrasyon prosesleri ve özellikleri (Madaeni 1999; Elliott 1996; Reife and Freeman 1996)

Biyolojik ve/veya fiziksel-kimyasal iyileştirmelerden sonra, üçüncül son bir iyileştirme uygulanır (Ciardelli *et al.* 2000; Marcucci *et al.* 2001). Boyaların üretiminde konsantre etmek ve saflaştırmak için de kullanılır (Crossley 2002; Kim *et al.* 2004a; Koyuncu vd 2004). Bu teknikler, boru sonu çözeltisi olarak uygulanmadığında, bazı belirteçlerin kurtarılmasını ve yeniden kullanılmasını sağlarlar (Sojka-Ledakowicz *et al.* 1998; Koyuncu vd 2001; Marcucci *et al.* 2001; van der Zee 2002). Var olan filtrasyon çeşitleri Şekil 1.8’de gösterilmiştir.

1.6.1.c. İyon değişimi

Boya içeren atıkların iyileştirilmesi için standart iyon değişim sistemleri yaygın bir şekilde kullanılmamaktadır. Bunun başlıca sebebi iyon değiştiricilerinin boyama şartlarının ve boyaların geniş bir alanında uzlaşamamaları fikrine dayanmaktadır. Bunların performansı atık suda bulunan katkı maddelerinin varlığıyla çok büyük bir şekilde etkilenir (Slokar and Le Marechal 1998). Bu teknikte, bütün kullanışlı değişim doğrulana kadar atık su iyon değiştirici reçinesinin öbür tarafına geçirilir. Anyonik ve katyonik boyaların her ikisi de bu metotla verimli bir şekilde uzaklaştırılır. Bu metodun

bir dezavantajı iyon değiştiricisini yenilemek için gerekli olan organik çözücülerin pahalı olmasıdır (Slokar and Le Marechal 1998; Robinson *et al.* 2001).

1.6.1.d. Koagölasyon/Flokölasyon

Bu metot genellikle farklı tarzdaki atık suların iyileştirilmesinde uygulanır. Bu, toplam askıdaki katıların, biyokimyasal oksijen ihtiyacının (BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacının (KOİ) ve rengin uzaklaştırma derecesini artırmada kullanılır (Semerjian and Ayoub 2003; Allegre *et al.* 2004; Peres *et al.* 2004; Aguilar *et al.* 2005). Birinci adım olan koagölasyon, atıksuya bir koagölantın eklenmesi ve karıştırılmasından ibarettir. Bu koagölant, parçacık aglomerasyonuna izin veren süspansiyonda bulunan kolloidal parçacıkların dengesini bozar. Flokölasyon, çözeltiden çok daha kolay uzaklaştırılabilen daha büyük flokları oluşturmak için temasta olduğu dengesi bozulmuş parçacıkların oluştuğu fiziksel prosestir (van der Zee 2002; Semerjian and Ayoub 2003; Golob and Ojstrsek 2005). Bu genelde yavaş karıştırma basamağıyla yapılır. En yaygın olarak kullanılan inorganik koagölantlar/flokölantlar; demirin üç değerli tuzları $[\text{FeCl}_3, \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ ve alüminyum $[\text{Al}(\text{SO}_4)_3]$; demir sülfat $\text{Fe}(\text{SO}_4)$; ve kalsiyum hidroksit/kireçtaşı $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$. Bunlar genelde sentetik polielektrolitler (anyonik, katyonik veya non-iyonik polimerler), uçucu kül ve kil gibi çeşitli koagölant katkılarla kullanılırlar (Tchobanoglous and Burton 1991; van der Zee 2002; Semerjian and Ayoub 2003). İnorganik bileşikler, yüksek dezavantajlarda kullanılmadıkları sürece çözeltiden yüksek çözünürlüğü olan (sülfatlı) boyaları uzaklaştırmak için genelde çok uygun değildir (Hao *et al.* 2000). Bu prosesin kullanımındaki en büyük dezavantaj faydasız maddelerin miktarı ve doğrudan bertaraf edilmesi gereken toksik çamurdur (Motamedi 1975; Jeworski and Heinzle 2000; Chu 2001; Aguilar *et al.* 2002; van der Zee 2002; Papic *et al.* 2004) ve ikinci bir kirlenme problemi mümkündür (kimyasalların aşırı kullanımından dolayı). Son zamanlarda iyi boya koagölant özellikleriyle ve nispeten düşük tortu üretimiyle bazı organik polimerler üretmektedir (van der Zee 2002).

1.6.2. Kimyasal iyileştirmeler

1.6.2.a. Fenton reaktifi

Atık su, biyolojik iyileştirmeye direnç gösterdiğinde veya biyokütleyle toksik olduğunda, H_2O_2 -Fe(II) tuzları kullanılır (Slokar and Le Marechal 1998). Asidik pH'da meydana gelen reaksiyon, güçlü oksidatif hidroksil radikalinin (HO^*) ve ferik demirin (ferros demirin oksidasyonundan) oluşmasıyla sonuçlanır. Böylece demirin bu iki formu bu prosese oksidasyon ve koagülasyonun ikili fonksiyonunu verir (Kang *et al.* 2002). Bu nedenle rengin uzaklaştığı mekanizma sorpsiyonu veya çözünen boyaların oluşan yığınlara bağlanmasını da gerektirir. Boyalarda ve demirde büyük miktarlarda çamur konsantrasyonunun oluşması bu prosesin başlıca dezavantajıdır (Slokar and Le Marechal 1998; Robinson *et al.* 2001). Renk uzaklaştırması söz konusu olduğunda, farklı boya sınıfları için bu madde uygundur. Reactive direct, metal kompleks, pigment, dispers ve vat boyalarının renksizleşme oranları iyidir (Slokar and Le Marechal 1998).

1.6.2.b. Ozon

Klor (1,36V) ve H_2O_2 (1,78V) ile karşılaştırıldığında yüksek kararsızlığından dolayı (redüksiyon potansiyeli 2,07V) çok iyi bir oksitleyici etkin maddedir. Fenoller, pestisitler ve aromatik hidrokarbonlar gibi çok sayıda kirliliği parçalar. 1970'lerin başlarından beri atık su iyileştirmelerinde kullanılmaktadır (Robinson *et al.* 2001; Özbelge vd 2002; Pera-Titus *et al.* 2004). Bu metodu kullanmanın en büyük olumsuzluğu ozonun kısa süreli yarılanma süresi (20 dakika içinde bozunur) sürekli ozonlamayı gerektirir. Bu da bu metodun uygulanmasını pahalı kılar (Matsui 1996; Reife and Freeman 1996; Slokar and Le Marechal 1998; Robinson *et al.* 2001). Ozon ile oksidasyon için termodinamiklerin uygun olabilmesine rağmen (ozonun yüksek redüksiyon potansiyelinden dolayı), makul bir zaman çerçevesinde bir kirliliği oksitleyip oksitlemeyeceğini kinetik faktörler gösterecektir. İndirgeyici maddelerin ve köpük yapıcı maddelerin varlığından dolayı bu metot üçüncül iyileştirme için çok kullanışlıdır, ayrıca renk uzaklaşmasını azaltır. Ozon ayrıca hidrojen peroksit

aktifleştiricisi olarak da kullanılabilir (Slokar and Le Marechal 1998). Kullanım avantajları şunlardır: tortu veya çamur oluşumu yoktur ve toksik ara ürünler oluşmaz, gaz formundaki uygulama atık suyun hacmini artırmaz (Robinson *et al.* 2001).

1.6.2.c. Fotokimyasal

UV/ H₂O₂, UV/TiO₂, UV/Fenton reaktifi, UV/O₃ ve diğerkleri gibi prosesler UV saçılımlı nedeniyle serbest radikallerin oluşumuna dayanan fotokimyasal metotlardır. Hidroksil radikallerinin yüksek konsantrasyonlarda üretilmesi bozunmaya sebep olur. Boya molekülü CO₂ ve H₂O'ya bozunur (Peralta-Zamora *et al.* 1999; Robinson *et al.* 2001; Gogate and Pandit 2004a). Boyanın uzaklaşma oranı UV saılımlının şiddeti, pH, boya yapısı ve boya banyo bileşimiyle etkilenir (Slokar and Le Marechal 1998). H₂O₂ oksitleyici madde olarak kullanıldığında, UV ışını H₂O₂'nin iki hidroksil radikaline parçalanmasını etkinleştirir ($H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH^*$). Bu metot çamur üretmez ve büyük ölçüde kötü kokuyu azaltır (Robinson *et al.* 2001). Uygulamada saçılım için güneş ışığı veya UV ışınına yakın ışın kullanımı da mümkündür. Bu, özellikle büyük lekli uygulamalarda önemli derecede ekonomik tasarruflar sağlayacaktır (Gogate and Pandit 2004a). Daha hızlı, daha ucuz ve daha etkili fotokatalitik prosesler, katı yarı iletken malzeme olan katalizörlere genelde de TiO₂ parçacıklarına dayanır (Van der Zee 2002; Konstantinou and Albanis 2004). TiO₂ katalizli UV iyileştirmesi boyaların büyük bir bölümünü mineralize edebilir (Gonçalves *et al.* 1999; Peralta-Zamora *et al.* 1999; de Moraes *et al.* 2000; Bauer *et al.* 2001; Augugliaro *et al.* 2002; da Silva and Faria 2003). Boyaların bu metotla fotobozunması büyük ölçüde boyanın kimyasal yapısına bağlıdır (Forgacs *et al.* 2004).

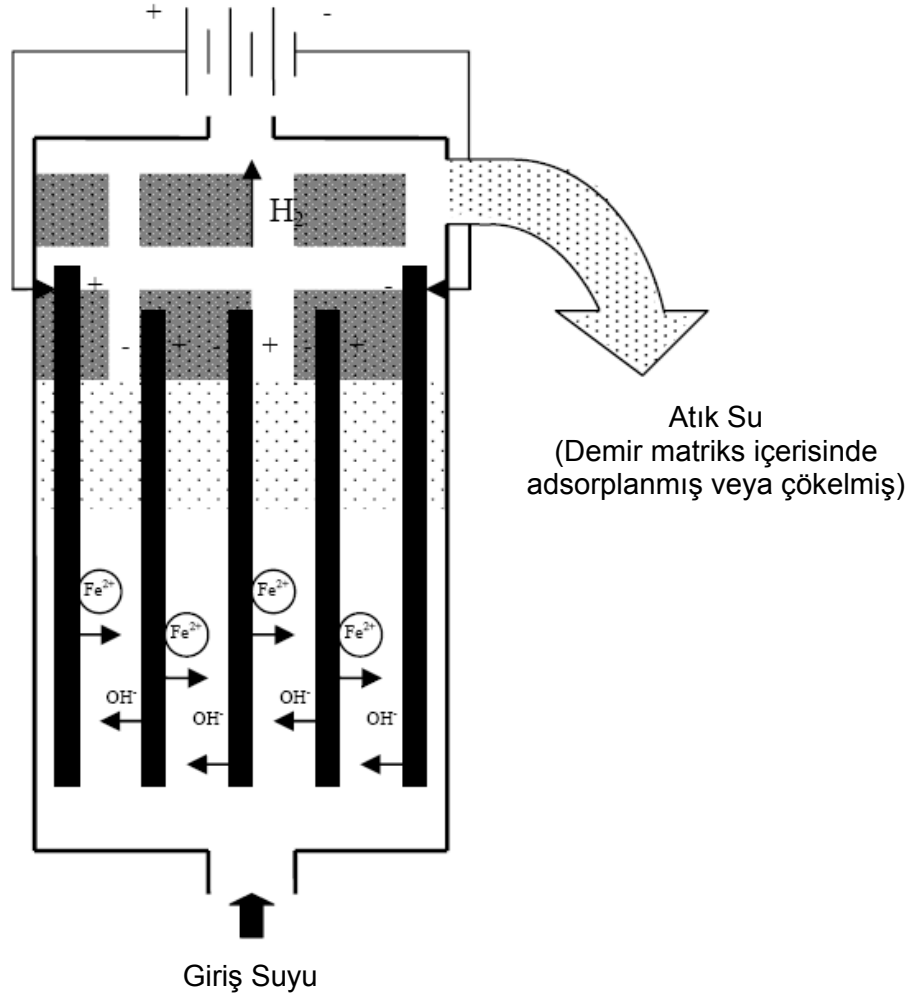
1.6.2.d. Sodyum hipoklorit (NaOCl)

Renkli atık sular klor bileşenleriyle kimyasal olarak oksitlenebilmesine rağmen, çevresel sebeplerden dolayı toksik organo klorlu bileşenlerin açığa çıkması), bunun kullanımını azaltmıştır (Slokar and Le Marechal 1998, Pizzolato *et al.* 2002). Cl⁺ ile amino grubuna yapılan elektrolitik saldırı sonraki azo sınırı çatlamasını başlatır ve

hızlandırır. Renksizleşme pH ve NaOCl konsantrasyonundan etkilenir (Slokar and Le Marechal 1998; Robinson *et al.* 2001). Bu metot disperse boyalarının renksizleşmesi için elverişli değildir. Reaktif ve metal-kompleks boyalarını renksizleştirmek için çok uzun süreler gereklidir (Slokar and Le Marechal 1998).

1.6.2.e. Elektroliz

Elektroliz (Şekil 1.9) atık sudan elektrotlar kullanılarak elektrik akımının geçirilmesine dayanır. Örneğin boyalar gibi organik bileşenler elektrokimyasal oksidasyon, elektrokimyasal redüksiyon, elektrokoagülasyon ve elektroflotasyon reaksiyonlarının bir bileşimi şeklinde reaksiyon verir. Örneğin; demir zamanla malzemesini kaybeden anot olduğunda, Fe(II) iyonları yığın çözeltiye salınır ve asit boyaları Fe(OH)₂ çökeleği üzerine sorplanır. Ayrıca Fe(II) azo boyalarını arilaminlere indirgeyebilir (Vandevivere *et al.* 1998; Wilcock *et al.* 1996; Reife and Freeman 1996). Üstelik su da O₂ ve O₃ formlarına oksitlendirilebilir ve eğer klorür varsa, Cl₂ ve oksiklorür anyonlarının oluşumu da vardır. Katotta suyun H₂ ve OH⁻'a indirgenmesi meydana gelir. Sistemin performansını artırmak için elektrotlarda karbon-fiber, Ti/Pt ve alüminyum gibi malzemeler denenmiştir (Vlyssides *et al.* 1999; Shen *et al.* 2001; Kobya vd 2003; Ceron-Rivera *et al.* 2004; Fernandes *et al.* 2004). Bu tarz metotların başlıca dezavantajları maliyeti, başlangıç yatırım maliyeti, enerji ve elektrot değişimidir (Vandevivere *et al.* 1998; van der Zee 2002; Kobya *et al.* 2003; Ceron-Rivera *et al.* 2004). İstenmeyen analiz ürünlerinin ve köpüğün oluşumu da bu metodun olumsuzluklarıdır (Vandevivere *et al.* 1998; van der Zee 2002). Başlıca avantajları, derli toplu bir düzenek oluşu, uygulamanın basitliği, kirliliğin uzaklaşmasının hızlı oluşu ve oluşan çamur miktarının az olmasıdır (Gürses *et al.* 2002; Daneshvar *et al.* 2004). Bu metot renk, BOİ (biyokimyasal oksijen ihtiyacı), KOİ (kimyasal oksijen ihtiyacı), TOİ (toplam oksijen ihtiyacı), TÇK (toplam çözünen katı), TAK (toplam askıdaki katı) ve ağır metal uzaklaştırması için elverişlidir (Wilcock *et al.* 1996; Kobya vd 2003; Daneshvar *et al.* 2004; Fernandes *et al.* 2004).



Şekil 1.9. Elektrokimyasal bir hücre (Wilcock *et al.* 1996; Reife and Freeman 1996)

1.6.2.f. Yaş hava oksidasyonu (WAO)

Bu proseste başlıca oksitleyici tür oksijendir. Kritik altı şartlar altında (Örneğin; sıcaklığın 175° ve 320°C arasında olduğu ve basıncın 60 ve 200 bar arasında olduğu şartlar) organik ve inorganik türlerle reaksiyona giren OH* radikallerini üretmek için oksijen kullanılır (Heimbuch and Wilhelmi 1985; Jeworski and Heinzle 2000; Arslan-Alaton and Ferry 2002; Gogate and Pandit 2004b). Bu uygulama şartları için yüksek yatırım maliyetleri ve yüksek bakım maliyetleri gerekir (Arslan-Alaton and Ferry 2002). WAO proseslerinin ekonomik uygulamasının ototermik uygulamaya izin vermesi için

atık sulardaki KOİ içeriğinin 20gL^{-1} 'in üzerinde olması gerekir (Jeworski and Heinzle 2000).

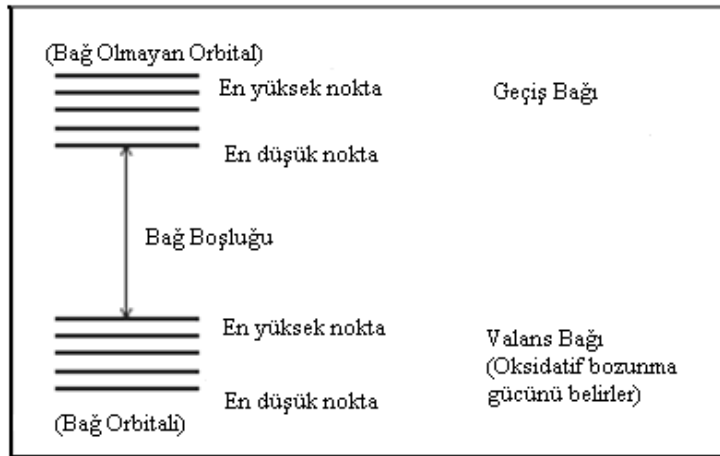
1.6.2.g. Ultrases

Bu teknoloji tekstil boya iyileştirmesinde kullanılabilen bir uygulamadır fakat hala çok yeni ve gelişmekte olan bir teknolojidir (Gogate and Pandit 2004a; Vajnhandl and Le Marechal 2005).

2. KURAMSAL TEMELLER

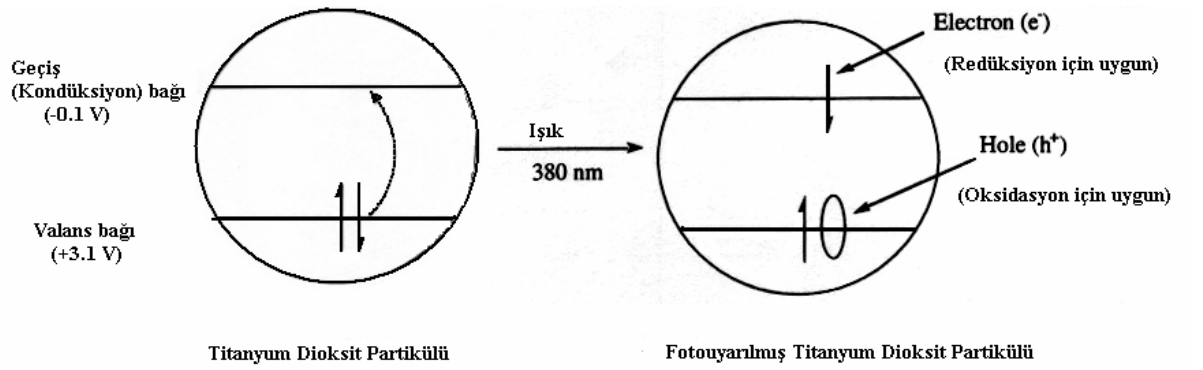
2.1. Fotokataliz

Eğer bir atomun çekirdeği güneş sistemimizde güneş olsaydı çekirdek etrafında dolaşan elektronlar yörüngede ilerleyen gezegenler olurlardı. Elektron geçişinin olduğu geçit “orbital” olarak adlandırılmaktadır. Bir orbitali doldurabilen elektron sayılarında bir limit vardır. En dış orbitaldeki elektronlar “valans elektronları” olarak adlandırılır ve valans elektronları atomların bağlarından sorumludur. Az sayıda atom bulunduğu orbitaldeki elektronların enerjileri saçılır. Bununla birlikte bağlı atomların sayısı arttığında enerji değerleri saçılmaktan ziyade belirli bir aralıkta sürekli olur. Bu aralık “enerji bağı” olarak adlandırılır. İki enerji bağı arasındaki alan, “yasak bağı” olarak adlandırılır. Araları elektronlarla dolan en yüksek enerji seviyesine sahip bağlara “valans bağı” denir ve bunun dışındaki bağda “geçiş (kondüksiyon) bağı” denir. Valans bağı ile geçiş bağı arasındaki yasak bağı enerji genişliğine “bağ boşluğu” denir. Bağ boşluğu, elektronların serbest kalması için üzerinden atlamaları gerektiği bir duvara benzemektedir. Duvarın üzerinden atlaması için gerekli olan enerji miktarına “bağ boşluğu enerjisi” denir (Şekil 2.1). TiO_2 ’in valans bağı oksijenin 2p orbitalini içerir. Geçiş bağı ise titanyumun 3d orbitalinden yapılandırılır.



Şekil 2.1. TiO_2 ’nin bağ yapısı

Geniş bağ boşluklu bir yarı iletken, valans bağındaki elektronlar geçiş bağına atlayamazlar. Bununla birlikte eğer enerji dışarıdan uygulanırsa, valas bağındaki elektronlar, geçiş bağına yükselebilirler, buna “ uyarılma” denir. Bu sebeple uyarılan elektronların sayısı kadar birçok elektron boşluğu (geçiş bağına hareket eden elektronların arkasında bıraktıkları boşluklar) valans bağında oluşturulur. Bu bağ orbitalinden, bağ olmayan orbitale elektronların hareketine denktir. Diğer bir deyişle, bir yarı iletkenin foto uyarılma durumu genellikle stabil değildir ve kolayca yıkılabilirler. Diğer taraftan bir TiO_2 bir foto uyarılmada stabil kalır (Konstantinou and Albanis 2004; Tanaka *et al.* 2000). Bu TiO_2 'i mükemmel bir fotokatalizör yapan sebeplerden biridir. TiO_2 'nin foto uyarılması Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. TiO_2 'nin fotouyarılması

TiO_2 'in foto uyarılması için 380nm'den daha küçük ışık dalga boyları gerektirir. TiO_2 tarafından bir fotonun adsorbsiyonunda bir elektron, elektron boşluk çifti gibi davranarak kondüksiyon bandına yükseltgenir. Kondüksiyon band seçimi redüksiyon için uygun, valans band boşluğu oksidasyon için uygundur. Malesef ortam şartları altında elektron boşlukla hızlıca yeniden birleşmesi çok düşük kuantum ürünlerine önderlik eder. Elektron tüketicilerinin kullanımı, boşluğun ömrünü uzatmak için elektrona tuzak kurabilir.



Radikal türlerin oluşması için bir hammaddeyle veya hidroksil radikallerin oluşması için, hidroksit(su) ile boşluk (hole) ardı ardına elektron transferi vasıtasıyla tepkime verebilir. Yoğunlaştırılmış oksijenlendirilmiş sulu ortamda, TiO_2 'in yüzeyi tamamen hidroksitlenerek, fotouyarılma ile adsorplanmış bir durumda hidroksil radikallerini üretir.

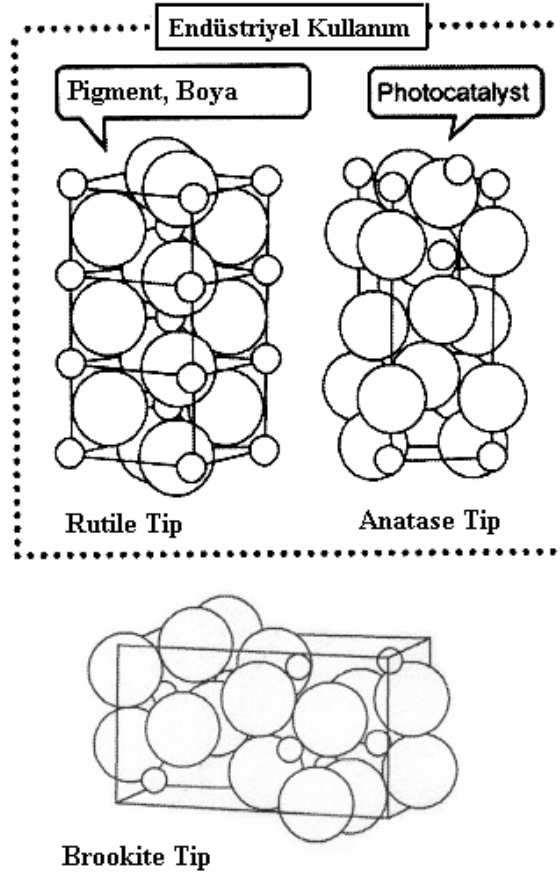


Ardı ardına reaksiyonlar bir hammaddenin adsorplanmış hidroksil radikallerine difüzyonu veya çözelti içinde hidroksil radikallerinin difüzyonunu veya katalizör yüzeyine geçişi gerektirir.

Aşağıdaki üç faktör fotokatalitik reaksiyonlar üzerinde en büyük etkiye sahip katalizörlerin bağ yapısıyla ilgilidir:

1. Bağ boşluğu enerjisi
2. Geçiş bağında en düşük noktanın pozisyonu
3. Valans bağında en düşük noktanın pozisyonu

Doğal TiO_2 Şekil 2.3.'de gösterildiği gibi, rutile tip, anatase tip ve brokite tip olmak üzere üç tip kristal yapıya sahiptir. Bu üç tipte aynı kimyasal formül (TiO_2), kullanılarak açıklanır, fakat kristal yapıları farklıdır. TiO_2 bağ boşluğunun sahip olduğu enerjiden daha yüksek bir enerjiye sahip ışığı adsorblarlar ve valans bağında pozitif boşluklar (h^+) oluşturmak için elektronların geçiş bağına sıçramalarına sebep olur. Rutile tip için bağ boşluğu değeri 3,0 eV. ve anatase tip için 3,2 eV. olmasına rağmen bunların ikisi de ultraviyole ışınları absorblarlar. Bununla birlikte, rutile tip görünür ışık ışınlarına oldukça yakın ışınları absorblayabilir.



Şekil 2.3. TiO₂'in Kristal Yapısı

Rutile tipin daha geniş bir alandaki ışığı absorblayabilmesinden dolayı fotokatalizör olarak kullanılmasının daha uygun olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, gerçekte anatese tipi daha yüksek fotokatalitik aktivite sergiler. Bu durumun sebeplerinden biri iki tip arasındaki enerji yapısındaki farklılıktır.

Birçok fotokatalizör olmasına rağmen çoğu fotokataliz uygulamalarında TiO₂ katalizör olarak kullanılmaktadır. Bu durum aşağıdaki dört sebeple özetlenmektedir:

1. Tamamen kararlı fiziksel ve kimyasal yapıya sahip olması
2. Yüksek fotokatalitik aktifliğinin olması
3. Zararsız, toksik olmaması
4. Ucuz olması

Fotokatalitik reaksiyonlarda, bağ boşluğu enerjisi hangi ışık dalga genişliğinin en fazla etkili olduğunu belirler ve valans bağda en yüksek noktanın pozisyonu fotokatalizörün oksidatif bozunma gücünün ana belirleyicisidir (Stylidi *et al.* 2003; Aguedach *et al.* 2005; Konstantinou and Albanis 2004).

2.2. Sonoliz

Ultrasonik saçılım, kimyasal reaksiyonlarda yüksek enerji fazlalığı üretir. Bu, kimyasal reaksiyonların yürümesi için gerekli olan durumları meydana getirir. Bunlardan en önemlisi kavitasyondur. Kaviteasyon; bir sıvı içinde kabarcıkların oluşumu, büyümesi ve kuvvetlice çökmeleri olayıdır. Ultrases sıvıya doğru geçerken, molekülleri birbirlerinden uzağa çekerek, genişleyen devirler sıvıda negatif basınç sarf ederler. Eğer ultrases yeterince şiddetliyse genişleme devri sıvıda kaviteler oluşturabilir. Sıvının saflığına ve cinsine bağlı olarak çeşitlilik gösteren sıvının lokal gerilme direncini negatif basınç geçtiğinde bu olay meydana gelir. Normalde kaviteasyon bir çekirdek procestir; sıvının içinde mevcut olan zayıf noktalarda meydana gelir. Örneğin, asılı madde partiküllerinin içindeki yarıkları dolduran gazlardan veya önceki kaviteasyon olaylarında geçici olarak oluşan mikro kabarcıklardan meydana gelir. Çoğu sıvılara küçük parçacıklar atılarak orta negatif basınçta kaviteasyon kolayca başlatılabilir. Önce küçük gaz parçacıkları oluşur. Ultrasese tabi tutulur. Bunlar ses dalgalarından enerji absorblayacak ve büyüyeceklerdir. Kavitenin büyümesi sesin şiddetine bağlıdır (Mason 1998; Crum 1999).

Bir gazın sıkıştırılmasıyla ısı elde edilir. Ultrases uygulanan sıvılarda kaviteler çöktüğünde kavitelerin sıkışması oldukça hızlı olur. Çökme sırasında kaviteden az miktarda ısı kaybı olabilir. Çevredeki sıvı hala soğuktur ve hızlıca ısınan kaviteyi söndürür. Böylece kısa ömürlü bir kavite oluşur, soğuk sıvı içinde hot-spot lokalizlenir. Hot-spot homojen sonokimyanın kaynağıdır; yaklaşık 7000K sıcaklığa, 1000 atmosfer civarında basınca, 1 mikrosaniyeden daha kısa bir ömre ve saniyede 10 milyar°C'nin üzerinde ısıma ve soğuma oranına sahiptir. Böylece meydana gelen yüksek sıcaklık ve basınç şartları altında kaviteler çöker. Bu durumda kaviteasyon, “kimyasal kullanım

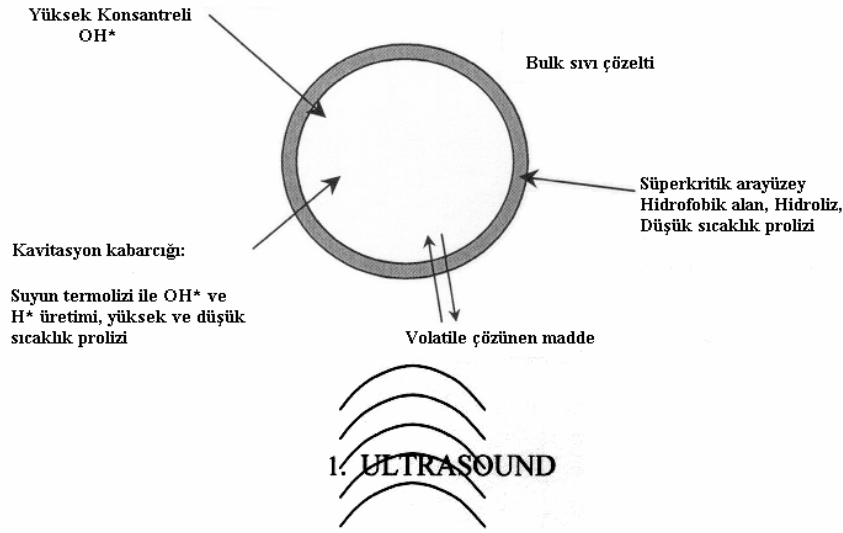
alanına sesin yayılan enerjisinin konsantrasyonu” şeklinde de tanımlanır. Akustik kavitasyon, enerjinin aşırı bir konsantrasyonunda sonuçlanır. Eğer kavitasyon üreten bir akustik alanda enerji yoğunluğu çarpışan kavitasyon kabarcığı ile karşılaştırılırsa, yaklaşık bir trilyon kadar ses hacminde artma olduğu görülür (Mason 1998).

Sulu çözeltilerin ultrasonik saçılımı gaz kabarcıklarının büyümesi ve çökmesinde yüksek geçiş sıcaklıkları (sulu fazda 7000 K’e kadar) ve basınçları (1000 atm’e kadar) üretmeyle sonuçlanabilir. Bu durum suyun homolizi vasıtasıyla serbest radikallerin oluşmasına önderlik eder (Crum 1999).



Ultrasonik saçılım kirli suların arıtılması için kullanılabileceği görülmüştür. Ultrasonik saçılım zincir oksidasyon proseslerine vasıta olan standart hidroksil radikallerinin önemli bir kısmını içerir. Genellikle sonoliz sırasında organik hammaddelerin yapılarında bir bozunmanın olması düşünülmemektedir.

Kavitasyon sırasında; gaz fazı, gaz-sıvı arayüzeyi ve yığın sıvı çözeltisi olan üç bölge vardır (Şekil 2.4). En uç şartlar gaz fazında oluşturulur ve bu yaygın olarak hot-spot olarak yorumlanır. Önemli ölçüde gaz-sıvı arayüzeyinde üretilen yüksek sıcaklık ve basınç şartları diğer AOPs larda gözlenmeyen hidrolizi, düşük sıcaklık pirolizi ve süperkritik su oksidasyon proseslerini hızlandırmaktadır.

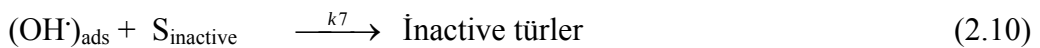
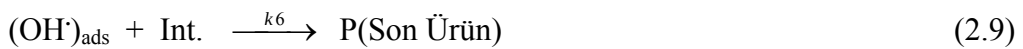
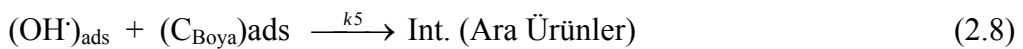


Şekil 2.4. Ultrasonik saçılımın sebep olduğu kavitasyon

2.3. Kinetik Model

TiO₂ UV ışığına maruz bırakıldığında oluşan hidroksil radikalleri kuvvetli oksitleyici maddeler olup, organik bileşiklere etki ederek ara ürünleri oluştururlar. Bu ara ürünler OH radikalleriyle reaksiyona girerek son ürünleri (P) oluştururlar. OH radikalleri inaktif türlerle tüketilebilirler (Konstantinou and Albanis 1995; Linsebigler *et al.* 1995).

Boyarmaddelerin TiO₂ ile fotokatalitik bozunma mekanizması basit olarak aşağıdaki şekilde ifade edilir (Daneshvar *et al.* 2004; Konstantinou and Albanis 1995; Linsebigler *et al.* 1995):



UV ışınıyla TiO_2 varlığında boyarmaddelerin foto bozunmasında hızı belirleyen basamağın boya ile adsorplanan $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin arasındaki (2.8) nolu reaksiyonun olduğu kabul edilmektedir (Daneshvar *et al.* 2004; Byun *et al.* 2005). Boyanın kaybolma hızı şöyle gösterilebilir:

$$r_B = k_5 [\text{OH}^\bullet]_{\text{ads}} [\text{C}_B]_{\text{ads}} \quad (2.11)$$

Foton akış boşluklarının (h^+) konsantrasyonun belirlenmesi için kararlı hal durumu uygulanırsa;

$$\frac{d[h^+]}{dt} = k_1 I_a - k_2 [h^+] \cdot [e^-] - k_3 [h^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]_{\text{ads}} - k_4 [h^+] \cdot [\text{OH}^-]_{\text{ads}} = 0 \quad (2.12)$$

ve $k_8 = k_3 [\text{H}_2\text{O}]_{\text{ads}} - k_4 [\text{OH}^-]_{\text{ads}}$ olarak yazıldığında,

$$\frac{d[h^+]}{dt} = k_1 I_a - k_2 [h^+] \cdot [e^-] - k_8 [h^+] = 0 \quad (2.13)$$

Terzian ve Serpone (1995), düşük ışık şiddetlerinde elektron boşluğu ile yeniden birleştiğinde h^+ daha etkili olduğunu göstermişlerdir;

$$k_8 [h^+] \gg k_2 [h^+] [e^-] \quad (2.14)$$

Buradan (2.12) eşitliği sadeleştirildiğinde;

$$[h^+] = \frac{k_1 I_a}{k_8} \quad (2.15)$$

elde edilir. Benzer olarak, kararlı hal yaklaşımı $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin konsantrasyonu için kullanıldığında aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\begin{aligned} \frac{d[OH^\bullet]}{dt} = & k_3[h^+] \cdot [H_2O]_{ads} + k_4[h^+] \cdot [OH^-]_{ads} - k_5[OH^\bullet]_{ads} \cdot [C_B]_{ads} - k_6[OH^\bullet]_{ads} \cdot [Ara \text{ Ürün}] \\ & - k_7[OH^\bullet]_{ads} \cdot S_{inaktif} = 0 \end{aligned} \quad (2.16)$$

Eğer $OH^\bullet$ radikallerinin inaktif yüzeylerle (S) deaktivasyonunun diğer proseslerden daha önemli olduğu kabul edilirse;

$$[OH^\bullet]_{ads} = \frac{k_8}{k_7 S_{inaktif}} [h^+] = k' [h^+] \quad (2.17)$$

Elde edilir. Eşitlik (2.11), (2.15) ve (2.17)'in birleştirilmesiyle;

$$r_B = \frac{k' k_1 k_5}{k_8} I_a [C_B]_{ads} \quad (2.18)$$

eşitliği elde edilir.

Langmuir adsorpsiyon modeli bu sisteme uygulanırsa;

$$r_B = \frac{k_{ap} I_a K_B [C_B]}{1 + K_B [C_B]} \quad (2.19)$$

eşitliği elde edilir.

Bu eşitlikte, K_B , boya için adsorpsiyon denge sabitidir. $K_{ap} = k' k_1 k_5 / k_8$ 'dir. Chan ve arkadaşları (2001) hızın, çözücü, ara ürünler ve safsızlıkların toplam adsorpsiyonunu içermesi gerektiğini belirtmişlerdir. Bu şartlar altında eşitlik (2.19) şu şekilde yazılabilir;

$$r_B = \frac{k_{ap} I_a K_B [C_B]}{1 + K_B [C_B] + \sum K_i C_i} \quad (2.20)$$

Bu eşitlikteki K_i , çözücü, ara ürünler ve safsızlıklar için adsorpsiyon eşitlik sabitidir. Beltran-Heredia ve arkadaşları (2001) aşağıdaki varsayımı yapmıştır;

$$K_B [C_B] + \sum K_i C_i = K_B [C_B]_0 \quad (2.21)$$

Bu eşitlikte $[C_B]_0$, Boyanın başlangıç konsantrasyonudur. Eşitlik (2.21), eşitlik (2.20)'de yerine koyulduğunda;

$$r_B = \frac{k_{ap} I_a K_B [C_B]}{1 + K_B [C_B]_0} \quad (2.22)$$

Eşitliği elde edilir. Sonuç olarak boyanın bozunma hızı, aşağıdaki şekilde gösterilir.

$$r_B = \left(-\frac{dC_B}{dt} \right) = k_p (C_B) \quad (2.23)$$

Bu eşitlikte ;

$$k_p = k_{ap} I_a \left(\frac{K_B}{1 + K_B (C_B)_0} \right) \quad (2.24)$$

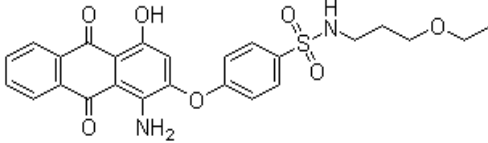
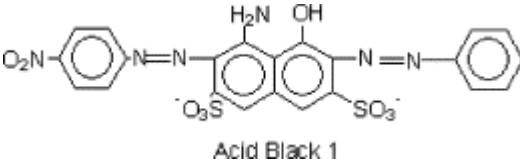
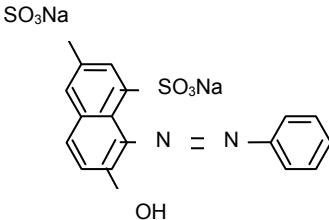
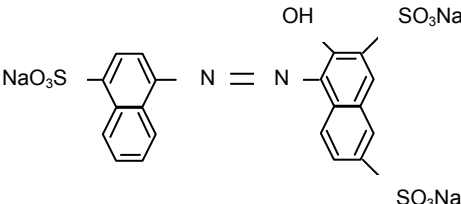
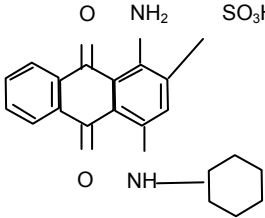
olarak verilmiştir. Sonuç olarak, boyarmaddenin fotokatalitik bozunması için yalancı 1. mertebe kinetik denklemi elde edilir. Yapılan literatür araştırmalarında (Daneshvar *et al.* 2004; Byun *et al.* 2005), boyarmaddelerin bozunma kinetiğinin yalancı 1. mertebe kinetiğe uyduğu görülmektedir.

3. MATERYAL YÖNTEM

3.1. Materyal

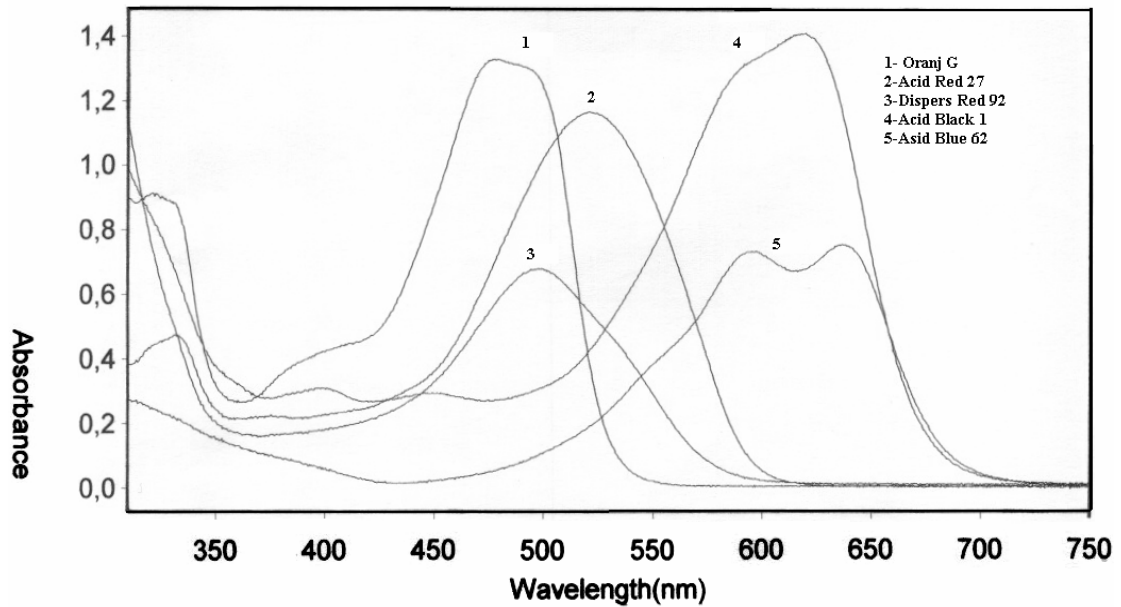
Boyarmaddelerin sonofotokatalitik reaksiyon kinetiğinin incelenmesi için gerekli olan boyarmaddeler, Rasih Çelik Tekstil Sanayi ve Ticaret Ltd. Şti. (Bursa, Türkiye) fabrikasından temin edilmiştir. Bu fabrikadan atıklarda ağırlıklı olarak kullandıkları, Disperse Red 92, Acid Blue 62, Acid Red 27, Acid Black 1 ve Orange G tekstil boyaları temin edilmiştir. Çalışmaya başlamadan önce, tüm boyalar için spektrum taramaları yapılmış olup bu boyalara ait bilgiler, Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Boyar Maddelerin Kapalı ve Açık Formülleri

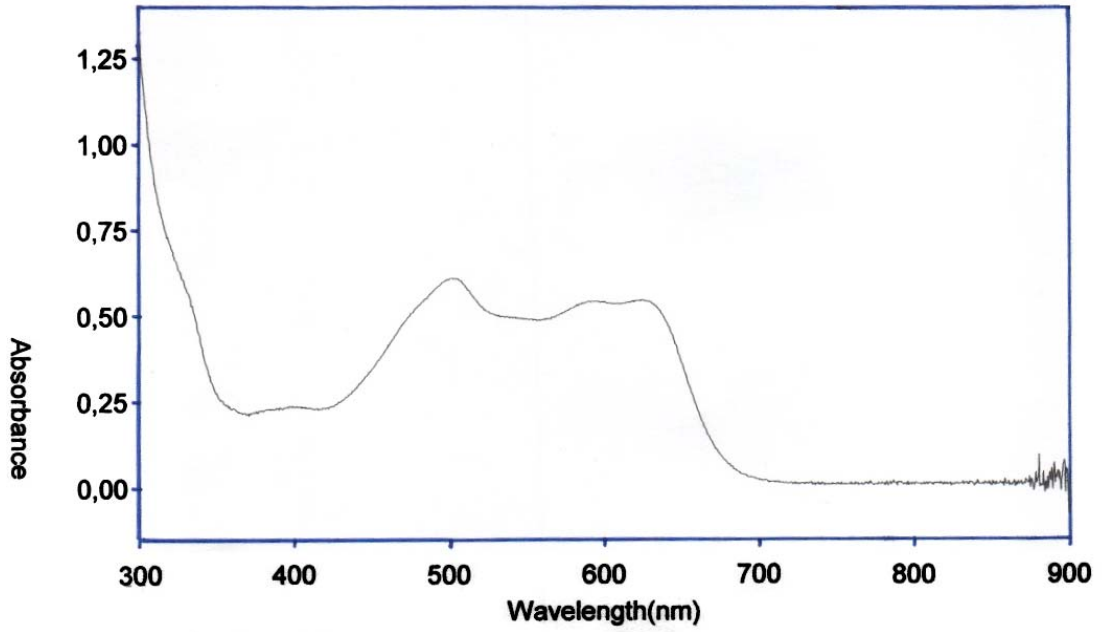
Kullanılan Boyanın			
Adı	Kapalı Formülü	Açık Formülü	Dalga Boyu (nm)
Disperse Red 92	$C_{25}H_{24}N_2O_7S$		499
Acid Black 1	$C_{22}H_{14}N_6Na_2O_9S_2$	 Acid Black 1	618
Orange G	$C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$		477
Acid Red 27	$C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$		522
Acid Blue 62	$C_{20}H_{20}N_2O_5S$		630

Yapılan literatür çalışmalarında direkt atık su için sono ve fotokatalitik çalışmalara rastlanmamıştır. Lachheb ve arkadaşları (2002) tarafından yapılan çalışmada, Tunus tekstil atıklarının fotokatalitik bozunmasında, atık suda bulunan beş ayrı boya tek tek çalışılmış ve boyaların bozunmaları mukeyese edilmiştir. Yine Tanaka ve arkadaşları (2000) çalışmalarında, yedi adet ticari azoboyalarının fotokatalitik bozunması incelenmiş ve boyaların bozunma oranları karşılaştırılmıştır.

Yapılan doktora çalışmasındaki temel amaç, boyarmaddelerin fotokatalitik bozunma kinetiğinde ultrases enerjisinin etkisini incelemek ve ultrases enerjisinin etkisini de içeren kinetik denklem elde etmektir. Bu nedenle boyarmadde olarak fabrikadan temin edilen beş boya için ilk önce ayrı ayrı spektrum taraması yapılmış (Şekil 3.1) ve sonra bu beş boya, belirli konsantrasyonda karıştırılarak spektrum taraması yapılmıştır (Şekil 3.2). Ancak bu spektrum incelendiğinde boya karışımının yaklaşık olarak 500 nm dalga boyu civarında ve 600-625 nm dalgaboyu civarlarında iki farklı pik verdiği görülmüştür.

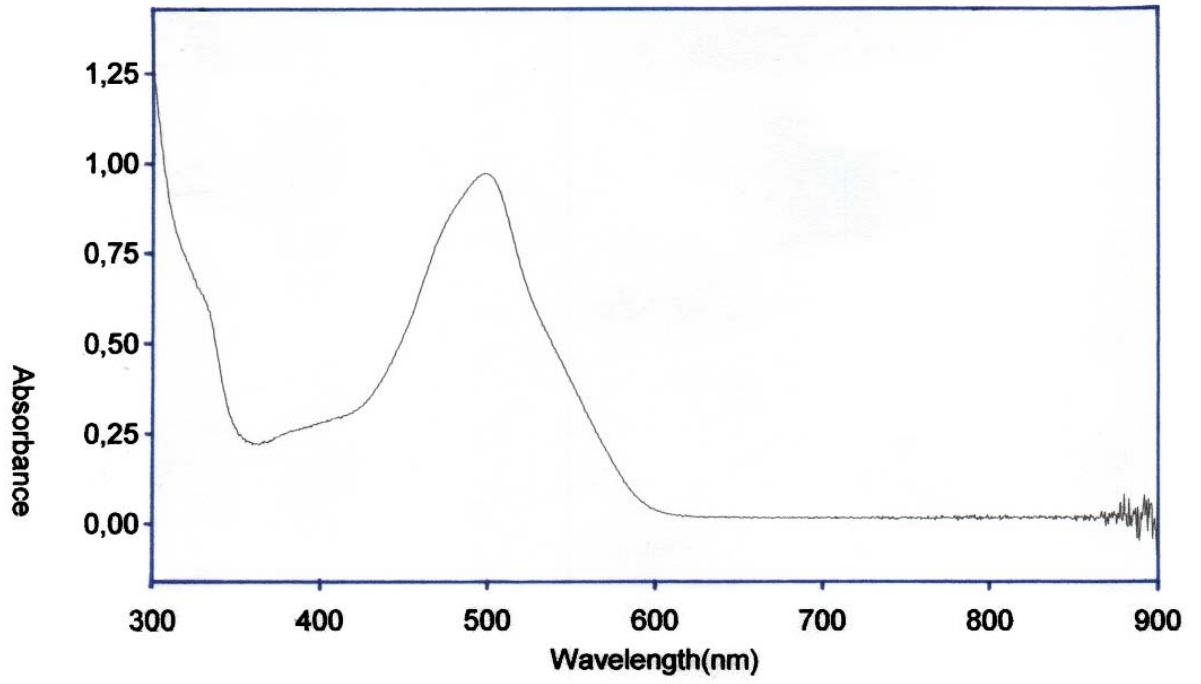


Şekil 3.1. Disperse Red 92, Acid Blue 62, Acid Red 27, Acid Black 1 ve Orange G tekstil boya ları için spektrum analizi

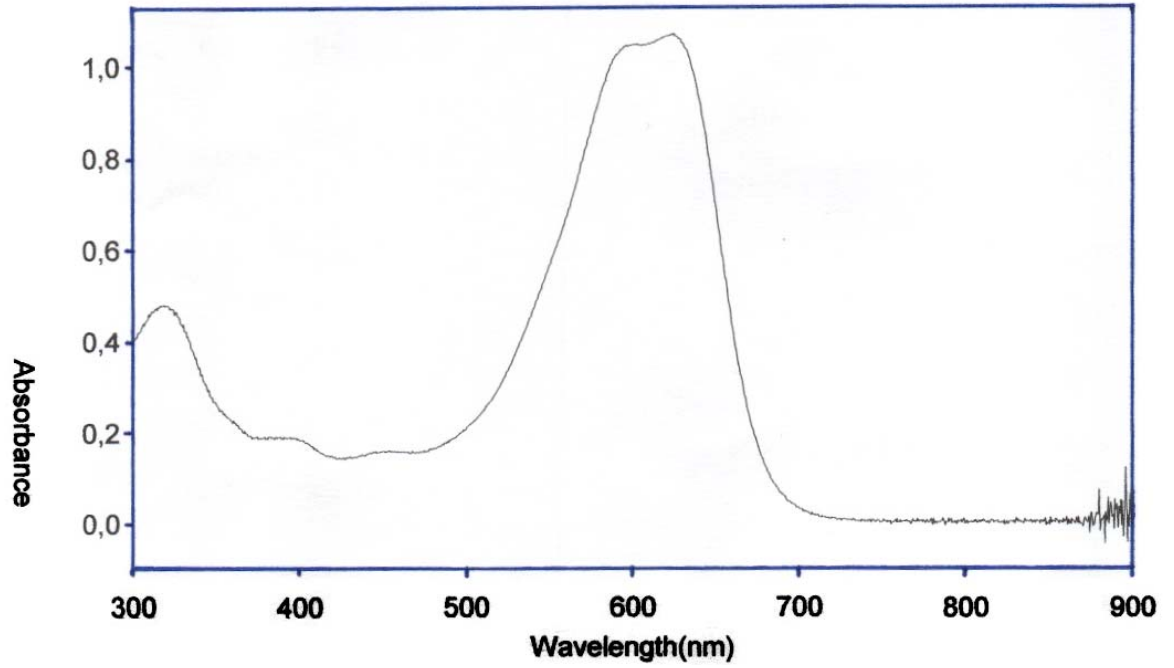


Şekil 3.2. Disperse Red 92, Acid Blue 62, Acid Red 27, Acid Black 1 ve Orange G tekstil boya karışımı için spektrum analizi

Suni atık çözeltide iki farklı pik gözlenmesinin nedeni, Şekil 3.1 ve 3.2. incelendiğinde görüldüğü gibi, 500 nm civarındaki birinci pikin, Acid Red 27, Orange G ve Disperse Red 92 boyalarından kaynaklanmakta, 600-625 nm civarındaki ikinci pikin ise Acid Black 1 ve Acid Blue 62 boyalarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu nedenle, Acid Red 27, Orange G ve Disperse Red 92 boyalarından oluşan, belirli konsantrasyonda bir suni atık boya çözeltisi ve Acid Black 1 ile Acid Blue 62 boyalarından oluşan ikinci bir atık boya çözeltisi hazırlanarak yeniden spektrum analizi yapılmış ve her iki suni atık içinde spektrum taraması Şekil 3.3 ve 3.4’de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Acid Red 27, Orange G ve Disperse Red 92 boyalarından oluşan 1.suni atık çözeltisi için spektrum analizi



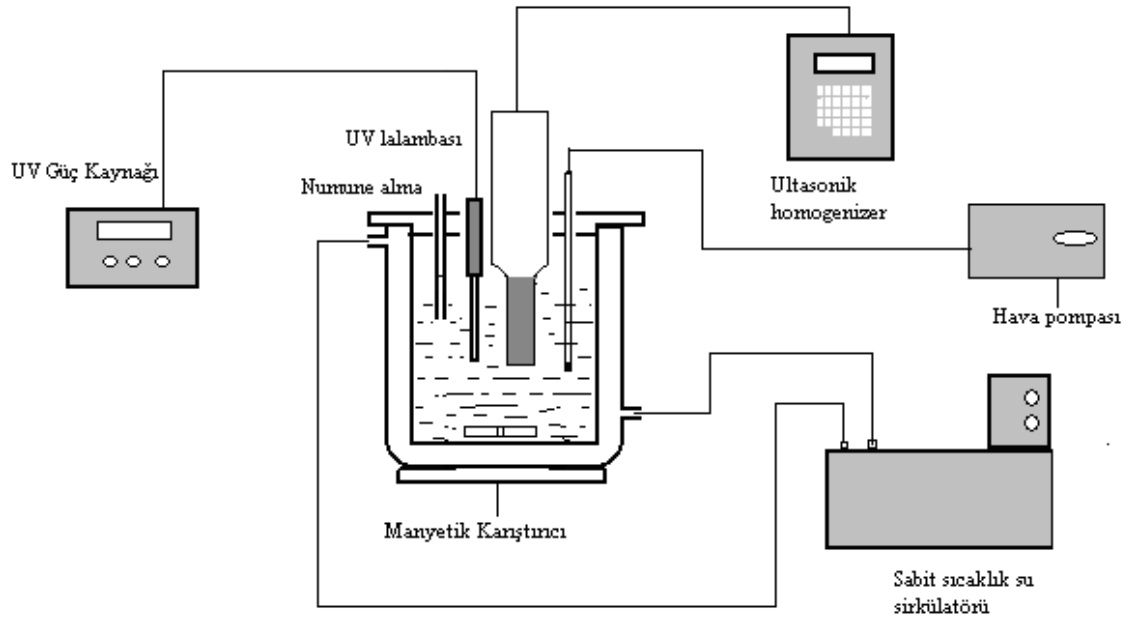
Şekil 3.4. Acid Black 1 ve Acid Blue 62 boyalarından oluşan 2.suni atık çözeltisi için spektrum analizi

Bu spektrumlardan görüldüğü gibi üç boyadan (Acid Red 27, Orange G ve Disperse Red 92) oluşan (Şekil 3.3) 1. atık çözelti 499 nm dalga boyunda ve iki boyadan (Acid Black 1 ve Acid Blue 62) oluşan (Şekil 3.4) 2. atık çözelti ise 624 nm dalga boyunda pik vermiştir. Bu durum dikkate alınarak kinetik denemelerde mukayese yapabilmek için önce saf Acid Red 27 boyası, 1. suni atık boya çözeltisi (Acid Red 27, Orange G ve Disperse Red 92) ve 2. suni atık boya çözeltisi (Acid Black 1 ile Acid Blue 62) kullanılarak boyarmaddelerin sonofotokatalitik bozunma için kinetik eşitliği çıkarılarak, mukayese yapılmıştır. Suni atık çözeltileri hazırlanırken, bu çözeltilerdeki boyarmaddeler eşit oranlarda karıştırılmıştır.

Denemelerde fotokatalizör olarak Degussa P-25 TiO_2 , kullanılmıştır. P-25; %80 anatase ve %20 rutile kristal yapısına sahiptir. BET yüzey alanı, $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ve 30 nm tane boyutundadır.

3.2. Sonofotokatalitik Reaktör

Sonofotokatalitik bozunmalarda kullanılan deney düzeneği Şekil 3.5’de gösterilmiştir. Denemelerde ultrases enerjisi, bir Ultrasonic Homogenizer (Type Cole Parmer, Ultrasonic Homogenizer, 750 W, 20 kHz) kullanılarak sağlanmıştır. Denemeler, dış yüzeyi ışığa karşı iyice yalıtılmış, üstten ultrases prob girişli ceketli bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı, programlanabilir sabit sıcaklık su sirkülatörü ile sabit tutulmuştur. Reaktöre üst kısımdan, ışın kaynağı olarak değişik ışık şiddetlerindeki Pen-Ray UV lamba Cole, Parmer, 254 nm, 44 W/m^2) çözeltiye daldırılmıştır. Reaksiyon ortamına O_2 , bir pompa vasıtasıyla doymuş konsantrasyon sağlayacak şekilde sabit debide hava gönderilerek sağlanmıştır.



Şekil 3.5. Boyar maddelerin bozunma reaksiyonu için deneysel düzenek

Denemeler, önce saf Acid Red 27 boyası, sonra 1. suni atık boya çözelti (Acid Red 27, Orange G ve Disperse Red 92) ve 2. suni atık boya çözelti (Acid Black 1 ile Acid Blue 62) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu her üç denemede de literatür bilgileri (Daneshvar *et al.* 2004; Byun *et al.* 2005) dikkate alınarak belirlenen, Çizelge 3.2’de verilen reaksiyon parametreleri kullanılmıştır.

Çizelge 3.2. Boyarmaddelerin Bozunması İçin Tesbit Edilen Parametre Değerlerileri

Parametreler	Değerleri
Başlangıç Boya Konsantrasyonu (ppm)	20-30-35-40
TiO ₂ Miktarı (mg/L)	500 (sabit)
Sıcaklık (°C)	20-30-40-50
Işık Şiddeti (W /m ²)	44-88-132
O ₂ (mg/l)	Doygun (sabit)
pH	Boyanın doğal pH'sı kullanıldı.
Ultrases Enerjisi Amplitüd hızı (%) (Kalorimetrik yöntem kullanılarak hesaplanan W cinsinden değerleri)	30-40-50-60 32.36, 43.03, 49.03, 55.03 W

TiO₂ ile karıştırılan çözelti reaktöre konulmadan önce dengeye gelmesi için 30 dakika karanlıkta bekletilmektedir. Reaksiyon başladıktan sonra belli sürelerde reaktörden numune alınarak TiO₂'den ayırmak için 10 dakika kadar santrifüjlenip çözelti katalizörden ayrıldıktan sonra UV-Spektrofotometre (Thermo Electron Evolution 500 spectrophotometer) kullanılarak boya konsantrasyonları tayin edilmiştir.

Denemelerde parametrelerin etkisi incelenirken, ultrases enerjisinin etkisini ortaya koyabilmek için tüm denemeler ultrases enerjisi kullanılarak ve ultrases enerjisi kullanılmadan tekrar edilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Acid Red 27 boyası, 1. suni atık boya çözeltisi (Acid Red 27, Orange G ve Disperse Red 92) ve 2. suni atık boya çözeltisi (Acid Black 1 ile Acid Blue 62) kullanılarak yapılan tüm denemelerde Çizelge 3.2’de verilen parametreler kullanılarak tüm denemeler fotokatalitik ve sonofotokatalitik olarak gerçekleştirilmiştir. Parametrelerin etkisi incelenirken diğer parametre değerleri sabit tutulmuştur.

4.1. Boyarmadde Olarak Acid Red 27 Boyası Kullanılarak Yapılan Denemeler

Acid Red 27 boyarmaddesi kullanılarak; başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık, ışık şiddeti ve amplitüt hızı parametreleri kullanılarak fotokimyasal (ultrases enerjisi kullanmadan) ve sonofotokimyasal (ultrases enerjisi kullanılarak) bozunma incelenmiştir.

4.1.1. Acid Red 27 başlangıç boya konsantrasyonu parametresinin incelenmesi

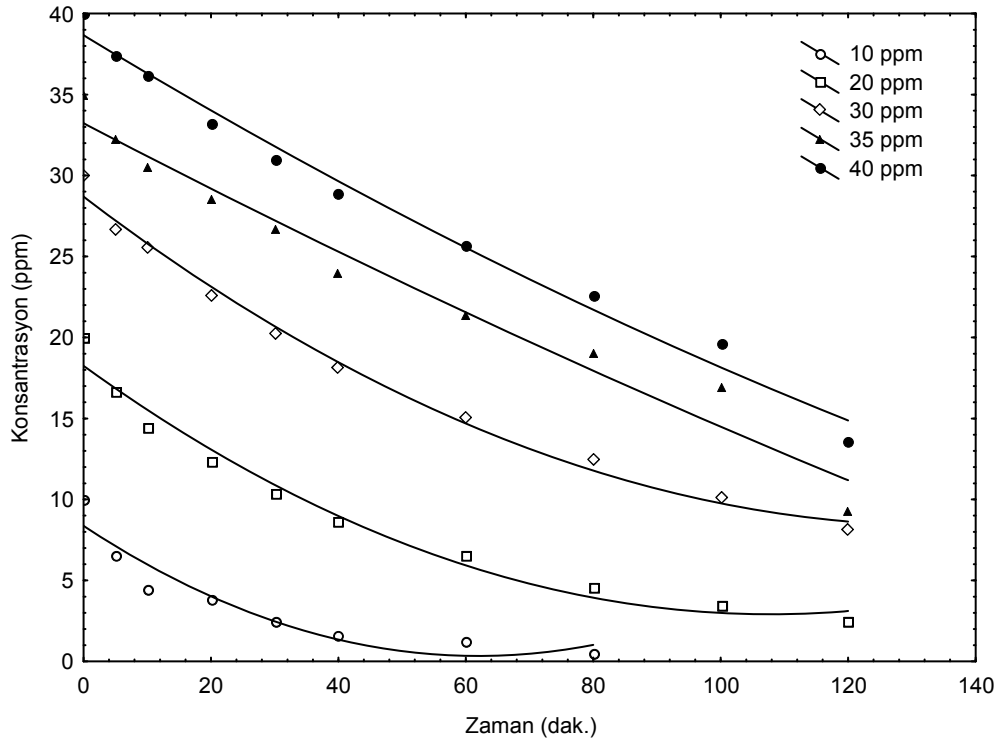
Acid red 27 boyasının fotokatalitik ve sonofotokatalitik bozunmalarında başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi incelenirken parametre değerleri 10, 20, 30, 35 ve 40 ppm olarak alınmıştır. Fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemelerde; sıcaklık 30°C, ışık şiddeti 44 W/m² olarak sabit tutulmuştur. Ayrıca ultrases enerjisinin kullanıldığı sonofotokatalitik denemelerde %30 amplitüt hızı kullanılmıştır. Hem fotokatalitik hem de sonofotokatalitik denemelerde TiO₂ miktarı 500 mg/L sabit değerde kullanılmıştır.

Denemelerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1’de verilmiş ve Şekil 4.1-4.2’de gösterilmiştir. Çizelge 4.1 ve Şekil 4.1-4.2’den de görüldüğü gibi konsantrasyonun azalması ve ultrases enerjisinin kullanılması bozunmayı artırmaktadır.

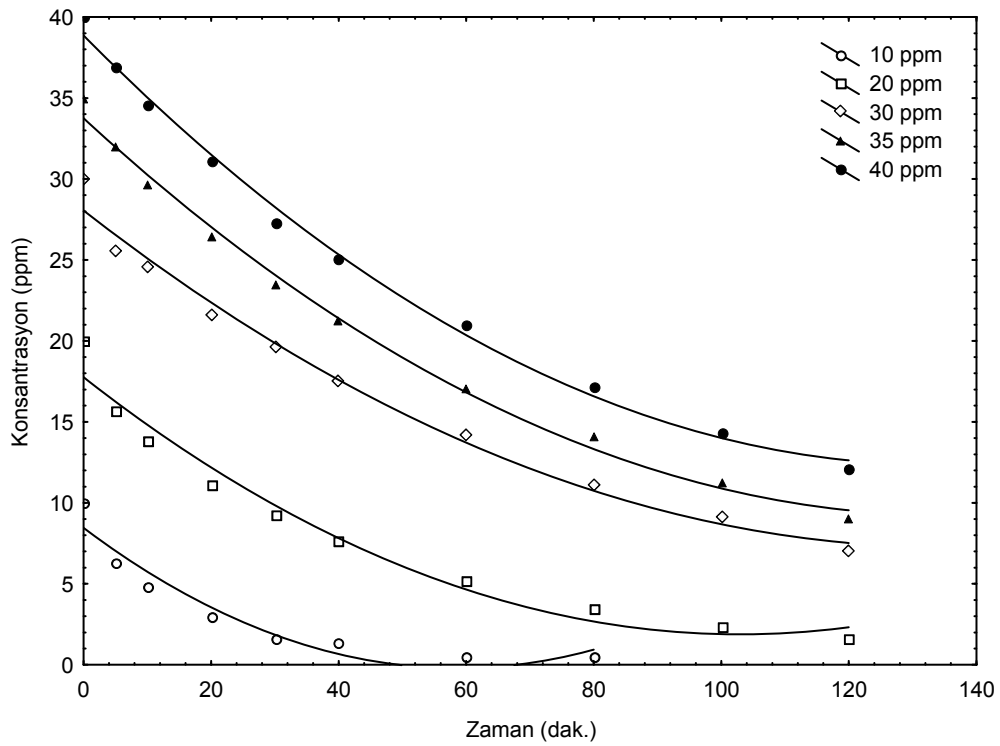
Çizelge 4.1. Acid Red 27 boyarmaddesine ait, boya konsantrasyonu parametresi için deneme sonuçları

Ultrasessiz (Fotokatalitik)						Ultrasesli (Sonofotokatalitik)				
Zaman (dak.)	Boya Konsantrasyonu (ppm)					Boya Konsantrasyonu (ppm)				
0	10	20	30	35	40	10	20	30	35	40
5	6.54	16.69	26.70	32.27	37.46	6.34	15.70	25.55	31.93	36.88
10	4.51	14.50	25.60	30.46	36.14	4.81	13.80	24.55	29.64	34.54
20	3.83	12.34	22.55	28.53	33.24	2.92	11.17	21.55	26.46	31.16
30	2.46	10.37	20.25	26.65	30.98	1.67	9.29	19.66	23.45	27.31
40	1.63	8.70	18.15	24.01	28.86	1.34	7.63	17.52	21.21	25.05
60	1.22	6.50	15.01	21.36	25.71	0.52	5.21	14.21	17.09	20.94
80	0.50	4.55	12.41	19.05	22.63	0.44	3.51	11.05	14.11	17.22
100	-	3.51	10.15	16.94	19.64	-	2.35	9.12	11.23	14.31
120	-	2.43	8.09	9.24	13.56	-	1.58	7.01	8.97	12.09

* Sıcaklık: 30°C Işık Şiddeti: 44 W/m² Amplitüd Hızı: %30 TiO₂ Miktarı: 500 mg/L



Şekil.4.1. Farklı AR27 başlangıç konsantrasyonları için AR27 konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği (fotokatalitik)



Şekil.4.2. Farklı AR27 başlangıç konsantrasyonları için AR27 konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği (sonofotokatalitik)

4.1.2. Sıcaklık parametresinin incelenmesi

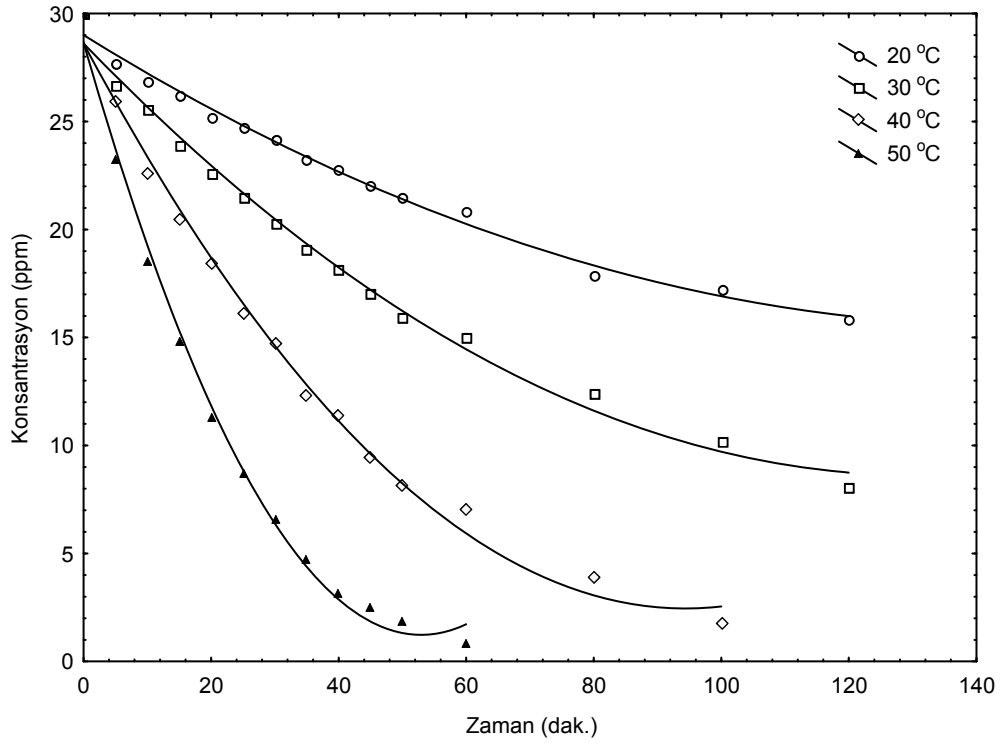
Acid red 27 boyasının fotokatalitik ve sonofotokatalitik bozunmalarında sıcaklık parametresinin etkisi incelenirken parametre değerleri 20, 30, 40 ve 50°C (293, 303, 313 ve 323 K) olarak alınmıştır. Fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemelerde; başlangıç boya konsantrasyonu 30 ppm, ışık şiddeti 44 W/m² olarak sabit tutulmuştur. Ayrıca ultrases enerjisinin kullanıldığı sonofotokatalitik denemelerde %30 amplitüd hızı kullanılmıştır. Hem fotokatalitik hem de sonofotokatalitik denemelerde TiO₂ miktarı 500 mg/L sabit değerde kullanılmıştır.

Denemelerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2’de verilmiş ve Şekil 4.3-4.4’de gösterilmiştir. Çizelge 4.2 ve Şekil 4.3-4.4’den de görüldüğü gibi sıcaklığın artması ve ultrases enerjisinin kullanılması bozunmayı artırmaktadır.

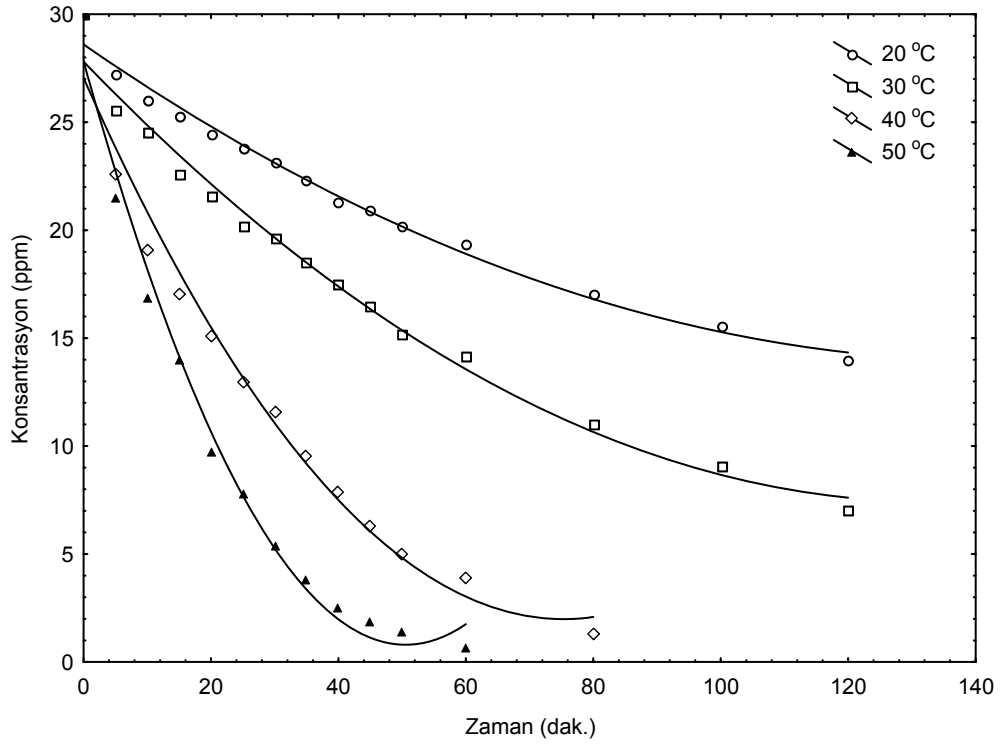
Çizelge 4.2. Acid Red 27 boyarmaddesine ait, sıcaklık parametresi için deneme sonuçları

Ultrasesiz (Fotokatalitik)					Ultrasesli (Sonofotokatalitik)			
	Sıcaklık (K)				Sıcaklık (K)			
Zaman (dak.)	293	303	313	323	293	303	313	323
0	30	30	30	30	30	30	30	30
5	27.69	26.70	25.91	23.20	27.23	25.55	22.60	21.49
10	26.85	25.60	22.63	18.55	26.05	24.55	19.11	16.90
15	26.21	23.88	20.45	14.84	25.31	22.57	17.04	14.03
20	25.20	22.55	18.46	11.30	24.47	21.55	15.05	9.75
25	24.71	21.53	16.07	8.74	23.81	20.19	12.94	7.82
30	24.18	20.25	14.69	6.60	23.12	19.66	11.54	5.41
35	23.20	19.07	12.31	4.69	22.27	18.54	9.55	3.78
40	22.79	18.15	11.35	3.14	21.31	17.52	7.84	2.55
45	22.06	17.05	9.40	2.50	20.95	16.47	6.30	1.84
50	21.50	15.94	8.14	1.85	20.20	15.22	4.99	1.35
60	20.87	15.01	7.00	0.84	19.33	14.21	3.91	0.67
80	17.88	12.41	3.88	-	17.07	11.05	1.34	-
100	17.20	10.15	1.78	-	15.58	9.12	-	-
120	15.83	8.09	-	-	13.95	7.01	-	-

*Başlangıç Boya Kons.: 30 ppm Işık Şiddeti: 44 W/m² Amplitüd Hızı: %30 TiO₂ Miktarı: 500 mg/L



Şekil.4.3. Farklı sıcaklıklar için AR27 konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği (fotokatalitik)



Şekil.4.4. Farklı sıcaklıklar için AR27 konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği (sonofotokatalitik)

4.1.3. Işık şiddeti parametresinin incelenmesi

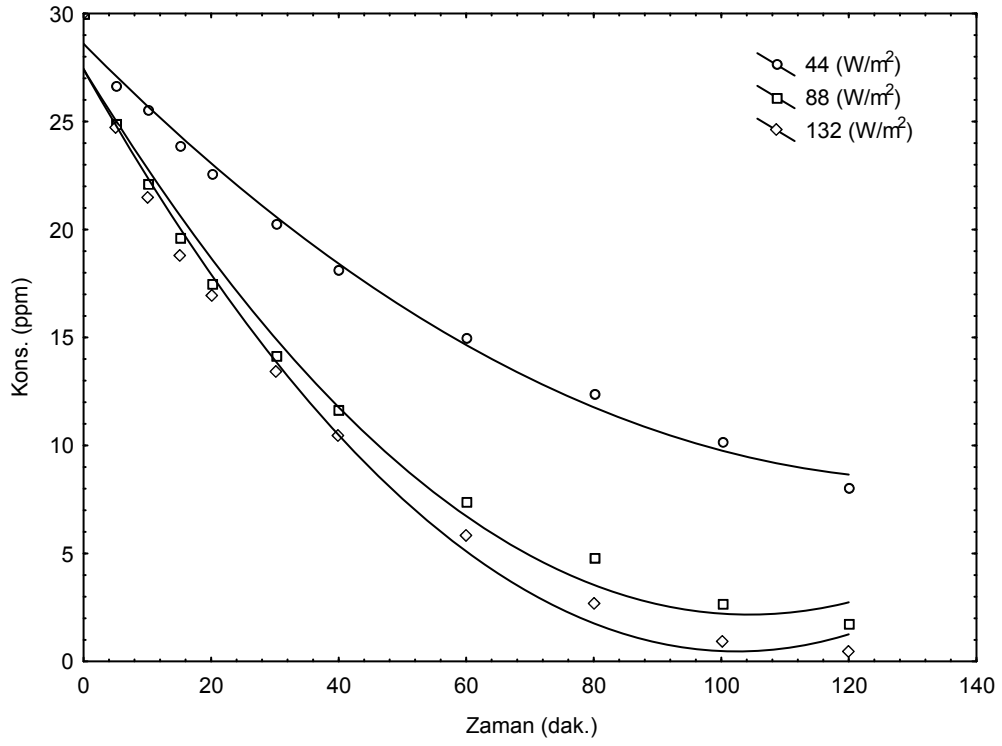
Acid red 27 boyasının fotokatalitik ve sonofotokatalitik bozunmalarında ışık şiddeti parametresinin etkisi incelenirken parametre değerleri 44, 88 ve 132 W/m² olarak alınmıştır. Fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemelerde; başlangıç boya konsantrasyonu 30 ppm, sıcaklık 30°C olarak sabit tutulmuştur. Ayrıca ultrases enerjisinin kullanıldığı sonofotokatalitik denemelerde %30 amplitüd hızı kullanılmıştır. Hem fotokatalitik hem de sonofotokatalitik denemelerde TiO₂ miktarı 500 mg/L sabit değerde kullanılmıştır.

Denemelerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3’de verilmiş ve Şekil 4.5-4.6’da gösterilmiştir. Çizelge 4.3 ve Şekil 4.5-4.6’dan da görüldüğü gibi ışık şiddetinin artması ve ultrases enerjisinin kullanılması bozunmayı artırmaktadır.

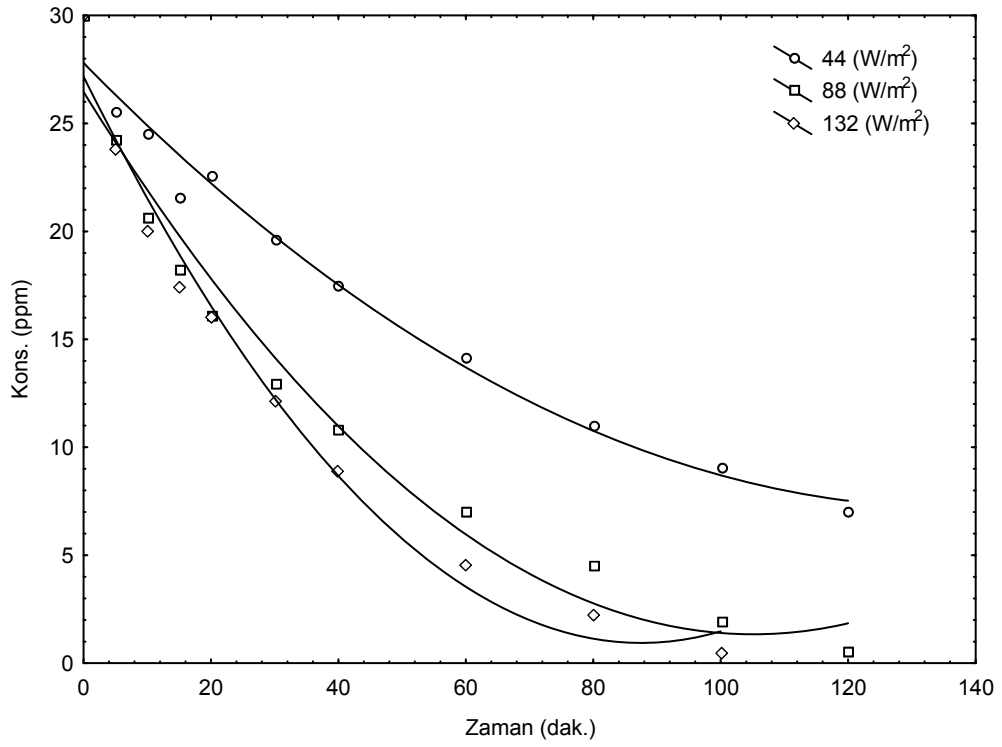
Çizelge 4.3. Acid Red 27 boyarmaddesine ait, ışık şiddeti parametresi için deneme sonuçları

Ultrasessiz (Fotokatalitik)				Ultrasesli (Sonofotokatalitik)		
	Işık Şiddeti (W/m ²)			Işık Şiddeti (W/m ²)		
Zaman (dak.)	44	88	132	44	88	132
0	30	30	30	30	30	30
5	26.70	24.90	24.68	25.55	24.23	23.82
10	25.60	22.17	21.53	24.55	20.65	19.99
15	23.88	19.59	18.84	21.55	18.29	17.45
20	22.55	17.51	16.92	22.57	16.15	16.02
30	20.25	14.19	13.44	19.66	12.97	12.13
40	18.15	11.63	10.43	17.52	10.84	8.91
60	15.01	7.39	5.85	14.21	7.08	4.53
80	12.41	4.84	2.72	11.05	4.54	2.19
100	10.15	2.72	0.92	9.12	1.92	0.49
120	8.09	1.77	0.43	7.01	0.59	-

*Başlangıç Boya Kons.: 30 ppm Sıcaklık: 30°C Amplitüd Hızı: %30 TiO₂ Miktarı: 500 mg/L



Şekil.4.5. Farklı ışık şiddetleri için AR27 konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği (fotokatalitik)



Şekil.4.6. Farklı ışık şiddetleri için AR27 konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği (sonofotokatalitik)

4.1.4. Ultrases enerjisi amplitüt hızı parametresinin incelenmesi

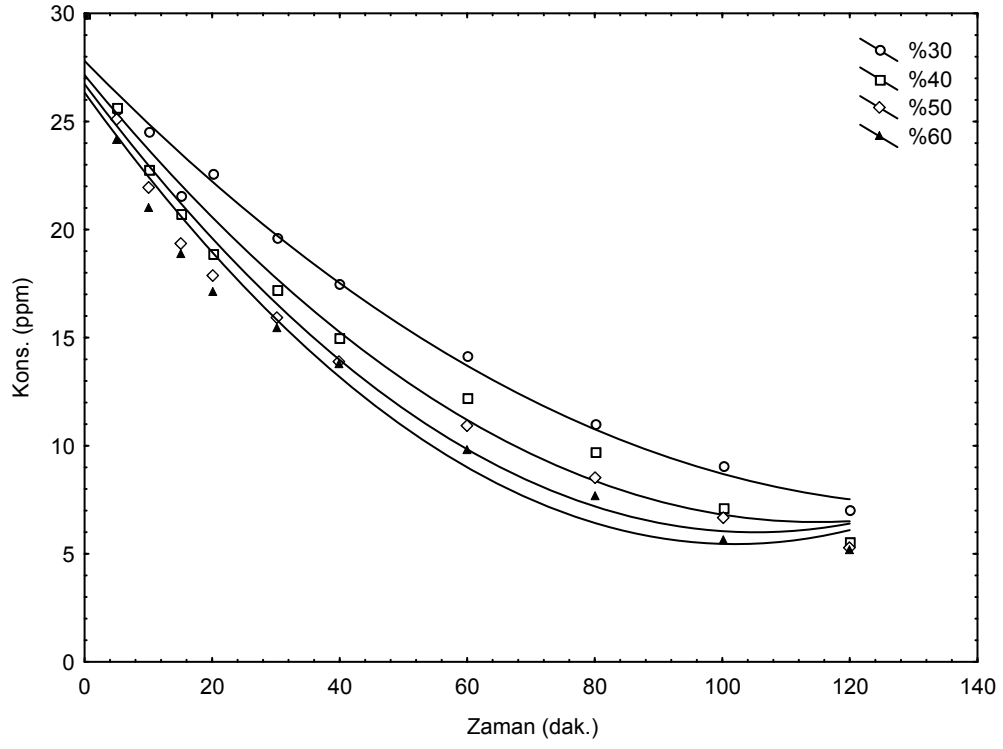
Acid red 27 boyasının sonofotokatalitik bozunmalarında amplitüt hızı parametresinin etkisi incelenirken parametre değerleri %30, %40, %50 ve %60 olarak alınmıştır. Sonofotokatalitik denemelerde; başlangıç boya konsantrasyonu 30 ppm, sıcaklık 30°C, ışık şiddeti 44 W/m² olarak sabit tutulmuştur. Denemelerde TiO₂ miktarı 500 mg/L sabit değerde kullanılmıştır.

Denemelerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4’de verilmiş ve Şekil 4.7’de gösterilmiştir. Çizelge 4.4 ve Şekil 4.7’den de görüldüğü gibi ultrases enerjisinin amplitüt hızının yani ses şiddetinin artması bozunmayı artırmaktadır.

Çizelge 4.4. Acid Red 27 boyarmaddesine ait, ultrases enerjisi amplitüt hızı parametresi için deneme sonuçları

Ultrasesli (Sonofotokatalitik)				
% Amplitüd				
Zaman (dak.)	30	40	50	60
0	30	30	30	30
5	25.55	25.61	25.06	24.20
10	24.55	22.74	21.98	20.98
15	21.55	20.73	19.35	18.86
20	22.57	18.91	17.83	17.11
30	19.66	17.18	15.91	15.45
40	17.52	15.00	13.91	13.78
60	14.21	12.25	10.96	9.82
80	11.05	9.72	8.54	7.69
100	9.12	7.18	6.65	5.69
120	7.01	5.53	5.24	5.22

*Başlangıç Boya Kons.: 30 ppm Sıcaklık: 30°C Işık Şiddeti: 44 W/m² TiO₂ Miktarı: 500 mg/L



Şekil.4.7. Farklı amplitüt değerleri için AR27 konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği

4.2. Boyarmadde Olarak 1. Suni Atık Boya Çözeltisi (Acid Red 27, Orange G ve Disperse Red 92) Kullanılarak Yapılan Denemeler

Acid Red 27, Orange G ve Disperse Red 92 boyar madderi kullanılarak oluşturulan 1. suni atık boya çözeltisi kullanılarak; başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık, ışık şiddeti ve amplitüt hızı parametreleri için, fotokimyasal (ultrases enerjisi kullanmadan) ve sonofotokimyasal (ultrases enerjisi kullanılarak) denemeler yapılarak bozunma incelenmiştir.

4.2.1. 1. suni atık boya çözeltisi (Acid Red 27, Orange G ve Disperse Red 92) başlangıç boya konsantrasyonu parametresinin incelenmesi

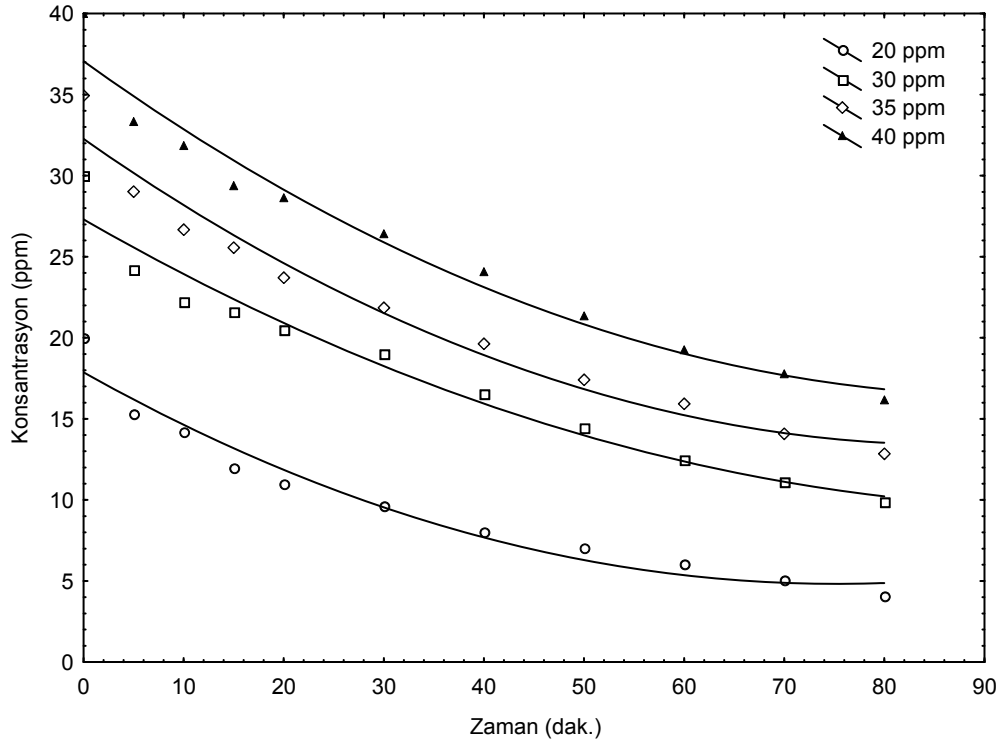
1. suni atık boya çözeltisinin fotokatalitik ve sonofotokatalitik bozunmalarında başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi incelenirken parametre değerleri 20, 30, 35 ve 40 ppm olarak alınmıştır. Fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemelerde; sıcaklık 30°C, ışık şiddeti 44 W/m² olarak sabit tutulmuştur. Ayrıca ultrases enerjisinin kullanıldığı sonofotokatalitik denemelerde %30 amplitüt hızı kullanılmıştır. Hem fotokatalitik hem de sonofotokatalitik denemelerde TiO₂ miktarı 500 mg/L sabit değerde kullanılmıştır.

Denemelerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5’de verilmiş ve Şekil 4.8-4.9’da gösterilmiştir. Çizelge 4.5 ve Şekil 4.8-4.9’dan da görüldüğü gibi konsantrasyonun azalması ve ultrases enerjisinin kullanılması bozunmayı artırmaktadır.

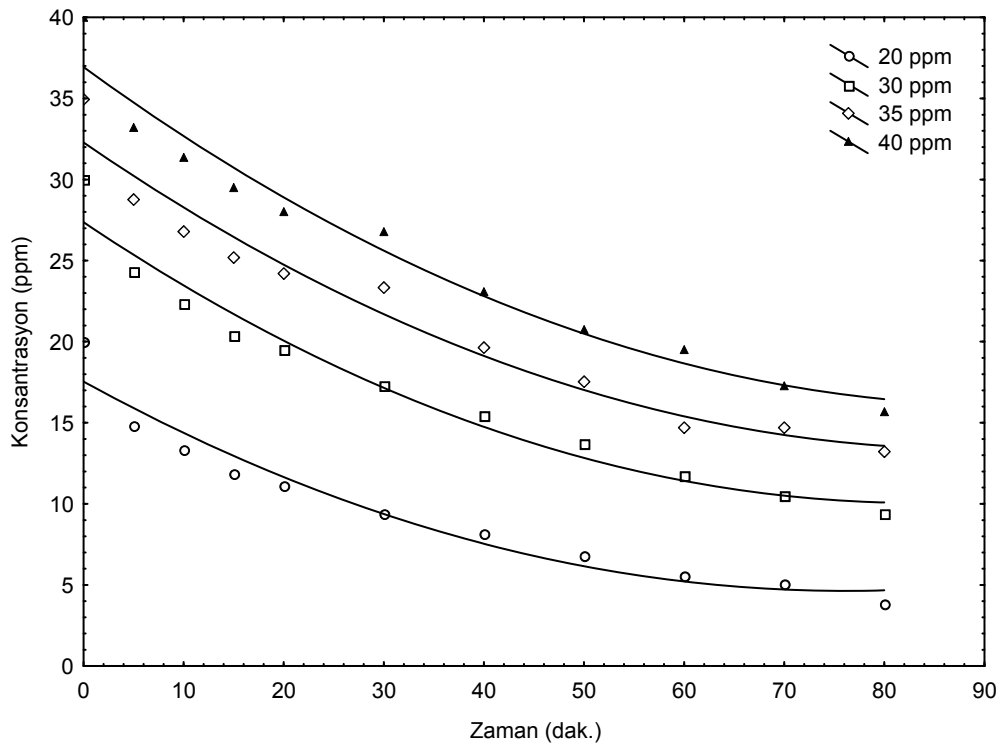
Çizelge 4.5. 1. suni atık boya çözeltisine ait, boya konsantrasyonu parametresi için deneme sonuçları

Ultrasessiz (Fotokatalitik)					Ultrasesli (Sonofotokatalitik)			
Zaman (dak.)	Boya Konsantrasyonu (ppm)				Boya Konsantrasyonu (ppm)			
0	20	30	35	40	20	30	35	40
5	15.26	24.19	29.02	33.29	14.79	24.27	28.82	33.17
10	14.26	22.25	26.71	31.87	13.33	22.33	26.84	31.36
15	11.94	21.67	25.57	29.41	11.87	20.42	25.17	29.53
20	10.98	20.52	23.71	28.68	11.17	19.45	24.20	27.98
30	9.68	18.98	21.83	26.36	9.44	17.31	23.29	26.81
40	8.07	16.57	19.67	24.04	8.20	15.46	19.59	23.15
50	7.01	14.39	17.44	21.34	6.80	13.75	17.56	20.73
60	6.10	12.53	15.88	19.30	5.57	11.78	14.74	19.55
70	5.02	11.07	14.06	17.77	5.06	10.52	14.66	17.35
80	4.07	9.84	12.86	16.22	3.87	9.42	13.19	15.71

*Sıcaklık: 30°C Işık Şiddeti: 44 W/m² Amplitüd Hızı: %30 TiO₂ Miktarı: 500 mg/L



Şekil.4.8. Farklı 1. suni atık boyası çözeltisi başlangıç konsantrasyonları için 1. suni atık boyası çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği (fotokatalitik)



Şekil.4.9. Farklı 1. suni atık boyası çözeltisi başlangıç konsantrasyonları için 1. suni atık boyası çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği (sonofotokatalitik)

4.2.2. Sıcaklık parametresinin incelenmesi

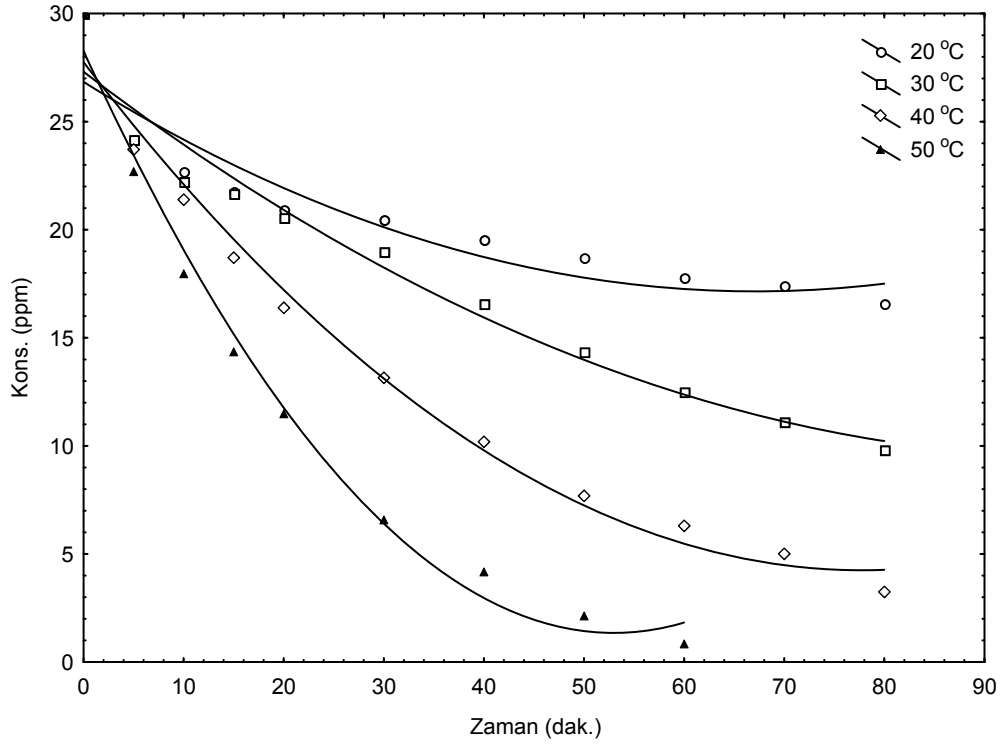
1. suni atık boya çözeltisinin fotokatalitik ve sonofotokatalitik bozunmalarında sıcaklık parametresinin etkisi incelenirken parametre değerleri 20, 30, 40 ve 50°C (293, 303, 313 ve 323 K) olarak alınmıştır. Fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemelerde; başlangıç boya konsantrasyonu 30 ppm, ışık şiddeti 44 W/m² olarak sabit tutulmuştur. Ayrıca ultrases enerjisinin kullanıldığı sonofotokatalitik denemelerde %30 amplitüd hızı kullanılmıştır. Hem fotokatalitik hem de sonofotokatalitik denemelerde TiO₂ miktarı 500 mg/L sabit değerde kullanılmıştır.

Denemelerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6'da verilmiş ve Şekil 4.10-4.11'de gösterilmiştir. Çizelge 4.6 ve Şekil 4.10-4.11'den de görüldüğü gibi sıcaklığın artması ve ultrases enerjisinin kullanılması bozunmayı artırmaktadır.

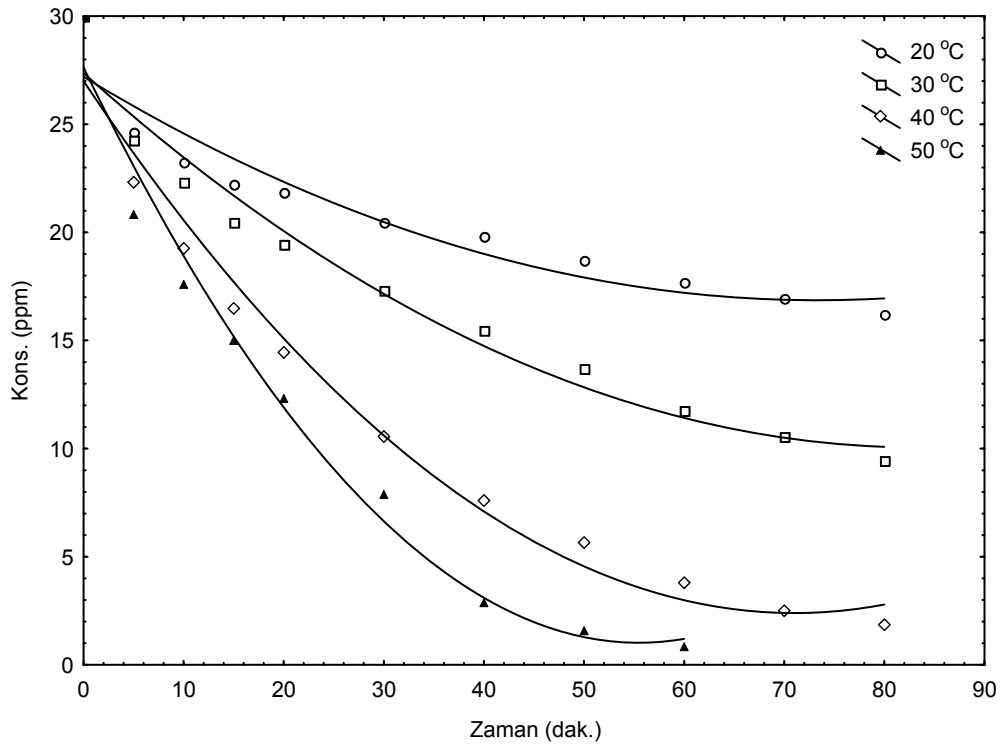
Çizelge 4.6. 1. suni atık boya çözeltisine ait, sıcaklık parametresi için deneme sonuçları

Ultrasessiz (Fotokatalitik)					Ultrasesli (Sonofotokatalitik)			
	Sıcaklık (K)				Sıcaklık (K)			
Zaman (dak.)	293	303	313	323	293	303	313	323
0	30	30	30	30	30	30	30	30
5	24.16	24.19	23.75	22.69	24.67	24.27	22.36	20.86
10	22.69	22.25	21.42	18.01	23.21	22.33	19.30	17.64
15	21.76	21.67	18.74	14.37	22.22	20.42	16.47	14.99
20	20.95	20.52	16.40	11.50	21.83	19.45	14.44	12.36
30	20.43	18.98	13.11	6.62	20.50	17.31	10.52	7.84
40	19.52	16.57	10.17	4.13	19.80	15.46	7.60	2.84
50	18.68	14.39	7.73	2.17	18.75	13.75	5.70	1.57
60	17.81	12.53	6.27	0.86	17.70	11.78	3.76	0.83
70	17.41	11.07	5.02	-	16.92	10.52	2.47	-
80	16.55	9.84	3.22	-	16.22	9.42	1.85	-

*Başlangıç Boya Kons.: 30 ppm Işık Şiddeti: 44 W/m² Amplitüd Hızı: %30 TiO₂ Miktarı: 500 mg/L



Şekil.4.10. Farklı sıcaklıklar için 1. suni atık boya çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği (fotokatalitik)



Şekil.4.11. Farklı sıcaklıklar için 1. suni atık boya çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği (sonofotokatalitik)

4.2.3. Işık şiddeti parametresinin incelenmesi

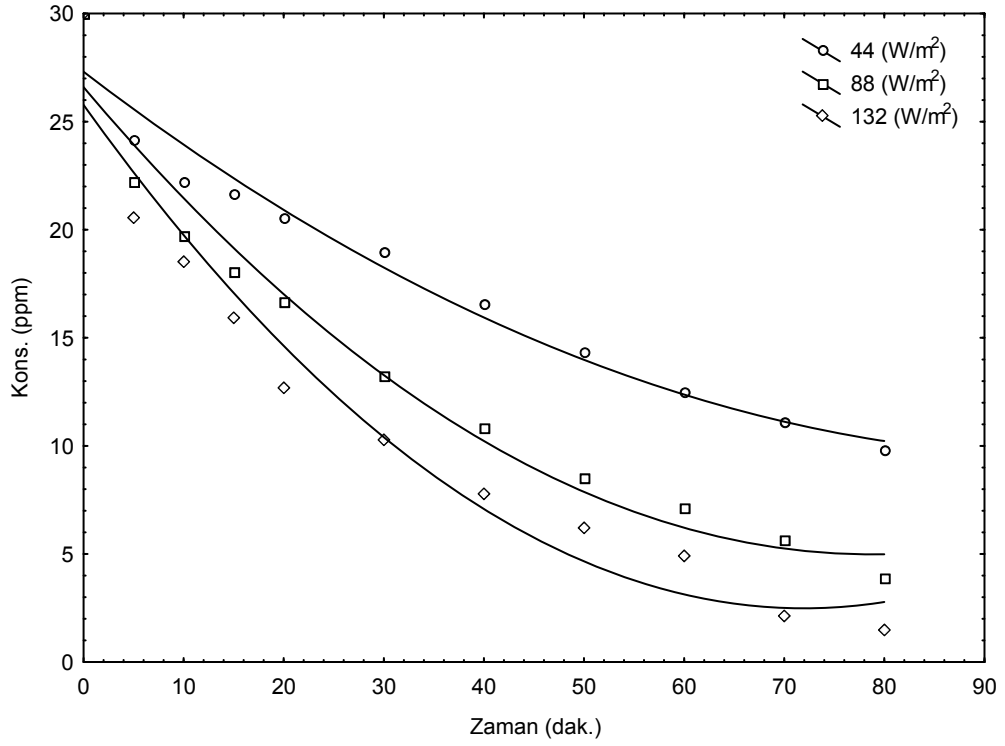
1. suni atık boya çözeltisinin fotokatalitik ve sonofotokatalitik bozunmalarında ışık şiddeti parametresinin etkisi incelenirken parametre değerleri 44, 88 ve 132 W/m² olarak alınmıştır. Fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemelerde; başlangıç boya konsantrasyonu 30 ppm, sıcaklık 30°C olarak sabit tutulmuştur. Ayrıca ultrases enerjisinin kullanıldığı sonofotokatalitik denemelerde %30 amplitüd hızı kullanılmıştır. Hem fotokatalitik hem de sonofotokatalitik denemelerde TiO₂ miktarı 500 mg/L sabit değerde kullanılmıştır.

Denemelerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7’de verilmiş ve Şekil 4.12-4.13’de gösterilmiştir. Çizelge 4.7 ve Şekil 4.12-4.13’den de görüldüğü gibi ışık şiddetinin artması ve ultrases enerjisinin kullanılması bozunmayı artırmaktadır.

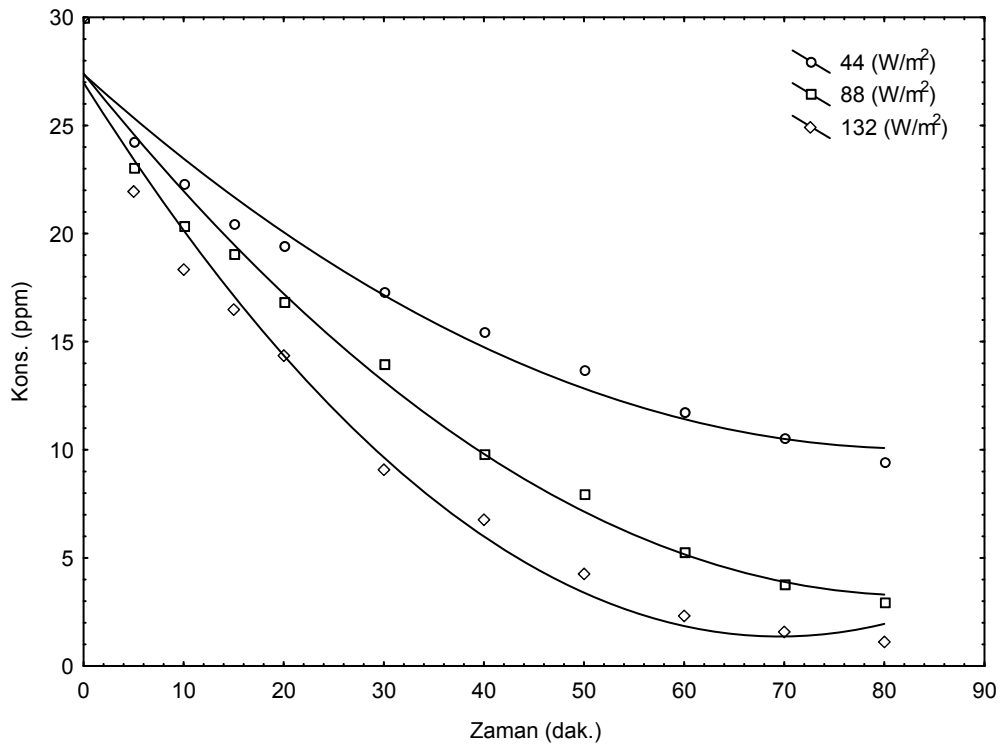
Çizelge 4.7. 1. suni atık boya çözeltisine ait, ışık şiddeti parametresi için deneme sonuçları

Ultrasessiz (Fotokatalitik)				Ultrasesli (Sonofotokatalitik)		
	Işık Şiddeti (W/m ²)			Işık Şiddeti (W/m ²)		
Zaman (dak.)	44	88	132	44	88	132
0	30	30	30	30	30	30
5	24.19	22.26	20.57	24.27	23.08	21.95
10	22.25	19.74	18.50	22.33	20.39	18.31
15	21.67	18.05	15.89	20.42	19.08	16.47
20	20.52	16.68	12.65	19.45	16.81	14.38
30	18.98	13.28	10.27	17.31	13.99	9.04
40	16.57	10.84	7.83	15.46	9.85	6.81
50	14.39	8.51	6.19	13.75	7.98	4.27
60	12.53	7.10	4.91	11.78	5.26	2.35
70	11.07	5.68	2.14	10.52	3.76	1.59
80	9.84	3.85	1.48	9.42	2.97	1.09

*Başlangıç Boya Kons.: 30 ppm Sıcaklık: 30°C Amplitüd Hızı: %30 TiO₂ Miktarı: 500 mg/L



Şekil.4.12. Farklı ışık şiddetleri için 1. suni atık boya çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği (fotokatalitik)



Şekil.4.13. Farklı ışık şiddetleri için 1. suni atık boya çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği (sonofotokatalitik)

4.2.4. Ultrases enerjisi amplitüt hızı parametresinin incelenmesi

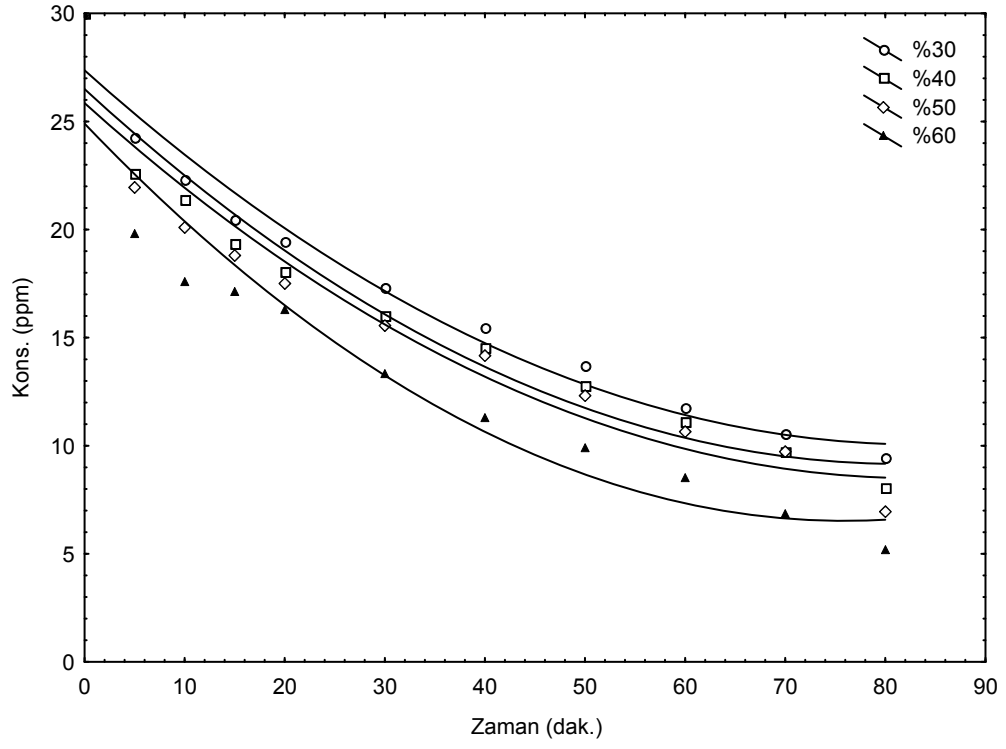
1. suni atık boya çözeltisinin sonofotokatalitik bozunmalarında amplitüt hızı parametresinin etkisi incelenirken parametre değerleri %30, %40, %50 ve %60 olarak alınmıştır. Sonofotokatalitik denemelerde; başlangıç boya konsantrasyonu 30 ppm, sıcaklık 30°C, ışık şiddeti 44 W/m² olarak sabit tutulmuştur. Denemelerde TiO₂ miktarı 500 mg/L sabit değerde kullanılmıştır.

Denemelerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.8’de verilmiş ve Şekil 4.14’de gösterilmiştir. Çizelge 4.8 ve Şekil 4.14’den de görüldüğü gibi ultrases enerjisinin amplitüt hızının yani ses şiddetinin artması bozunmayı artırmaktadır.

Çizelge 4.8. 1. suni atık boya çözeltisine ait, ultrases enerjisi amplitüt hızı parametresi için deneme sonuçları

Ultrasesli (Sonofotokatalitik)				
% Amplitüd				
Zaman (dak.)	30	40	50	60
0	30	30	30	30
5	24.27	22.60	21.90	19.81
10	22.33	21.38	20.09	17.56
15	20.42	19.39	18.78	17.11
20	19.45	18.05	17.53	16.27
30	17.31	16.01	15.58	13.30
40	15.46	14.56	14.16	11.32
50	13.75	12.75	12.32	9.89
60	11.78	11.13	10.64	8.48
70	10.52	9.73	9.71	6.86
80	9.42	8.09	6.99	5.23

*Başlangıç Boya Kons.: 30 ppm Sıcaklık: 30°C Işık Şiddeti: 44 W/m² TiO₂ Miktarı: 500 mg/L



Şekil.4.14. Farklı amplitüd değerleri için 1.suni atık çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği

4.3. Boyarmadde Olarak 2. Suni Atık Boya Çözeltisi (Acid Black 1 ile Acid Blue 62) Kullanılarak Yapılan Denemeler

Acid Black 1 ile Acid Blue 62 boyar madderi kullanılarak oluşturulan 2. suni atık boya çözeltisi kullanılarak; başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık, ışık şiddeti ve amplitüt hızı parametreleri için, fotokimyasal (ultrases enerjisi kullanmadan) ve sonofotokimyasal (ultrases enerjisi kullanılarak) denemeler yapılarak bozunma incelenmiştir.

4.3.1. 2. suni atık boya çözeltisi (Acid Black 1 ile Acid Blue 62) başlangıç boya konsantrasyonu parametresinin incelenmesi

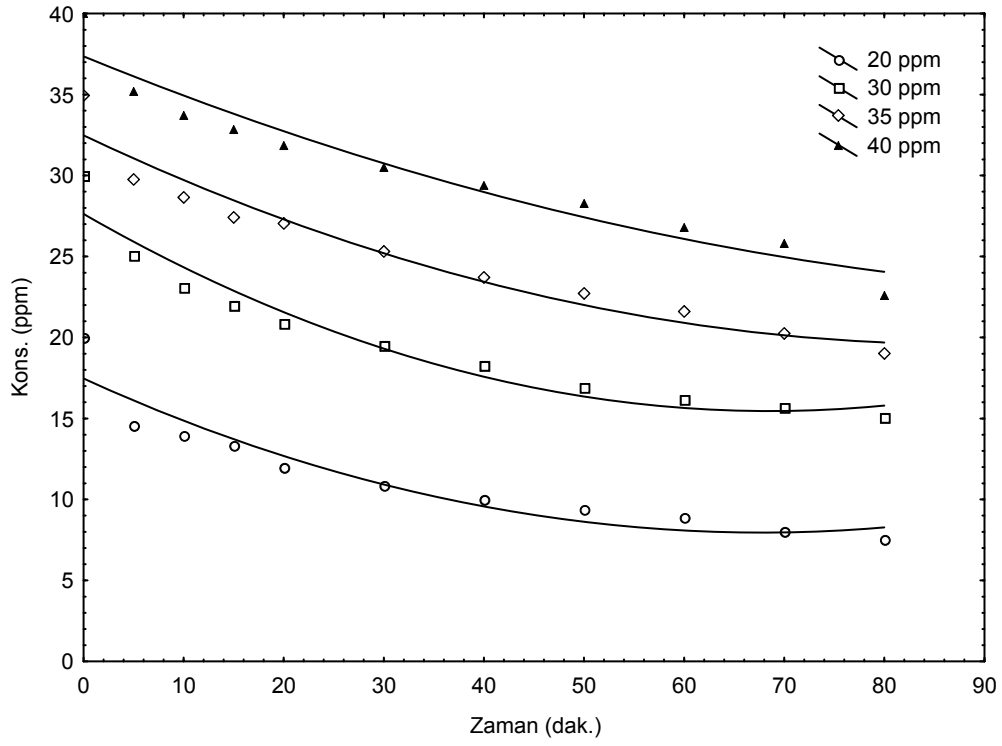
2. suni atık boya çözeltisinin fotokatalitik ve sonofotokatalitik bozunmalarında başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi incelenirken parametre değerleri 20, 30, 35 ve 40 ppm olarak alınmıştır. Fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemelerde; sıcaklık 30°C, ışık şiddeti 44 W/m² olarak sabit tutulmuştur. Ayrıca ultrases enerjisinin kullanıldığı sonofotokatalitik denemelerde %30 amplitüt hızı kullanılmıştır. Hem fotokatalitik hem de sonofotokatalitik denemelerde TiO₂ miktarı 500 mg/L sabit değerde kullanılmıştır.

Denemelerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.9’da verilmiş ve Şekil 4.15-4.16’da gösterilmiştir. Çizelge 4.9 ve Şekil 4.15-4.16’dan da görüldüğü gibi konsantrasyonun azalması ve ultrases enerjisinin kullanılması bozunmayı artırmaktadır.

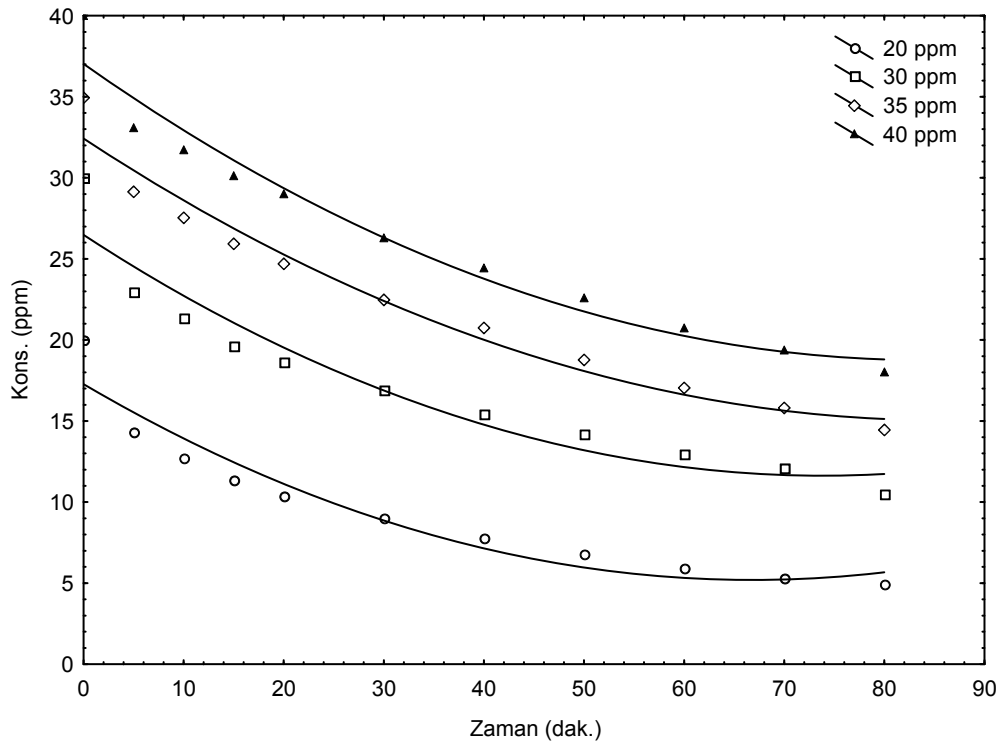
Çizelge 4.9. 2. suni atık boya çözeltisine ait, boya konsantrasyonu parametresi için deneme sonuçları

Ultrasessiz (Fotokatalitik)					Ultrasesli (Sonofotokatalitik)			
Zaman (dak.)	Boya Konsantrasyonu (ppm)				Boya Konsantrasyonu (ppm)			
0	20	30	35	40	20	30	35	40
5	14.63	25.10	29.80	35.19	14.34	22.93	29.18	33.14
10	13.90	23.05	28.59	33.75	12.71	21.33	27.55	31.78
15	13.28	21.94	27.45	32.86	11.37	19.68	25.88	30.15
20	12.00	20.87	27.04	31.91	10.43	18.62	24.74	29.01
30	10.84	19.47	25.29	30.47	9.04	16.97	22.43	26.25
40	9.94	18.25	23.75	29.38	7.75	15.46	20.75	24.43
50	9.35	16.95	22.72	28.30	6.75	14.16	18.76	22.57
60	8.85	16.20	21.55	26.84	5.93	13.02	17.05	20.73
70	7.99	15.62	20.21	25.87	5.31	12.14	15.76	19.35
80	7.55	15.05	18.97	22.63	4.89	10.47	14.43	18.08

*Sıcaklık: 30°C Işık Şiddeti: 44 W/m² Amplitüd Hızı: %30 TiO₂ Miktarı: 500 mg/L



Şekil.4.15. Farklı 2. suni atık boya çözeltisi başlangıç konsantrasyonları için 2. suni atık boya çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği (fotokatalitik)



Şekil.4.16. Farklı 2. suni atık boya çözeltisi başlangıç konsantrasyonları için 2. suni atık boya çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği (sonofotokatalitik)

4.3.2. Sıcaklık parametresinin incelenmesi

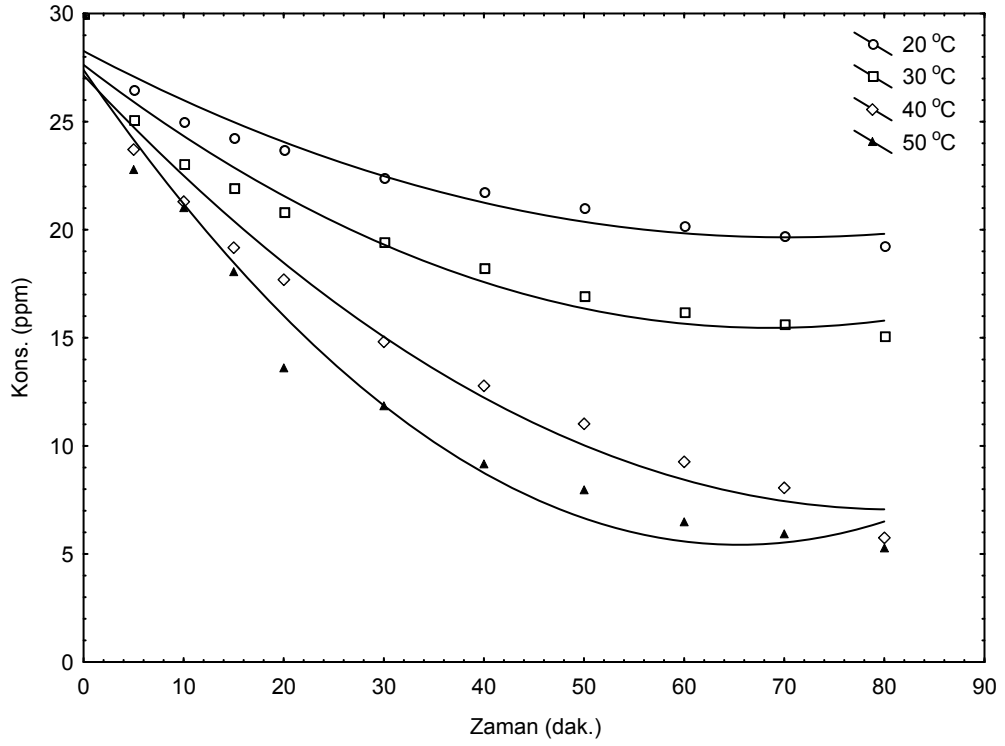
2. suni atık boya çözeltisinin fotokatalitik ve sonofotokatalitik bozunmalarında sıcaklık parametresinin etkisi incelenirken parametre değerleri 20, 30, 40 ve 50°C (293, 303, 313 ve 323 K) olarak alınmıştır. Fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemelerde; başlangıç boya konsantrasyonu 30 ppm, ışık şiddeti 44 W/m² olarak sabit tutulmuştur. Ayrıca ultrases enerjisinin kullanıldığı sonofotokatalitik denemelerde %30 amplitüt hızı kullanılmıştır. Hem fotokatalitik hem de sonofotokatalitik denemelerde TiO₂ miktarı 500 mg/L sabit değerde kullanılmıştır.

Denemelerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.10'da verilmiş ve Şekil 4.17-4.18'de gösterilmiştir. Çizelge 4.10 ve Şekil 4.17-4.18'den de görüldüğü gibi sıcaklığın artması ve ultrases enerjisinin kullanılması bozunmayı artırmaktadır.

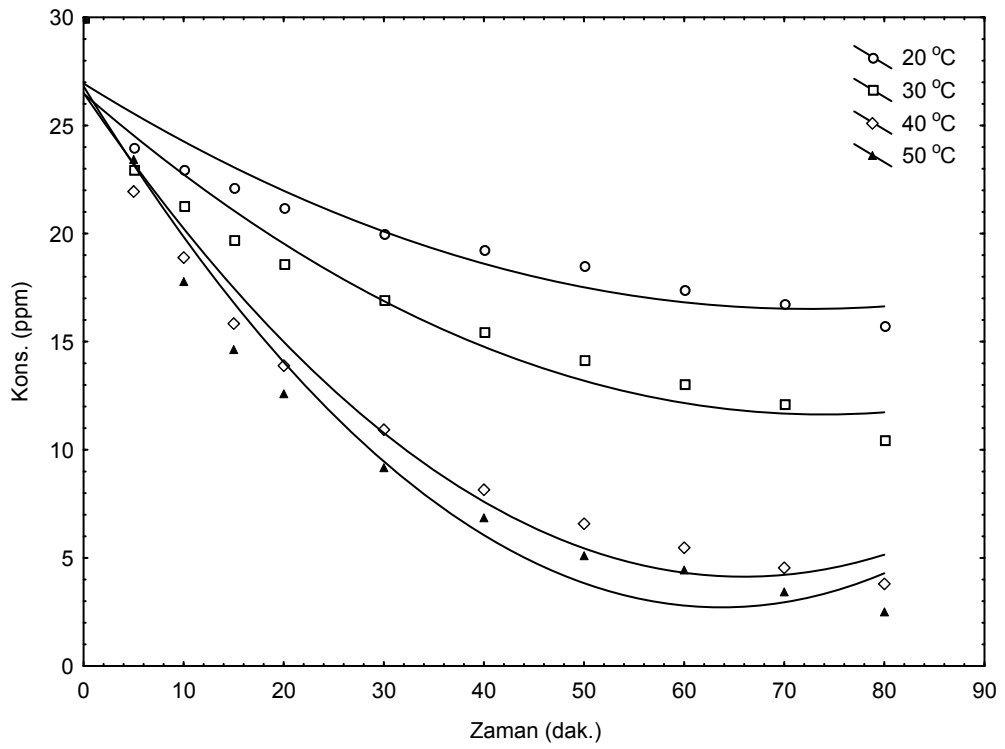
Çizelge 4.10. 2. suni atık boya çözeltisine ait, sıcaklık parametresi için deneme sonuçları

Ultrasessiz (Fotokatalitik)					Ultrasesli (Sonofotokatalitik)			
	Sıcaklık (K)				Sıcaklık (K)			
Zaman (dak.)	293	303	313	323	293	303	313	323
0	30	30	30	30	30	30	30	30
5	26.51	25.10	23.72	22.83	24.03	22.93	21.91	23.42
10	25.05	23.05	21.28	20.98	23.01	21.33	18.85	17.79
15	24.23	21.94	19.16	18.06	22.11	19.68	15.88	14.67
20	23.68	20.87	17.66	13.62	21.20	18.62	13.89	12.64
30	22.39	19.47	14.86	11.88	20.04	16.97	10.92	9.18
40	21.76	18.25	12.75	9.15	19.30	15.46	8.14	6.89
50	21.02	16.95	11.02	7.95	18.48	14.16	6.54	5.11
60	20.15	16.20	9.25	6.46	17.42	13.02	5.47	4.46
70	19.69	15.62	8.04	5.93	16.73	12.14	4.58	3.39
80	19.30	15.05	5.78	5.27	15.71	10.47	3.79	2.54

*Başlangıç Boya Kons.: 30 ppm Işık Şiddeti: 44 W/m² Amplitüd Hızı: %30 TiO₂ Miktarı: 500 mg/L



Şekil.4.17. Farklı sıcaklıklar için 2. suni atık boya çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği (fotokatalitik)



Şekil.4.18. Farklı sıcaklıklar için 2. suni atık boya çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği (sonofotokatalitik)

4.3.3. Işık şiddeti parametresinin incelenmesi

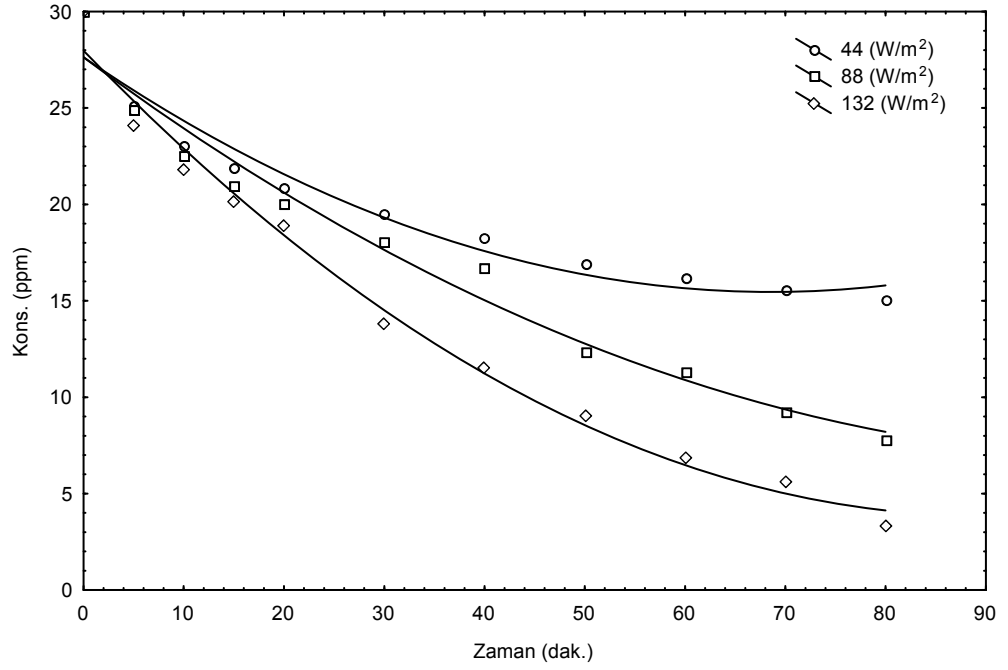
2. suni atık boya çözeltisinin fotokatalitik ve sonofotokatalitik bozunmalarında ışık şiddeti parametresinin etkisi incelenirken parametre değerleri 44, 88 ve 132 W/m² olarak alınmıştır. Fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemelerde; başlangıç boya konsantrasyonu 30 ppm, sıcaklık 30°C olarak sabit tutulmuştur. Ayrıca ultrases enerjisinin kullanıldığı sonofotokatalitik denemelerde %30 amplitüd hızı kullanılmıştır. Hem fotokatalitik hem de sonofotokatalitik denemelerde TiO₂ miktarı 500 mg/L sabit değerde kullanılmıştır.

Denemelerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.11’de verilmiş ve Şekil 4.19-4.20’de gösterilmiştir. Çizelge 4.11 ve Şekil 4.19-4.20’den de görüldüğü gibi ışık şiddetinin artması ve ultrases enerjisinin kullanılması bozunmayı artırmaktadır.

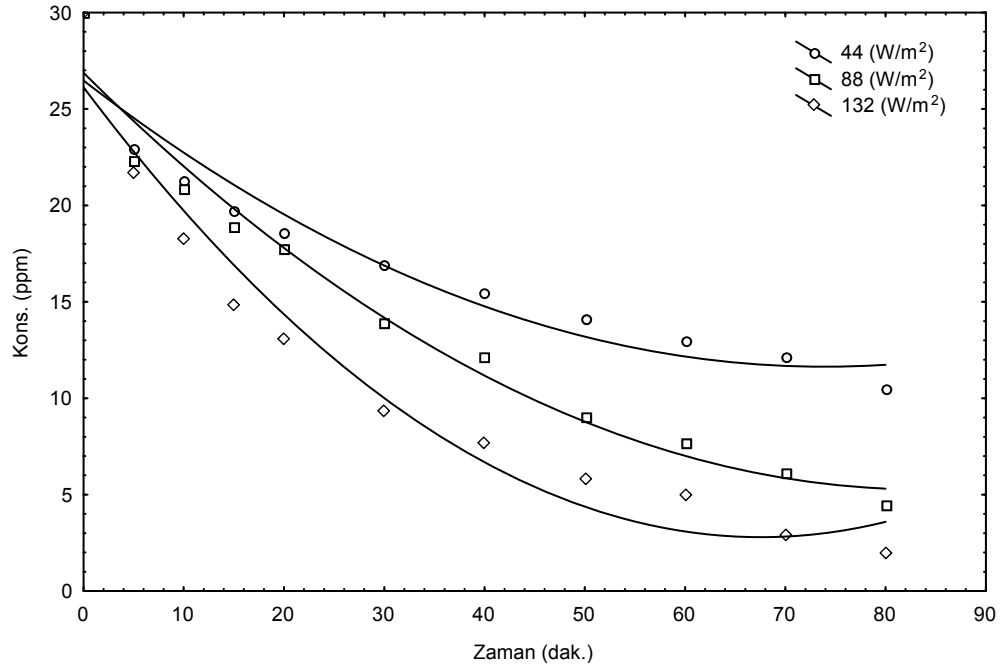
Çizelge 4.11. 2. suni atık boya çözeltisine ait, ışık şiddeti parametresi için deneme sonuçları

Ultrasessiz (Fotokatalitik)				Ultrasesli (Sonofotokatalitik)		
	Işık Şiddeti (W/m ²)			Işık Şiddeti (W/m ²)		
Zaman (dak.)	44	88	132	44	88	132
0	30	30	30	30	30	30
5	25.10	24.95	24.10	22.93	22.30	21.65
10	23.05	22.54	21.84	21.33	20.82	18.28
15	21.94	20.95	20.09	19.68	18.93	14.86
20	20.87	20.02	18.90	18.62	17.80	13.11
30	19.47	18.11	13.82	16.97	13.92	9.32
40	18.25	16.72	11.55	15.46	12.11	7.66
50	16.95	12.40	9.01	14.16	9.06	5.77
60	16.20	11.28	6.91	13.02	7.66	4.94
70	15.62	9.27	5.58	12.14	6.13	2.95
80	15.05	7.83	3.29	10.47	4.49	1.94

*Başlangıç Boya Kons.: 30 ppm Sıcaklık: 30°C Amplitüd Hızı: %30 TiO₂ Miktarı: 500 mg/L



Şekil.4.19. Farklı ışık şiddetleri için 2. suni atık boya çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği (fotokatalitik)



Şekil.4.20. Farklı ışık şiddetleri için 2. suni atık boya çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği (sonofotokatalitik)

4.3.4. Ultrases enerjisi amplitüt hızı parametresinin incelenmesi

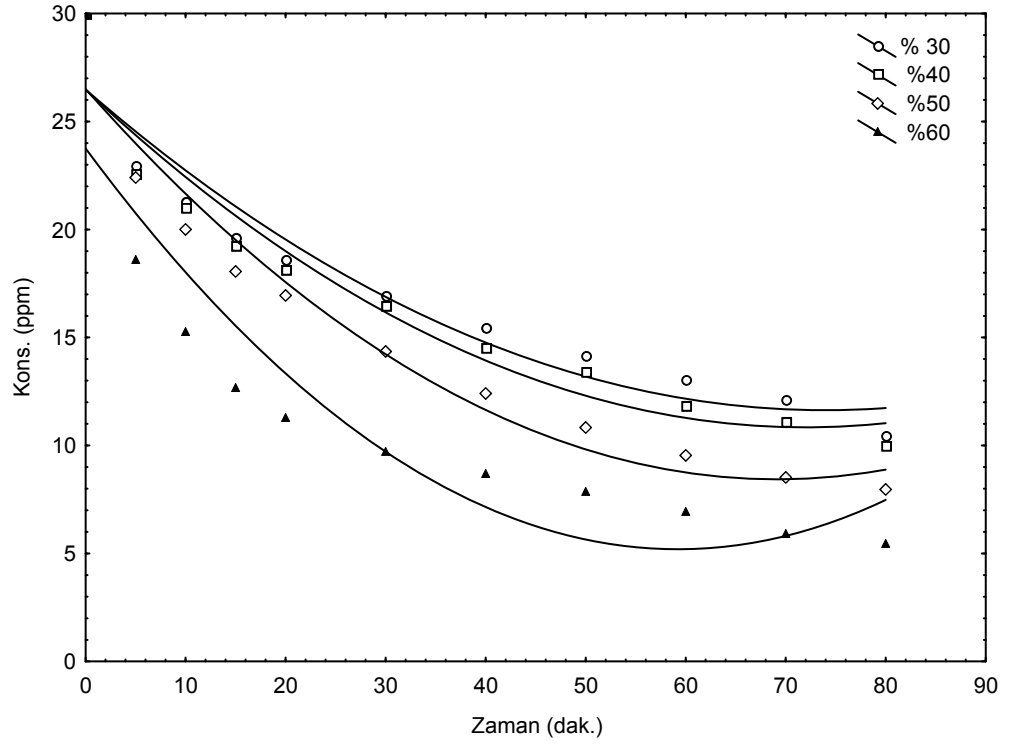
2. suni atık boya çözeltisinin sonofotokatalitik bozunmalarında amplitüt hızı parametresinin etkisi incelenirken parametre değerleri %30, %40, %50 ve %60 olarak alınmıştır. Sonofotokatalitik denemelerde; başlangıç boya konsantrasyonu 30 ppm, sıcaklık 30°C, ışık şiddeti 44 W/m² olarak sabit tutulmuştur. Denemelerde TiO₂ miktarı 500 mg/L sabit değerde kullanılmıştır.

Denemelerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.12’de verilmiş ve Şekil 4.21’de gösterilmiştir. Çizelge 4.12 ve Şekil 4.21’den de görüldüğü gibi ultrases enerjisinin amplitüt hızının yani ses şiddetinin artması bozunmayı artırmaktadır.

Çizelge 4.12. 2. suni atık boya çözeltisine ait, ultrases enerjisi amplitüt hızı parametresi için deneme sonuçları

Ultrasesli (Sonofotokatalitik)				
% Amplitüd				
Zaman (dak.)	30	40	50	60
0	30	30	30	30
5	22.93	22.61	22.38	18.60
10	21.33	21.01	20.05	15.26
15	19.68	19.31	18.09	12.65
20	18.62	18.15	16.97	11.28
30	16.97	16.46	14.34	9.74
40	15.46	14.51	12.41	8.72
50	14.16	13.41	10.81	7.85
60	13.02	11.89	9.50	6.91
70	12.14	11.15	8.50	5.96
80	10.47	9.97	7.94	5.43

*Başlangıç Boya Kons.: 30 ppm Sıcaklık: 30°C Işık Şiddeti: 44 W/m² TiO₂ Miktarı: 500 mg/L



Şekil.4.21. Farklı amplitüd değerleri için 2.suni atık çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği

Acid Red 27 boyası, 1. suni atık boya çözeltisi (Acid Red 27, Orange G ve Disperse Red 92) ve 2. suni atık boya çözeltisi (Acid Black 1 ile Acid Blue 62) kullanılarak yapılan tüm denemelerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1-4.12 ve Şekil 4.1-4.21'den incelendiğinde sonolizin kullanılmasıyla fotokatalitik reaksiyonun hızlandığı gözlemlenmiştir.

4.4. Kinetik Modelleme

Kinetik model için; boyarmeddelerin bozunması için verilen (2.23) nolu denklem integre edildiğinde;

$$\ln\left(\frac{C_{B0}}{C_B}\right) = k_p \cdot t \quad (4.1)$$

denklemini elde edilir.

Çalışmamızda belirlenen tüm parametreler (başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık, ultases amplitüt hızı ve ışık şiddeti) için yapılan fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemeler için elde edilen sonuçlar (Çizelge 4.1-4.12; Şekil 4.1-4-21) için; (4.1) denklemini kullanılarak, zamana (t) karşılık $\ln(C_{D0}/C_D)$ grafik edilmiştir. Bu grafiklerin eğimlerinden, tüm parametreler için fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemeler için k_p değerleri hesaplanmış ve bu değerler Çizelge 4.13’de verilmiştir.

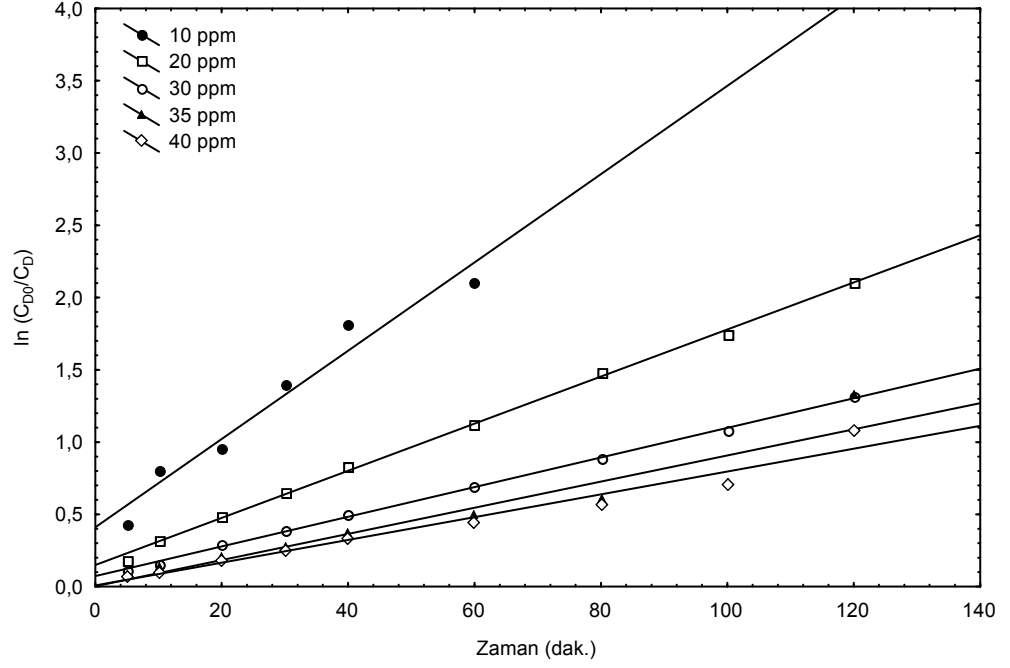
4.4.1. Acid Red 27 boyar maddesi için kinetik modelleme

Acid Red 27 boyasının kullanıldığı durumlarda, bütün parametreler (başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık, ışık şiddeti ve amplitüt hızı) için fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemeler kullanılarak çizilen grafiklerde lineer değişimin görülmesi belirlenen modelin doğru olduğunu ve Acid Red 27 boyasının bozunma reaksiyonunun yalancı 1. mertebe kinetiğe uyduğunu göstermiştir.

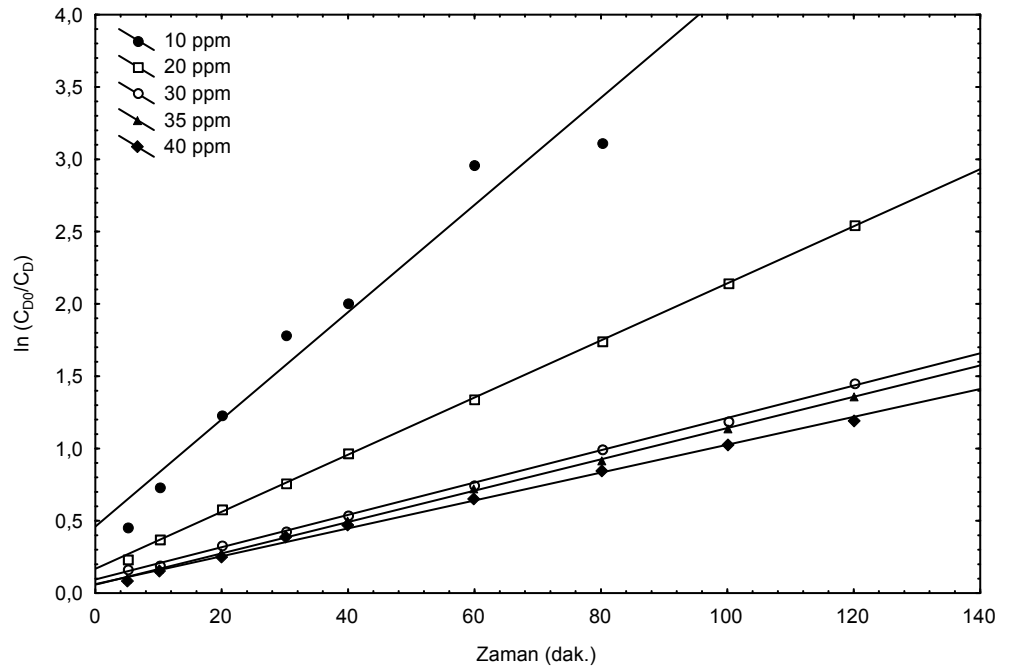
4.4.1.a. Modelin konsantrasyona bağımlılığı

10, 20, 30, 35 ve 40 ppm’lik başlangıç boya konsantrasyonları ile yapılan fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemelerden elde edilen sonuçlar için $\ln(C_{D0}/C_D)$ ile zaman (t) arasında çizilen grafikler Şekil 4.22-4.23’te gösterilmiştir. Fotokatalitik ve

sonofotokatalitik denemeler için yapılan regresyon analizleri sırasıyla $R^2=0,965$ ve $R^2=0,997$ olarak elde edilmiştir. Hesaplanan k_p değerleri Çizelge 4.13’de verilmiştir.



Şekil 4.22. AR27 boyarmaddesi için; (konsantrasyon parametresi için yapılan) fotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{D0}/C_D)$ grafiği



Şekil 4.23. AR27 boyarmaddesi için; (konsantrasyon parametresi için yapılan) sonofotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{D0}/C_D)$ grafiği

Daneshvar ve arkadaşları (2004) tarafından reaksiyon hız sabiti k_p için verilen (2.24) eşitliğinden görüldüğü gibi Langmuir adsorbsiyon modelini kullanarak, diğer tüm parametreler sabit tutulduğundan, başlangıç boya konsantrasyonu ile ters orantılı olduğunu belirtmişlerdir.

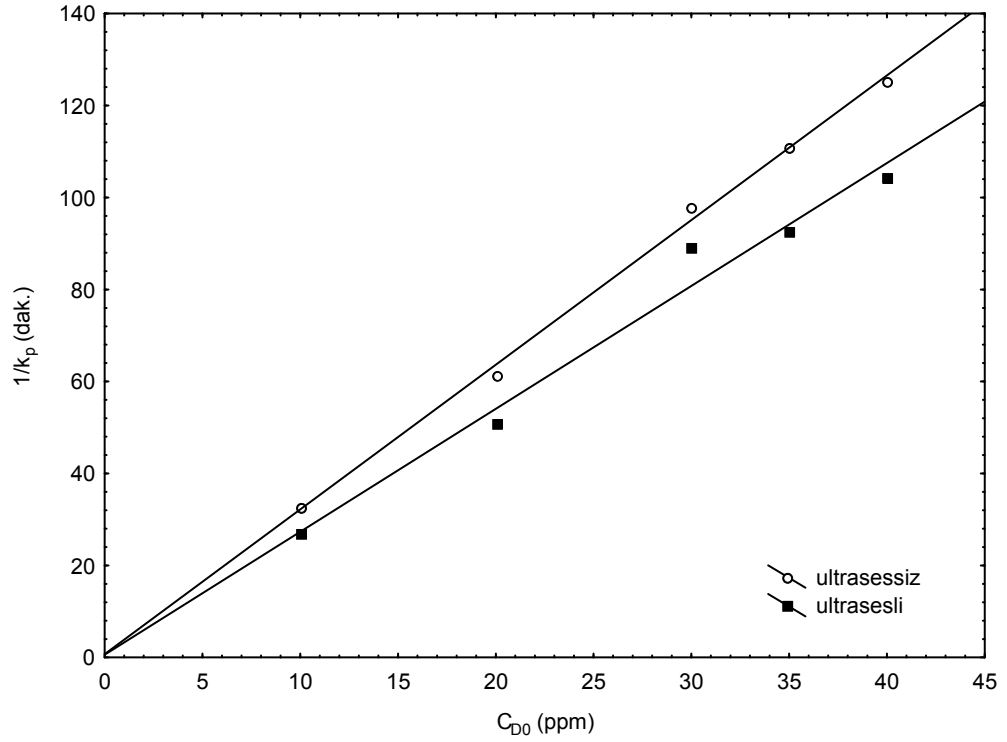
$$k_p \approx k_1 \left(\frac{K_B}{1 + K_B (C_B)_0} \right) \quad (4.2)$$

Bu denklem lineerleştirildiğinde ;

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_1 K_B} + \frac{1}{k_1} C_{Bo} \quad (4.3)$$

denklemini elde edilir.

Boyarmadde olarak, Acid Red 27 boyar maddesi 10, 20, 30, 35 ve 40 ppm başlangıç boya konsantrasyonları için fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemeler için elde edilen k_p değerleri kullanılıp, konsantrasyona (C_{Do}) karşı $1/k_p$ değerleri grafik edilerek, Şekil 4.24'de gösterilmiştir. Fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemeler için, grafiklerin eğim ve kayma değerleri kullanılarak adsorbsiyon denge sabiti (K_B) ve k_1 değerleri hesaplanmıştır. Buna göre fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemeler için adsorpsiyon denge sabiti sırasıyla (K_B), 4,39 ve 4,37 L/mg olarak hesaplanmış ve yaklaşık olarak aynı bulunmuştur. k_1 sabiti ise 0,318 ve 0,374 mg/L.dk olarak hesaplanmıştır.

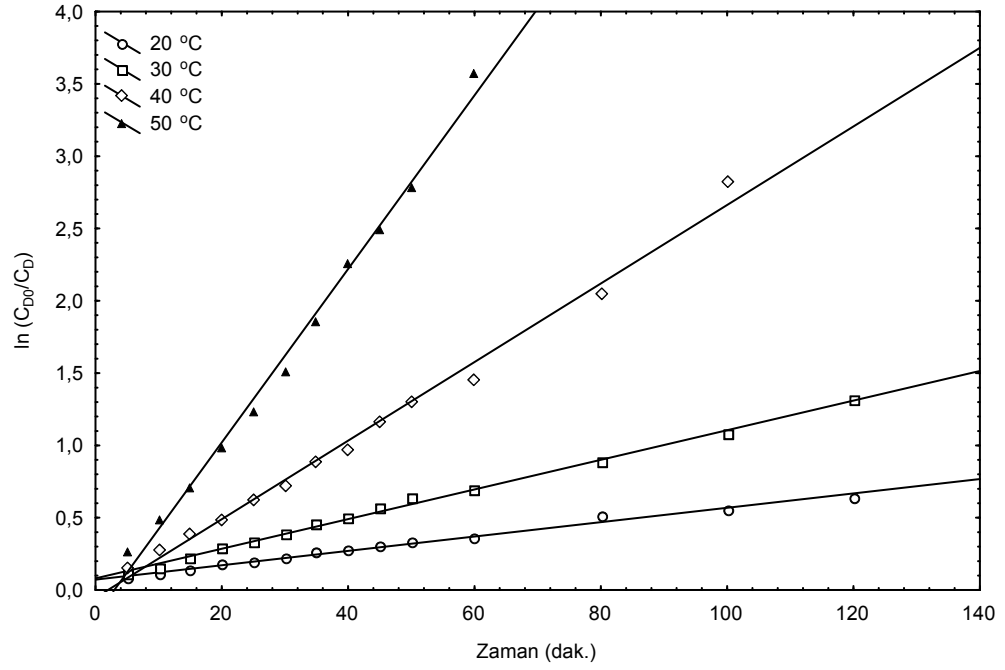


Şekil 4.24. AR27 Boyarmaddesi için; fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemelere ait, başlangıç boya konsantrasyonuna(C_{D0}) karşılık, $1/k_p$ grafiği

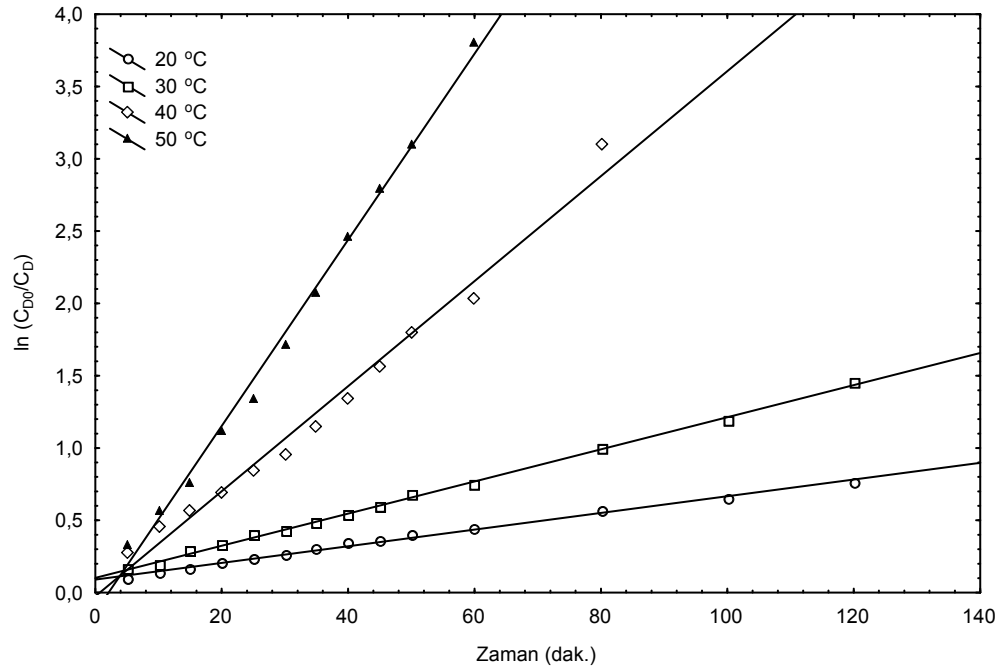
Bu değerlerden de görüldüğü gibi ultrases enerjisi boya yapısında bir değişikliğe sebep olmadığından denge sabiti aynı kalmıştır. Deneysel verilerle, bu grafiklerin uyum göstermesi belirlenen kinetik modelin doğru olduğunu göstermektedir.

4.4.1.b. Modelin sıcaklığa bağımlılığı

20, 30, 40 ve 50°C'lik sıcaklık değerleri ile yapılan fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemelerden elde edilen sonuçlar için $\ln(C_{D0}/C_D)$ ile zaman (t) arasında çizilen grafikler Şekil 4.25-4.26'da gösterilmiştir. Fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemeler için yapılan regresyon analizleri her ikisi için de $R^2=0,993$ olarak elde edilmiştir. Hesaplanan k_p değerleri Çizelge 4.13'de verilmiştir.



Şekil 4.25. AR27 boyarmaddesi için; (sıcaklık parametresi için yapılan) fotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{D0}/C_D)$ grafiği

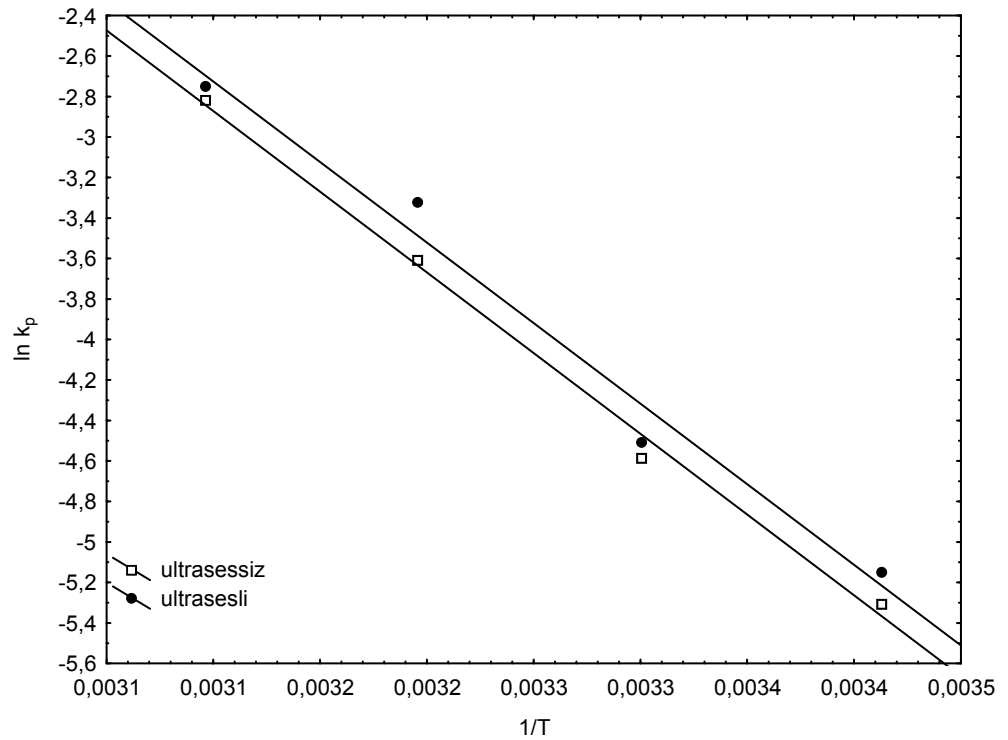


Şekil 4.26. AR27 boyarmaddesi için; (sıcaklık parametresi için yapılan) sonofotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{D0}/C_D)$ grafiği

Acid Red 27 boyası kullanılarak yapılan çalışmalarda fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemelerin aktivasyon enerjilerinin hesaplanması için aşağıda verilen Arrhenius denklemi kullanılmıştır.

$$k = A \exp(-E / RT) \quad (4.4)$$

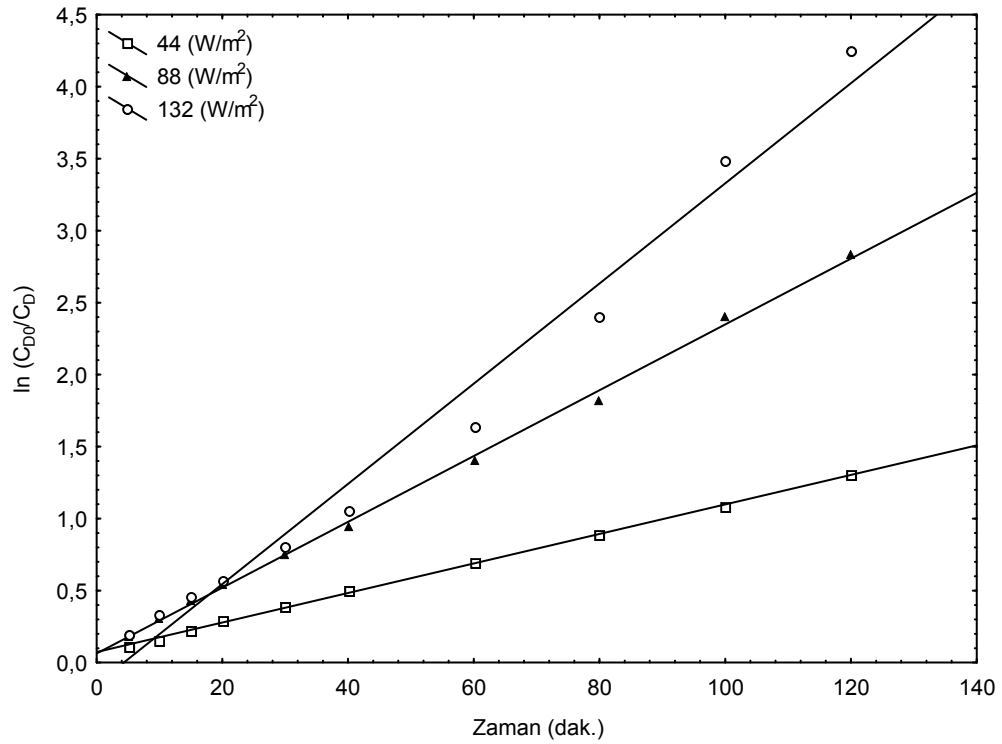
Acid Red 27 boyarmaddesi için fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemeler için, bu eşitliğe göre $\ln(k_p)$ 'ye karşı $1/T$ değerleri grafik edilerek (Şekil 4.27) eğimden aktivasyon enerjisi hesaplandı. Buna göre Acid Red 27 boyarmaddesinin kullanıldığı fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemeler için aktivasyon enerjisi sırasıyla (E_a), 66,3 kJ/mol ve 66,2 kJ/mol olarak yaklaşık aynı değerde hesaplanmıştır. Buradan da görülüyor ki ultrases enerjisinin kullanılması reaksiyonun aktivasyon enerjisini değiştirmemektedir.



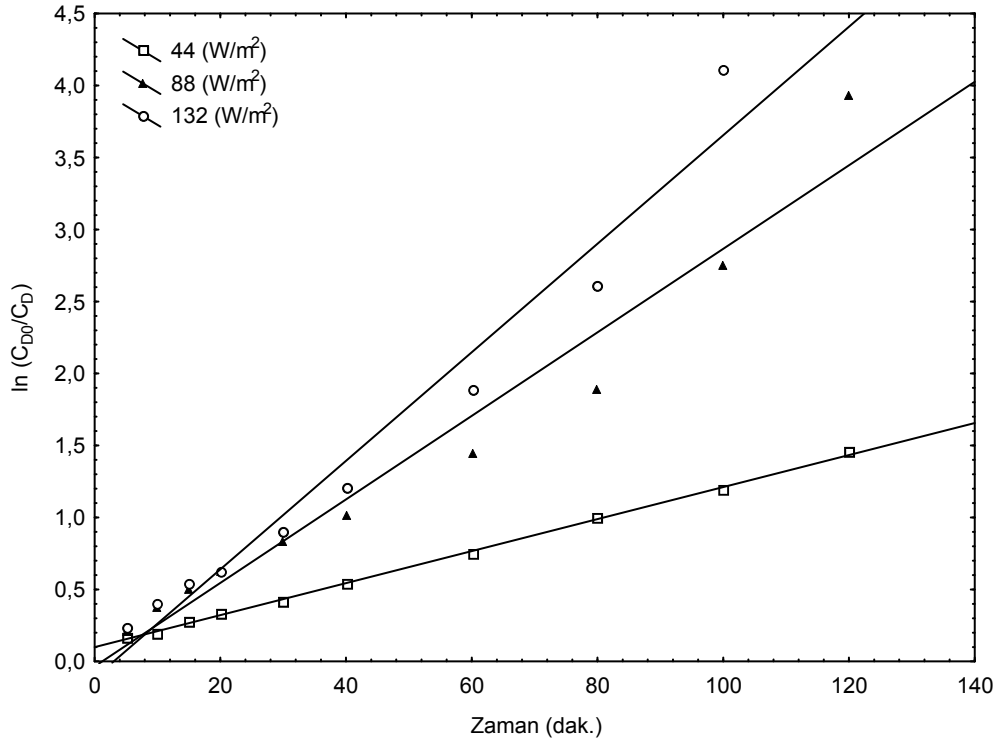
Şekil 4.27. AR27 Boyarmaddesi için; fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemelere ait, $1/T$ 'ye karşılık, $\ln(k_p)$ grafiği

4.4.1.c. Modelin ışık şiddetine bağımlılığı

44, 88 ve 132 W/m²'lik ışık şiddeti değerleri ile yapılan fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemelerden elde edilen sonuçlar için $\ln(C_{D0}/C_D)$ ile zaman (t) arasında çizilen grafikler Şekil 4.28-4.29'da gösterilmiştir. Fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemeler için yapılan regresyon analizleri sırasıyla $R^2=0,993$ ve $R^2=0,974$ olarak elde edilmiştir. Hesaplanan k_p değerleri Çizelge 4.13'de verilmiştir.

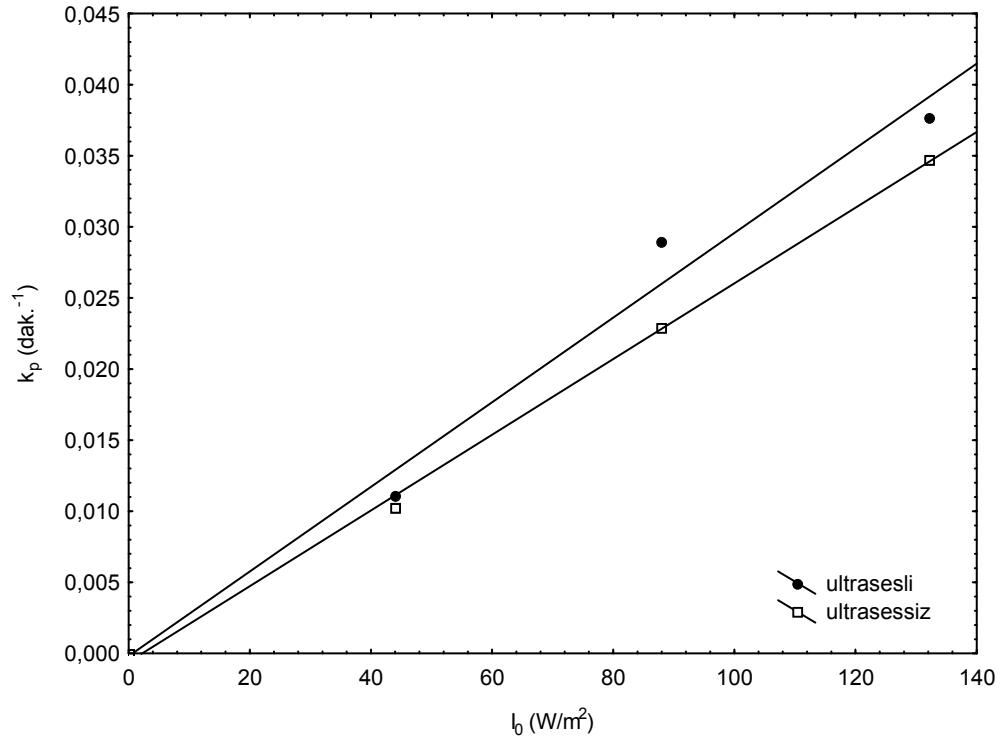


Şekil 4.28. AR27 boyarmaddesi için; (ışık şiddeti parametresi için yapılan) fotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{D0}/C_D)$ grafiği



Şekil 4.29. AR27 boyarmaddesi için; (ışık şiddeti parametresi için yapılan) sonofotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{D0}/C_D)$ grafiği

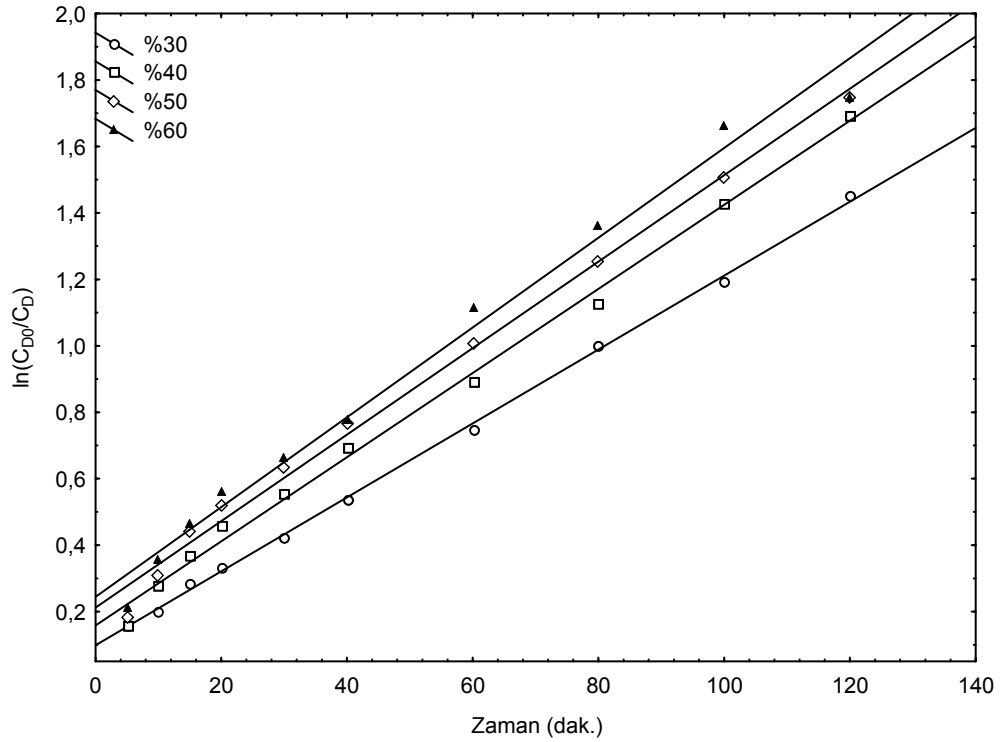
Işık şiddeti (I_a), (2.24) eşitliğinden de görüldüğü gibi k_p ile lineer olarak değişmektedir. Bu nedenle, fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemeler için değişik ışık şiddetlerine ($44, 88, 132 \text{ W/m}^2$) karşı, bu denemeler için elde edilen k_p değerleri grafik edildiğinde (Şekil 4.30) lineer eğrinin elde edilmesi modelin doğruluğunu göstermektedir.



Şekil 4.30. AR27 Boyarmaddesi için; fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemelere ait, ışık şiddetine (I_0) karşılık, k_p grafiği

4.4.1.d. Modelin Ultrases Enerjisine Bağımlılığı

%30, %40, %50 ve %60'lık amplitüt hızı değerleri ile yapılan sonofotokatalitik denemelerden elde edilen sonuçlar için $\ln(C_{D0}/C_D)$ ile zaman (t) arasında çizilen grafik Şekil 4.31'de gösterilmiştir. Sonofotokatalitik denemeler için yapılan regresyon analizi $R^2=0,994$ olarak elde edilmiştir. Hesaplanan k_p değerleri Çizelge 4.13'de verilmiştir.



Şekil 4.31. AR27 boyarmaddesi için; (amplitüt hızı parametresi için yapılan) sonofotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{D0}/C_D)$ grafiği

Denemelerde kullanılan ultrases enerjisinin etkisi, ultrasaound homogenizer cihazının amplitüt hızı değiştirilerek incelenmiştir. Amplitüt hızlarına ait ultrases enerjisinin Watt cinsinden gücünün hesaplanması için kalorimetrik metot (Kimura 1996) kullanılmıştır. %30, %40, %50 ve %60 amplitüt hızları için bu değerler; 32,36, 43,03, 49,03 ve 55,03 W olarak hesaplanmıştır.

Kinetik modellerde ultrases enerjisinin etkisi; çeşitli çalışmalarda, kullanılan modifiye aktivasyon enerji denklemleri içerisinde verilmektedir (Byun *et al.* 2005; Tekin vd 2001; İngeç ve Tekin 2004). Çalışmamızda ultrases enerjisinin reaksiyon üzerindeki etkisi için, Horst ve arkadaşları (1996) tarafından verilen aşağıdaki modifiye aktivasyon enerjisi eşitliği kullanılmıştır.

$$k = A_o (1 + bW_U)^C \exp(-E / RT) \quad (4.5)$$

Ultrases enerjisinin konsantrasyona ve aktivasyon enerjisine etki etmediğinden, (4.5) denklemi, (2.24) denkleminde yerine yazılırsa, reaksiyon hız sabiti (k_p) için;

$$k_p = A_o (1 + bW_U)^c \cdot \exp(-E / RT) \cdot I_a \left(\frac{K_B}{1 + K_B (C_B)_0} \right) \quad (4.6)$$

denklemini elde edilir. Acid Red 27 boyarmaddesinin kullanıldığı denemeler için; değişik, ultrases enerjileri, ışık şiddetleri, başlangıç boya konsantrasyonları ve sıcaklık değerleri kullanılıp non-lineer regresyon analizi (stan. sapma $\approx 8,6 \cdot 10^{-4}$) yapılarak, (4.6) nolu eşitlikteki A_o , b ve c katsayı değerleri hesaplanmıştır. Buna göre;

$$A_o = 3,28 \cdot 10^7,$$

$$b = 0,0471$$

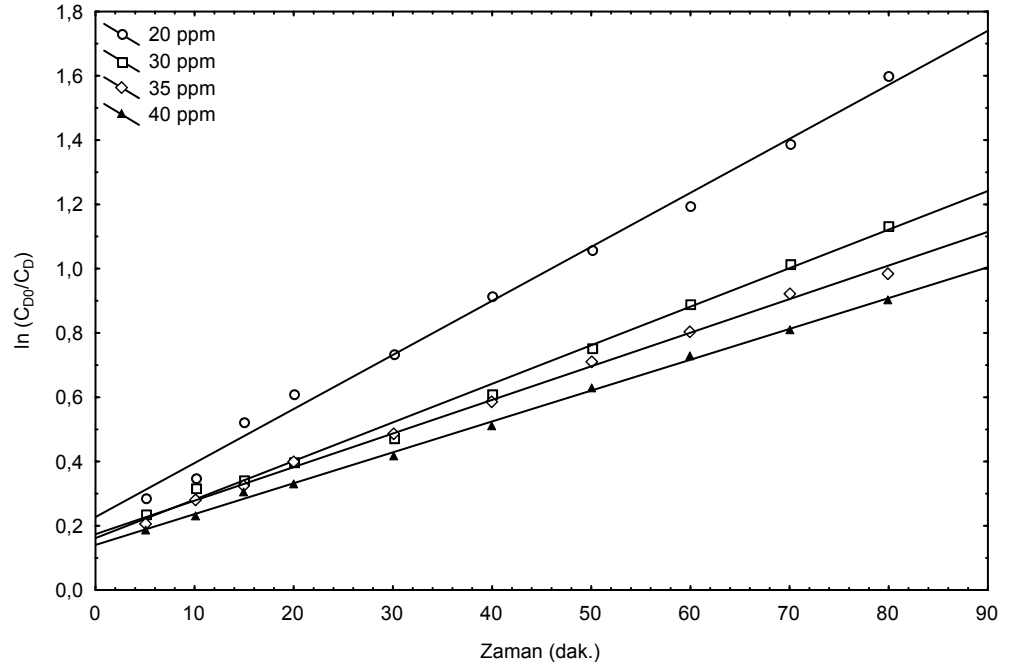
$$c = 0,151 \text{ olarak bulunmuştur.}$$

4.4.2. 1. suni atık boya çözeltisi (Acid Red 27, Orange G ve Disperse Red 92) için kinetik modelleme

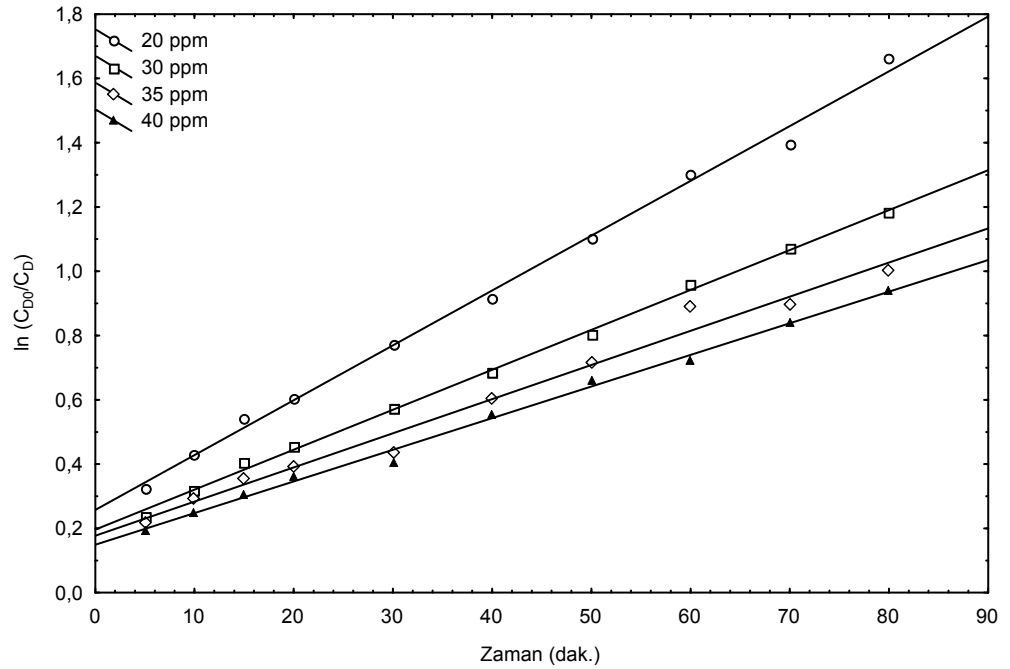
1. suni atık boya çözeltisinin (Acid Red 27, Orange G ve Disperse Red 92) kullanıldığı durumlarda, bütün parametreler (başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık, ışık şiddeti ve amplitüt hızı) için fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemeler kullanılarak çizilen grafiklerde lineer değişimin görülmesi belirlenen modelin doğru olduğunu ve 1. suni atık boya çözeltisinin bozunma reaksiyonunun yalancı 1. mertebe kinetiğe uyduğunu göstermiştir.

4.4.2.a. Modelin konsantrasyona bağımlılığı

20, 30, 35 ve 40 ppm'lik başlangıç boya konsantrasyonları ile yapılan fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemelerden elde edilen sonuçlar için $\ln(C_{D0}/C_D)$ ile zaman (t) arasında çizilen grafikler Şekil 4.32-4.33'te gösterilmiştir. Fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemeler için yapılan regresyon analizleri sırasıyla $R^2=0,996$ ve $R^2=0,993$ olarak elde edilmiştir. Hesaplanan k_p değerleri Çizelge 4.13'de verilmiştir.

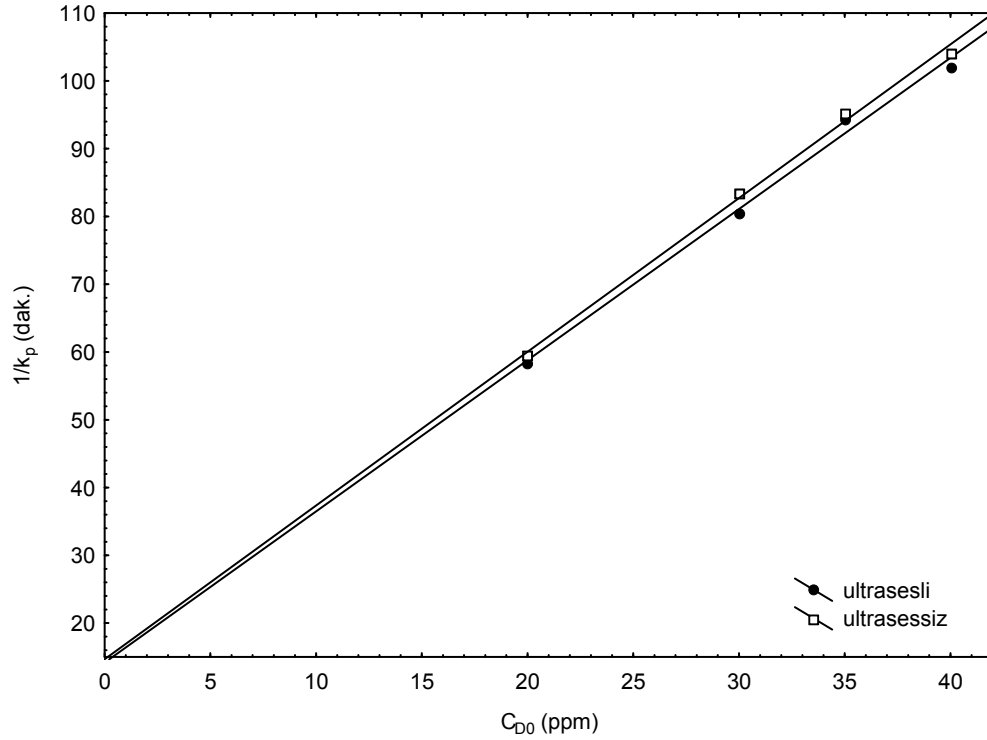


Şekil 4.32. 1. suni atık çözeltisi için; (konsantrasyon parametresi için yapılan) fotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{B0}/C_B)$ grafiği



Şekil 4.33. 1. suni atık çözeltisi için; (konsantrasyon parametresi için yapılan) sonofotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{B0}/C_B)$ grafiği

Boyarmadde olarak, 1. suni atık boya çözeltisinin (Acid Red 27, Orange G ve Disperse Red 92) 20, 30, 35 ve 40 ppm başlangıç boya konsantrasyonları için fotokatalitik ve sonofotokatalitik deneyler için elde edilen k_p değerleri kullanılıp, konsantrasyona (C_{D0}) karşı $1/k_p$ değerleri grafik edilerek, Şekil 4.34'te gösterilmiştir. Fotokatalitik ve sonofotokatalitik deneyler için, grafiklerin eğim ve kayma değerleri kullanılarak adsorpsiyon denge sabiti (K_B) ve k_1 değerleri hesaplanmıştır. Buna göre fotokatalitik ve sonofotokatalitik deneyler için sırasıyla adsorpsiyon denge sabiti (K_B), 0,155 ve 0,157 L/mg olarak hesaplanmış ve yaklaşık olarak aynı bulunmuştur. k_1 sabiti ise 0,44 ve 0,45 mg/L.dk olarak hesaplanmıştır.

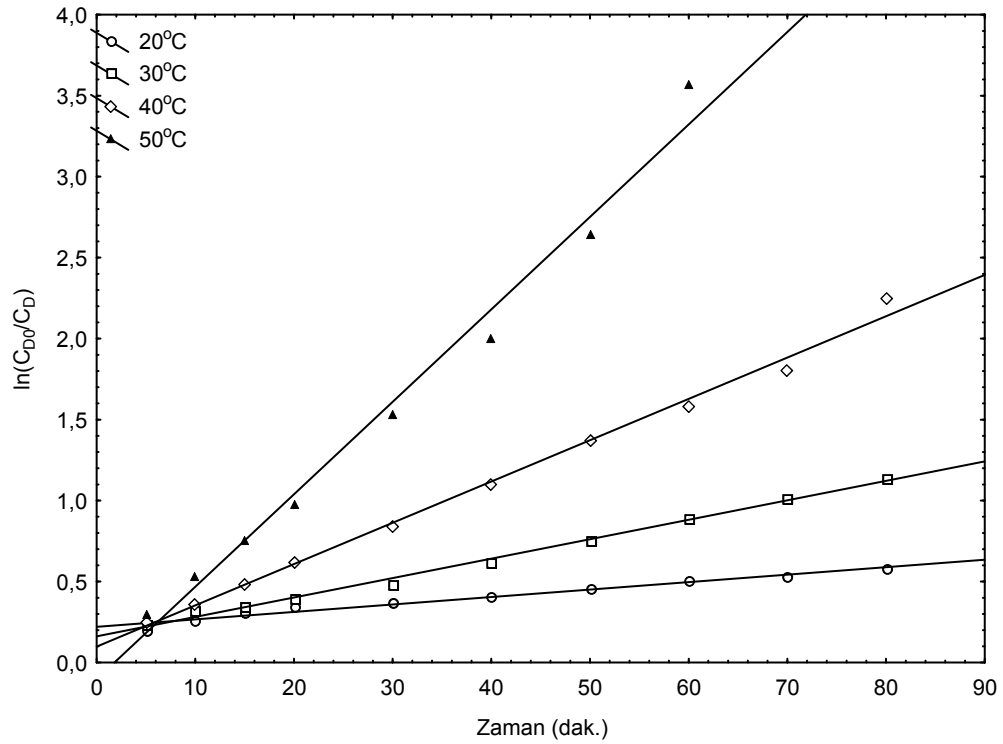


Şekil 4.34. 1. suni atık çözeltisi için; fotokatalitik ve sonofotokatalitik deneylere ait, başlangıç boya konsantrasyonuna (C_{D0}) karşılık, $1/k_p$ grafiği

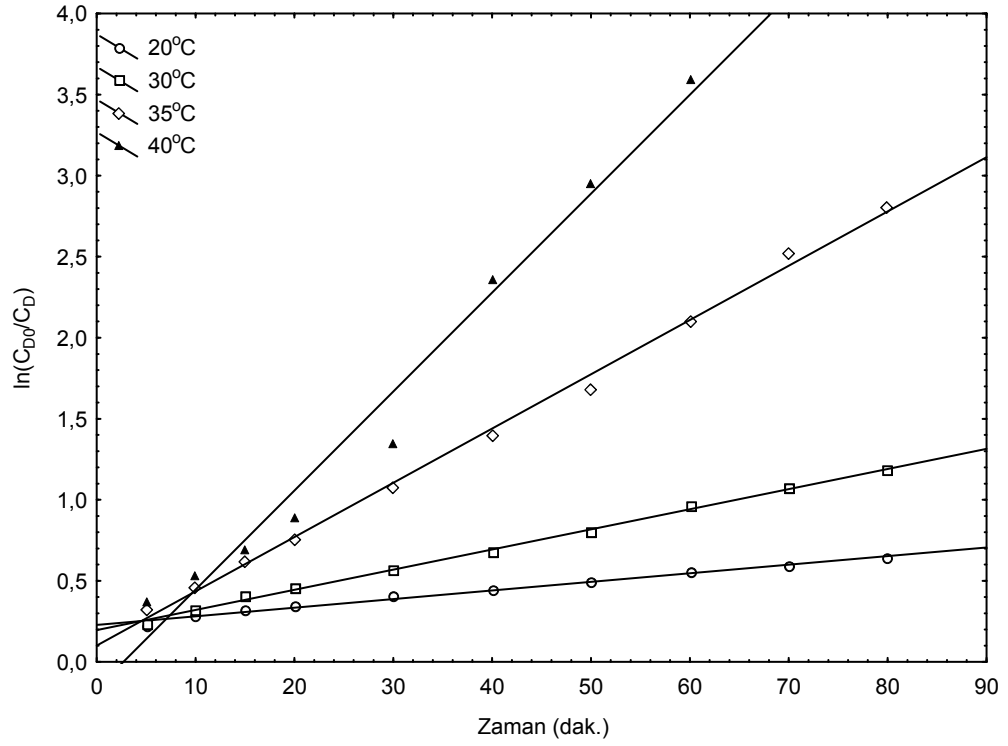
Bu değerlerden de görüldüğü gibi ultrases enerjisi boya yapısında bir değişikliğe sebep olmadığından denge sabiti aynı kalmıştır. Deneysel verilerle, bu grafiklerin uyum göstermesi belirlenen kinetik modelin doğru olduğunu göstermektedir.

4.4.2.b. Modelin sıcaklığa bağımlılığı

20, 30, 40 ve 50°C'lik sıcaklık değerleri ile yapılan fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemelerden elde edilen sonuçlar için $\ln(C_{D0}/C_D)$ ile zaman (t) arasında çizilen grafikler Şekil 4.35-4.36'da gösterilmiştir. Fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemeler için yapılan regresyon analizleri sırasıyla $R^2=0,987$ ve $R^2=0,991$ olarak elde edilmiştir. Hesaplanan k_p değerleri Çizelge 4.13'de verilmiştir.

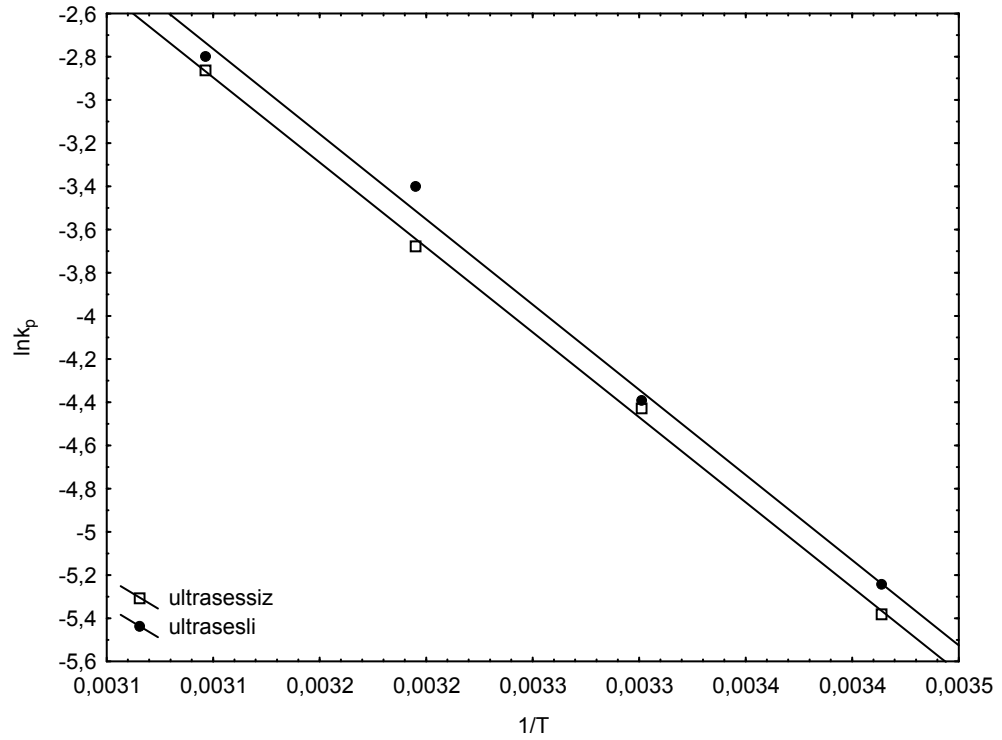


Şekil 4.35. 1. suni atık çözeltisi için; (sıcaklık parametresi için yapılan) fotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{D0}/C_D)$ grafiği



Şekil 4.36. 1. suni atık çözeltisi için; (sıcaklık parametresi için yapılan) sonofotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{B0}/C_B)$ grafiği

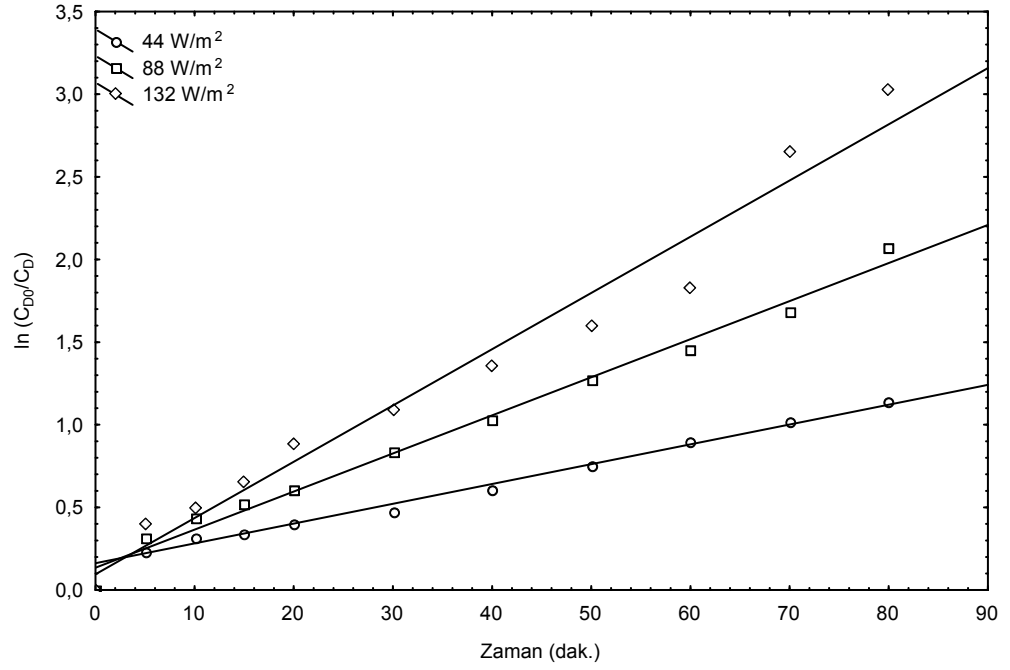
1. suni atık çözeltisi için fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemeler için, bu eşitliğe göre $\ln(k_p)$ 'ye karşı $1/T$ değerleri grafik edilerek (Şekil 4.37) eğimden aktivasyon enerjisi hesaplandı. Buna göre 1. suni atık çözeltisinin kullanıldığı fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemeler için aktivasyon enerjisi sırasıyla (E_a), 65,4 kJ/mol ve 65,6 kJ/mol değerlerinde yaklaşık aynı olarak hesaplanmıştır. Buradan da görülüyor ki ultrases enerjisinin kullanılması reaksiyonun aktivasyon enerjisini değiştirmemektedir.



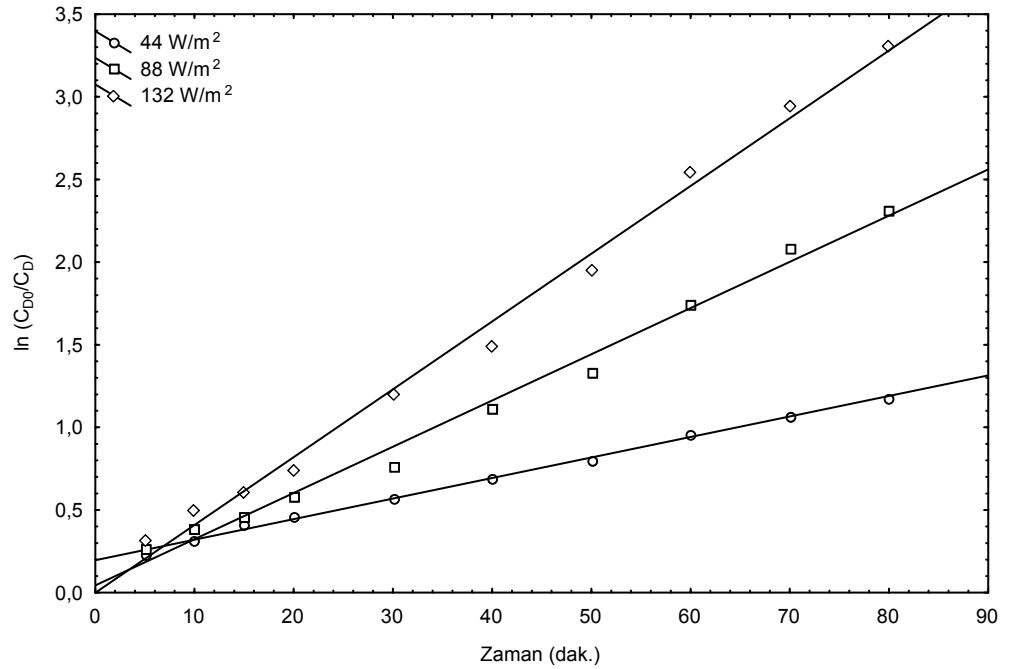
Şekil 4.37. 1. suni atık çözeltisi için; fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemelere ait, $1/T$ 'ye karşılık, $\ln(k_p)$ grafiği

4.4.2.c. Modelin ışık şiddetine bağımlılığı

44, 88 ve 132 W/m^2 'lik ışık şiddeti değerleri ile yapılan fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemelerden elde edilen sonuçlar için $\ln(C_{D0}/C_D)$ ile zaman (t) arasında çizilen grafikler Şekil 4.38-4.39'da gösterilmiştir. Fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemeler için yapılan regresyon analizleri sırasıyla $R^2=0,985$ ve $R^2=0,994$ olarak elde edilmiştir. Hesaplanan k_p değerleri Çizelge 4.13'de verilmiştir.

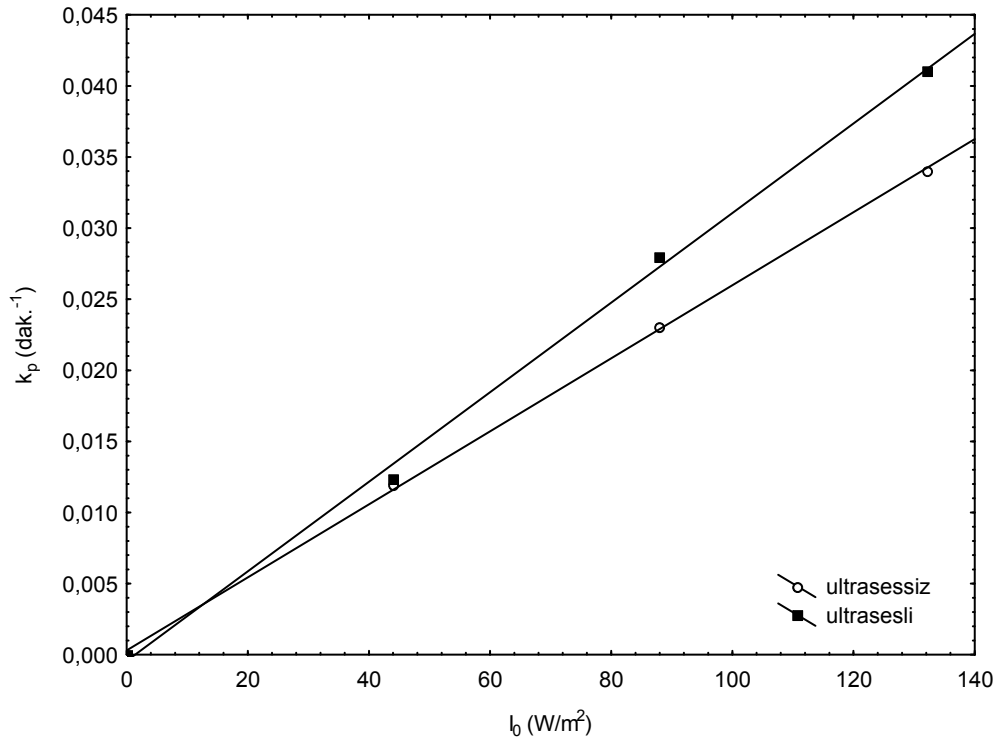


Şekil 4.38. 1. suni atık çözeltisi için; (ışık şiddeti parametresi için yapılan) fotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{D0}/C_D)$ grafiği



Şekil 4.39. 1. suni atık çözeltisi için; (ışık şiddeti parametresi için yapılan) sonofotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{D0}/C_D)$ grafiği

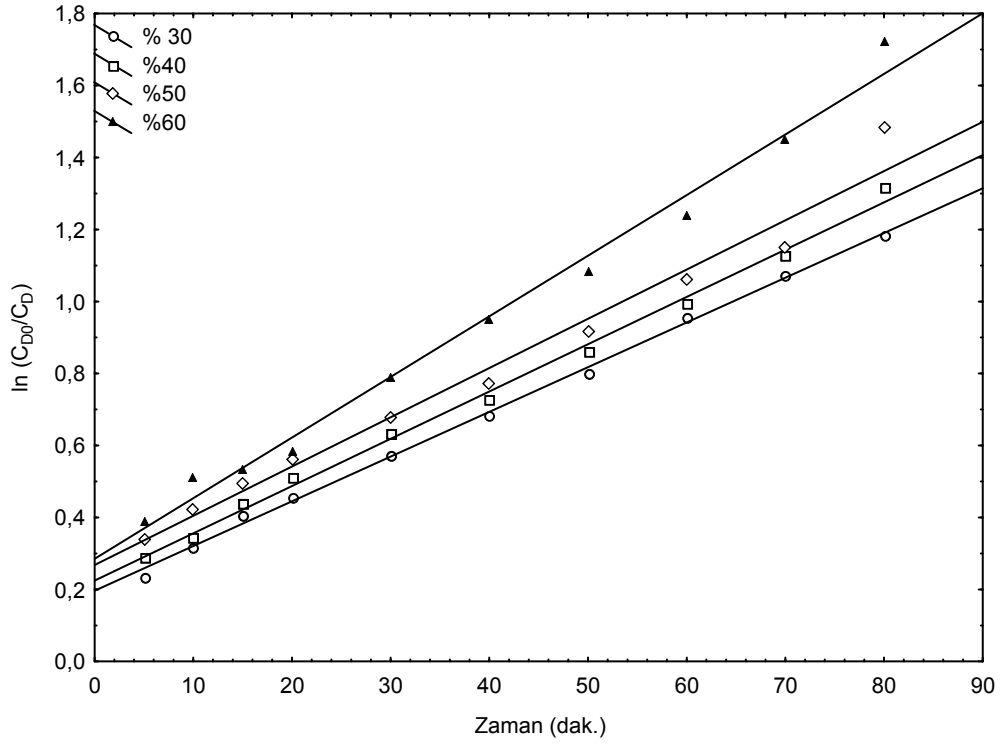
Fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemeler için değişik ışık şiddetlerine (44, 88,132 W/m^2) karşı, bu denemeler için elde edilen k_p değerleri grafik edildiğinde (Şekil 4.40) lineer eğrinin elde edilmesi modelin doğruluğunu göstermektedir.



Şekil 4.40. 1. suni atık çözeltisi için; fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemelere ait, ışık şiddetine (I_0) karşılık, k_p grafiği

4.4.2.d. Modelin ultrases enerjisine bağımlılığı

%30, %40, %50 ve %60'lık amplitüt hızı değerleri ile yapılan sonofotokatalitik denemelerden elde edilen sonuçlar için $\ln(C_{D0}/C_D)$ ile zaman (t) arasında çizilen grafik Şekil 4.41'de gösterilmiştir. Sonofotokatalitik denemeler için yapılan regresyon analizi $R^2=0,991$ olarak elde edilmiştir. Hesaplanan k_p değerleri Çizelge 4.13'de verilmiştir.



Şekil 4.41. 1. suni atık çözeltisi için; (amplitüt hızı parametresi için yapılan) sonofotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{D0}/C_D)$ grafiği

1. suni atık çözeltisinin kullanıldığı denemeler için; değişik, ultrases enerjileri, ışık şiddetleri, başlangıç boya konsantrasyonları ve sıcaklık değerleri kullanılıp non-lineer regresyon analizi (stan. sapma $\approx 7,2 \cdot 10^{-4}$) yapılarak, (4.6) nolu eşitlikteki A_0 , b ve c katsayı değerleri hesaplanmıştır. Buna göre;

$$A_0 = 3,19 \cdot 10^7,$$

$$b = 0,0291$$

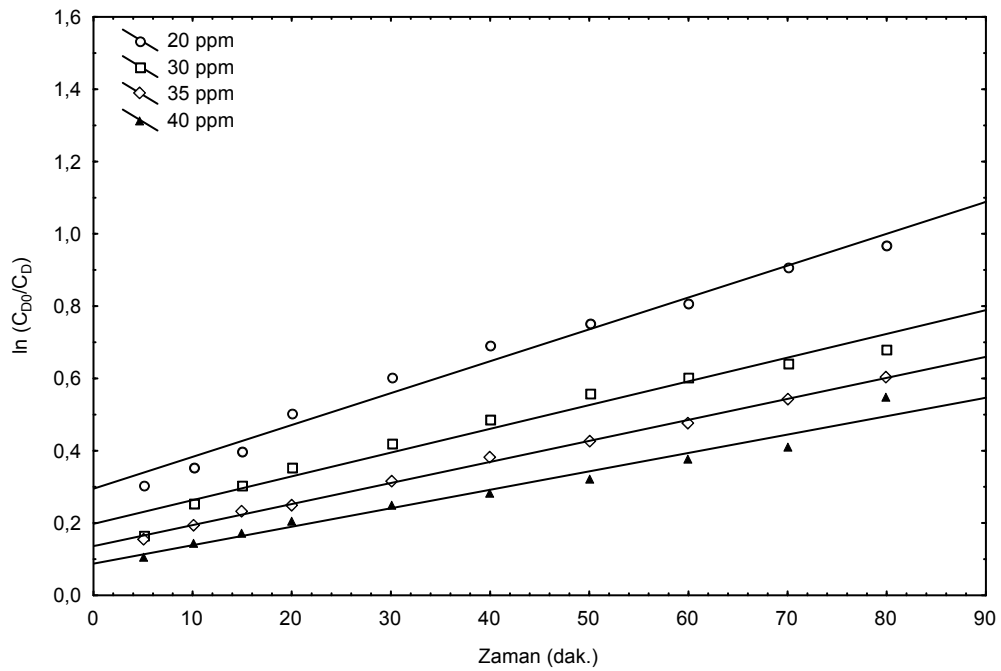
$$c = 0,153 \text{ olarak bulunmuştur.}$$

4.4.3. 2. suni atık boya çözeltisi (Acid Black 1 ile Acid Blue 62) için kinetik modelleme

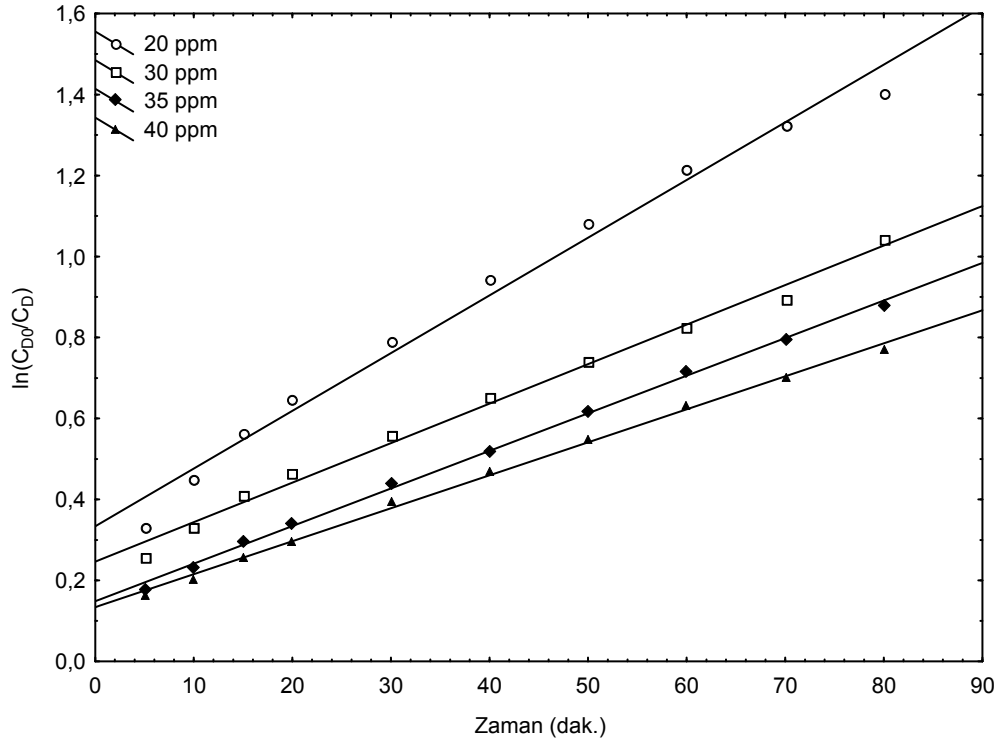
2. suni atık boya çözeltisinin (Acid Black 1, Acid Blue 62) kullanıldığı durumlarda, bütün parametreler (başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık, ışık şiddeti ve amplitüt hızı) için fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemeler kullanılarak çizilen grafiklerde lineer değişimin görülmesi belirlenen modelin doğru olduğunu ve 2. suni atık boya çözeltisinin bozunma reaksiyonunun yalancı 1. mertebe kinetiğe uyduğunu göstermiştir.

4.4.3.a. Modelin konsantrasyona bağımlılığı

20, 30, 35 ve 40 ppm'lik başlangıç boya konsantrasyonları ile yapılan fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemelerden elde edilen sonuçlar için $\ln(C_{D0}/C_D)$ ile zaman (t) arasında çizilen grafikler Şekil 4.42-4.43'te gösterilmiştir. Fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemeler için yapılan regresyon analizleri sırasıyla $R^2=0,979$ ve $R^2=0,994$ olarak elde edilmiştir. Hesaplanan k_p değerleri Çizelge 4.13'de verilmiştir.

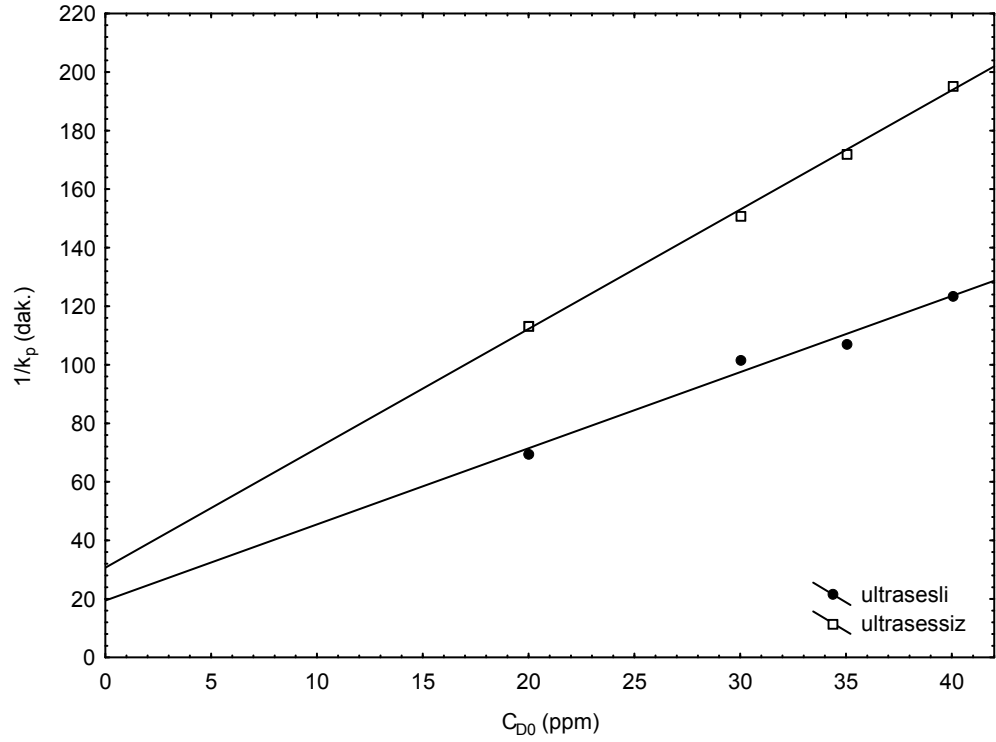


Şekil 4.42. 2. suni atık çözeltisi için; (konsantrasyon parametresi için yapılan) fotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{D0}/C_D)$ grafiği



Şekil 4.43. 2. suni atık çözeltisi için; (konsantrasyon parametresi için yapılan) sonofotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{D0}/C_D)$ grafiği

Boyarmadde olarak, 2. suni atık boya çözeltisinin (Acid Black 1, Acid Blue 62) 20, 30, 35 ve 40 ppm başlangıç boya konsantrasyonları için fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemeler için elde edilen k_p değerleri kullanılıp, konsantrasyona (C_{D0}) karşı $1/k_p$ değerleri grafik edilerek, Şekil 4.44'te gösterilmiştir. Fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemeler için, grafiklerin eğim ve kayma değerleri kullanılarak adsorbsiyon denge sabiti (K_B) ve k_1 değerleri hesaplanmıştır. Buna göre fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemeler için sırasıyla adsorpsiyon denge sabiti (K_B), 0,133 ve 0,134 L/mg olarak hesaplanmış ve yaklaşık olarak aynı bulunmuştur. k_1 sabiti ise 0,245 ve 0,384 mg/L.dk olarak hesaplanmıştır.

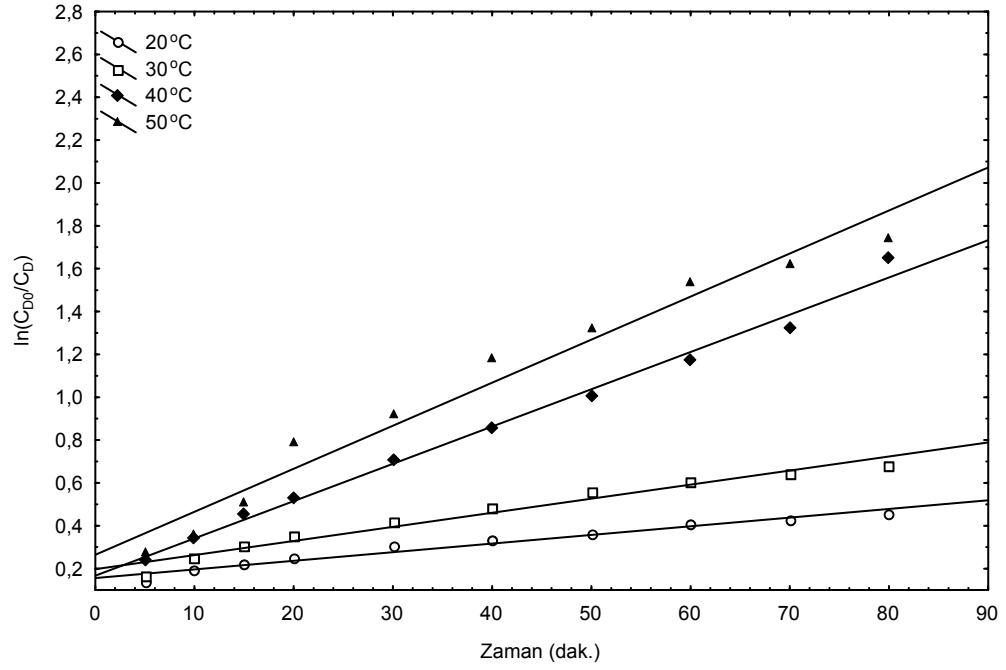


Şekil 4.44. 2. suni atık çözeltisi için; fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemelere ait, başlangıç boya konsantrasyonuna (C_{B0}) karşılık, $1/k_p$ grafiği

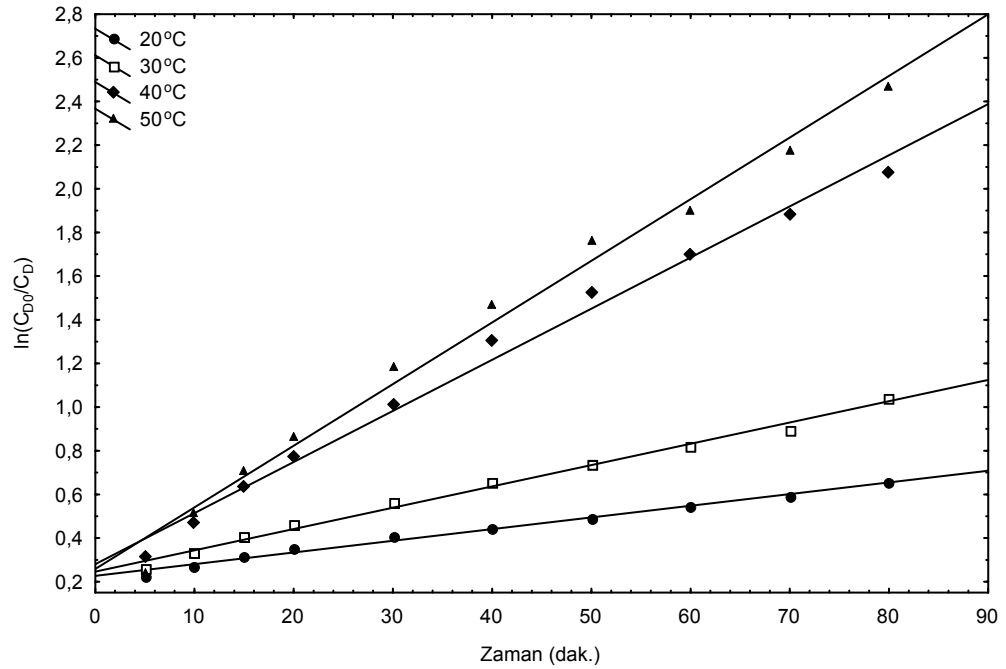
Bu değerlerden de görüldüğü gibi ultrases enerjisi boya yapısında bir değişikliğe sebep olmadığından denge sabiti aynı kalmıştır. Deneysel verilerle, bu grafiklerin uyum göstermesi belirlenen kinetik modelin doğru olduğunu göstermektedir.

4.4.3.b. Modelin sıcaklığa bağımlılığı

20, 30, 40 ve 50°C'lik sıcaklık değerleri ile yapılan fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemelerden elde edilen sonuçlar için $\ln(C_{D0}/C_D)$ ile zaman (t) arasında çizilen grafikler Şekil 4.45-4.46'da gösterilmiştir. Fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemeler için yapılan regresyon analizleri sırasıyla $R^2=0,972$ ve $R^2=0,990$ olarak elde edilmiştir. Hesaplanan k_p değerleri Çizelge 4.13'de verilmiştir.



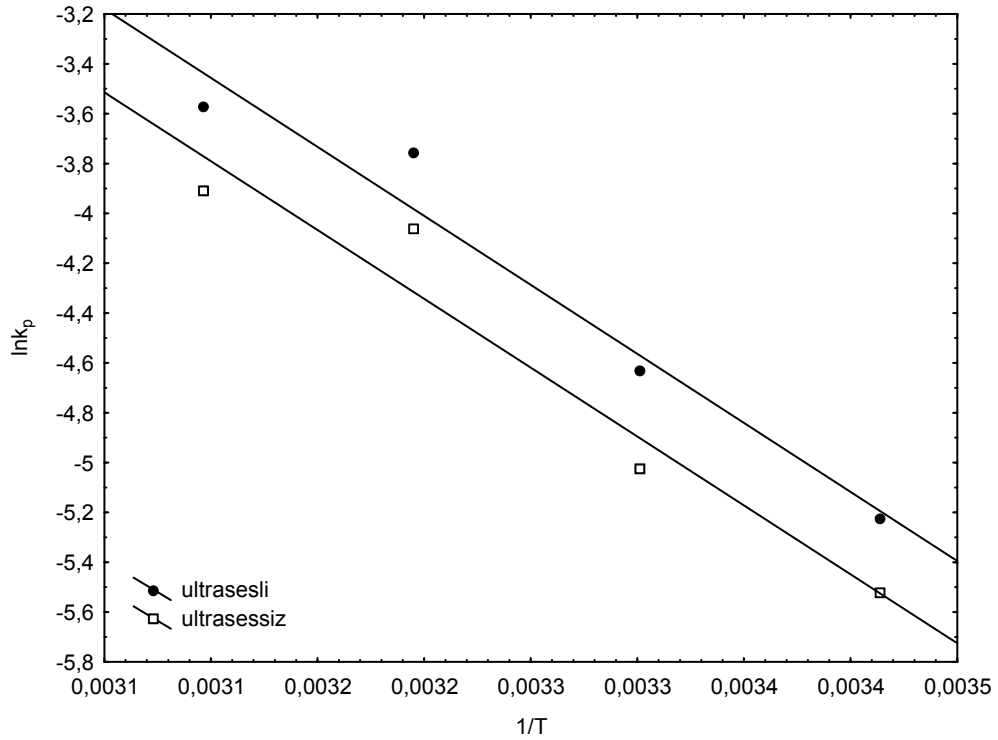
Şekil 4.45. 2. suni atık çözeltisi için; (sıcaklık parametresi için yapılan) fotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{B0}/C_B)$ grafiği



Şekil 4.46. 2. suni atık çözeltisi için; (sıcaklık parametresi için yapılan) sonofotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{B0}/C_B)$ grafiği

2. suni atık çözeltisi için fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemeler için, bu eşitliğe göre $\ln(k_p)$ 'ye karşı $1/T$ değerleri grafik edilerek (Şekil 4.47) eğimden aktivasyon

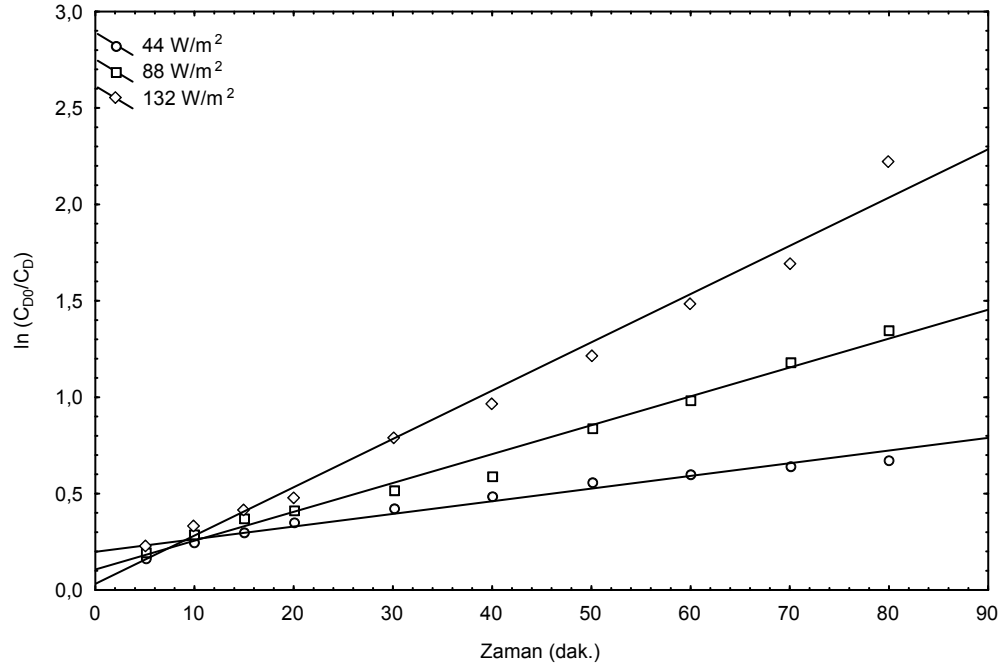
enerjisi hesaplandı. Buna göre 2. suni atık çözeltisinin kullanıldığı fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemeler için aktivasyon enerjisi sırasıyla (E_a), 45,9 kJ/mol ve 46,0 kJ/mol değerlerinde yaklaşık aynı olarak hesaplanmıştır. Buradan da görülüyor ki ultrases enerjisinin kullanılması reaksiyonun aktivasyon enerjisini değiştirmemektedir.



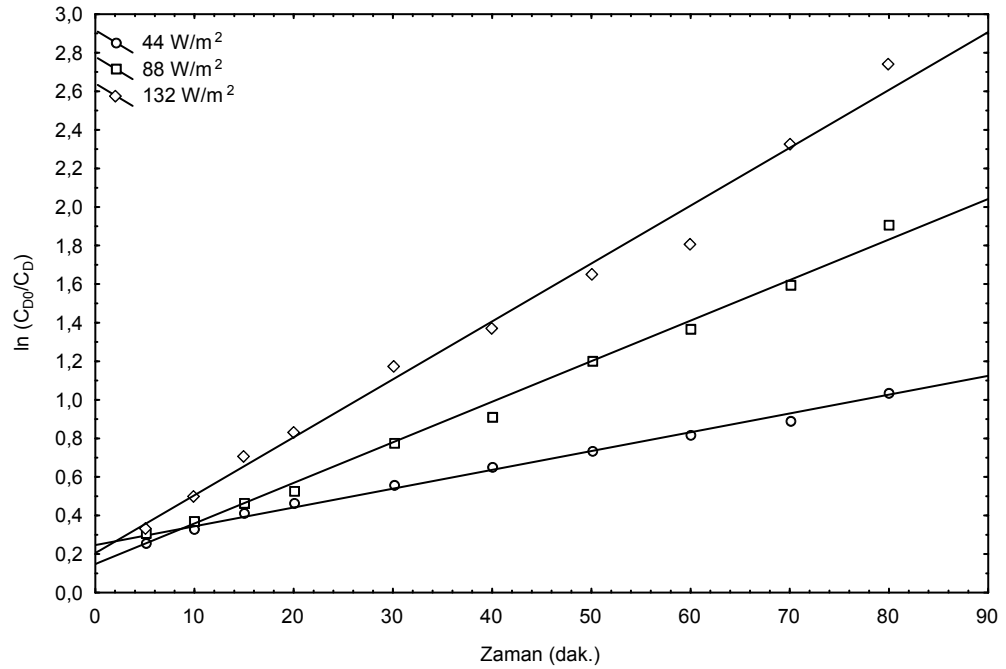
Şekil 4.47. 2. suni atık çözeltisi için; fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemelere ait, $1/T$ 'ye karşılık, $\ln(k_p)$ grafiği

4.4.3.c. Modelin ışık şiddetine bağımlılığı

44, 88 ve 132 W/m^2 'lik ışık şiddeti değerleri ile yapılan fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemelerden elde edilen sonuçlar için $\ln(C_{D0}/C_D)$ ile zaman (t) arasında çizilen grafikler Şekil 4.48-4.49'da gösterilmiştir. Fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemeler için yapılan regresyon analizleri sırasıyla $R^2=0,978$ ve $R^2=0,991$ olarak elde edilmiştir. Hesaplanan k_p değerleri Çizelge 4.13'de verilmiştir.

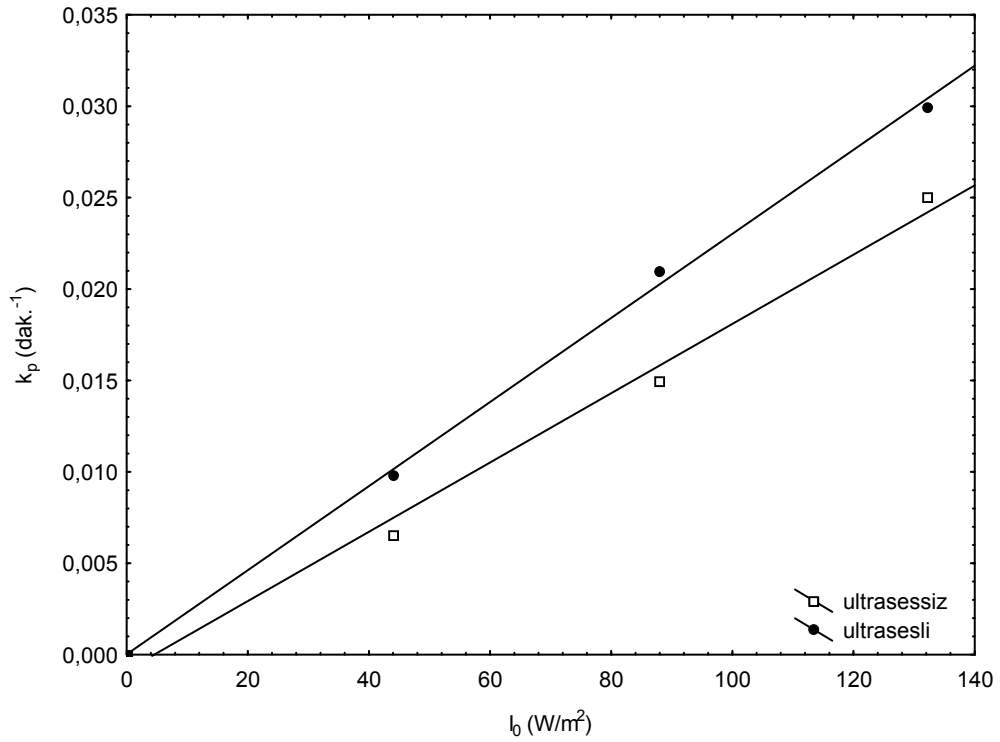


Şekil 4.48. 2. suni atık çözeltisi için; (ışık şiddeti parametresi için yapılan) fotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{D0}/C_D)$ grafiği



Şekil 4.49. 2. suni atık çözeltisi için; (ışık şiddeti parametresi için yapılan) sonofotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{D0}/C_D)$ grafiği

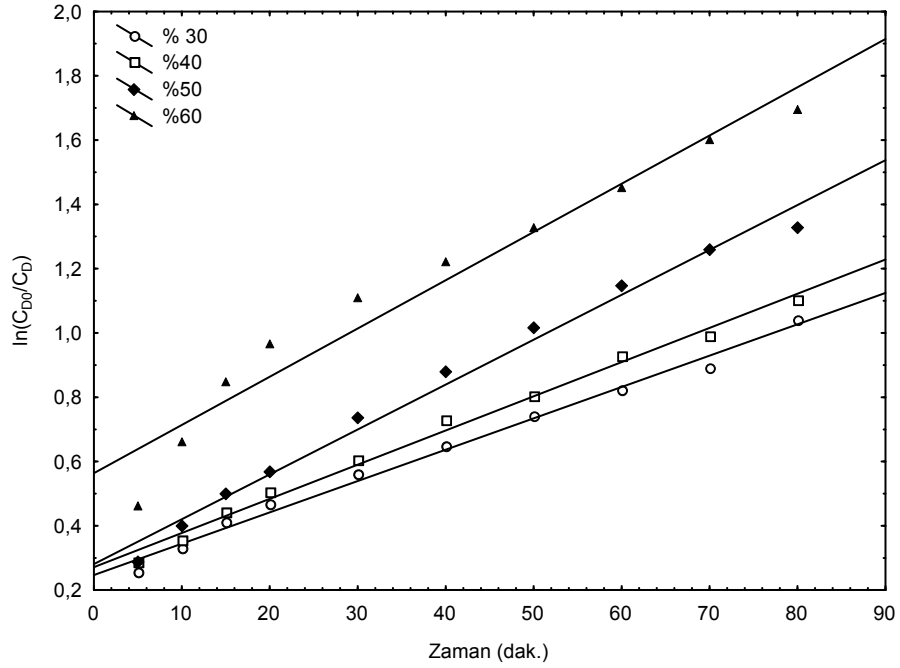
Fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemeler için değişik ışık şiddetlerine (44, 88,132 W/m^2) karşı, bu denemeler için elde edilen k_p değerleri grafik edildiğinde (Şekil 4.50) lineer eğrinin elde edilmesi modelin doğruluğunu göstermektedir.



Şekil 4.50. 2. suni atık çözeltisi için; fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemelere ait, ışık şiddetine (I_0) karşılık, k_p grafiği

4.4.3.d. Modelin ultrases enerjisine bağımlılığı

%30, %40, %50 ve %60'lık amplitüt hızı değerleri ile yapılan sonofotokatalitik denemelerden elde edilen sonuçlar için $\ln(C_{D0}/C_D)$ ile zaman (t) arasında çizilen grafik Şekil 4.51'de gösterilmiştir. Sonofotokatalitik denemeler için yapılan regresyon analizi $R^2=0,982$ olarak elde edilmiştir. Hesaplanan k_p değerleri Çizelge 4.13'de verilmiştir.



Şekil 4.51. 2. suni atık çözeltisi için; (amplitüt hızı parametresi için yapılan) sonofotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{D0}/C_D)$ grafiği

2. suni atık çözeltisinin kullanıldığı denemeler için; değişik, ultrases enerjileri, ışık şiddetleri, başlangıç boya konsantrasyonları ve sıcaklık değerleri kullanılıp non-lineer regresyon analizi (stan. sapma $\approx 9,2 \cdot 10^{-4}$) yapılarak, (4.6) nolu eşitlikteki A_0 , b ve c katsayı değerleri hesaplanmıştır. Buna göre;

$$A_0 = 8,64 \cdot 10^3,$$

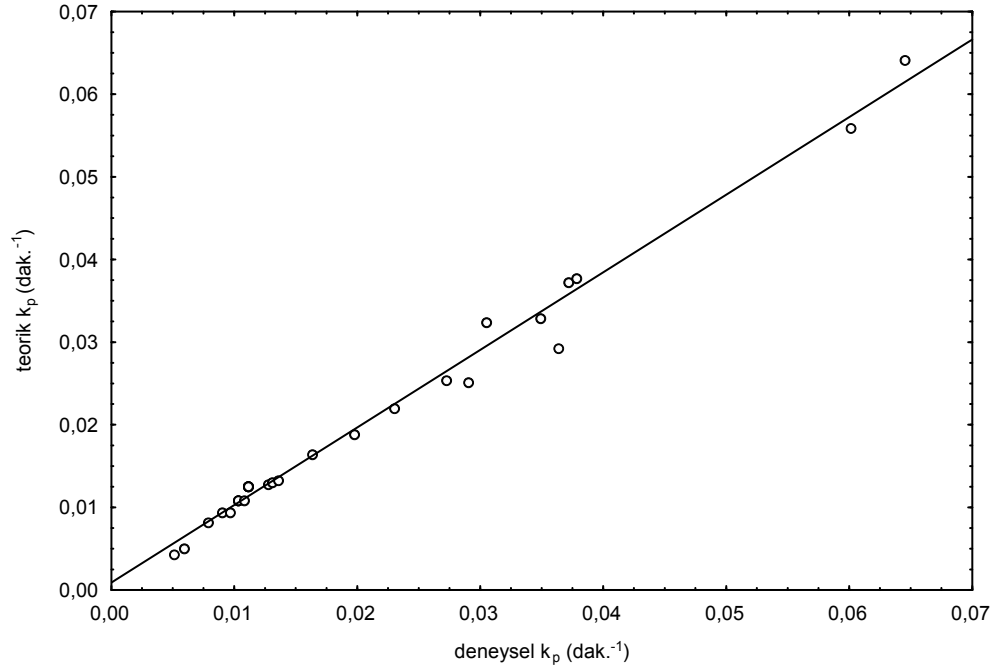
$$b = 0,0414$$

$$c = 0,44 \text{ olarak bulunmuştur.}$$

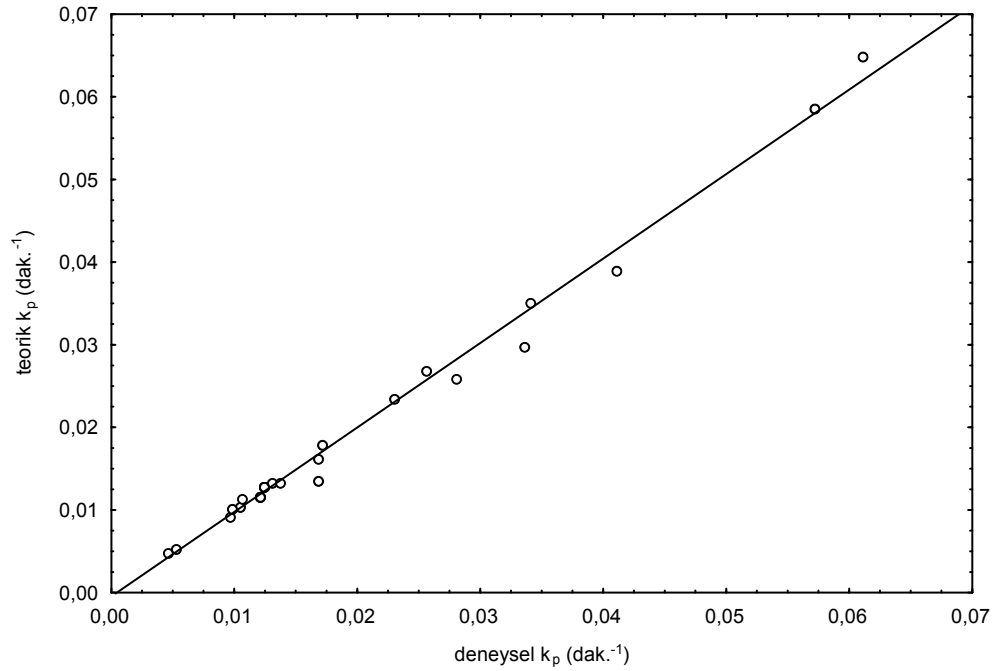
Acid Red 27 boyarmaddesi, 1. suni atık çözeltisi (Acid Red 27, Orange G ve Disperse Red 92) ve 2. suni atık çözeltisi (Acid Black 1, Acid Blue 62) için regresyon analizinde kullanılan parametre ve hesaplanan teorik hız sabitleri (k_p) Çizelge 4.13'te verilmiştir. Teorik olarak hesaplanan bu hız sabitleri (k_p) ile, Çizelge 4.13'te verilen deneysel hesaplanan hız sabitleri (k_p) grafik (Şekil 4.52-4.53-4.54) edildiğinde, deneysel ve teorik k_p değerlerinin birbirleriyle çok iyi uyduğu görülmektedir.

Çizelge 4.13. Denemelerde kullanılan parametreler için; deneysel verilerden ve regresyon analizi ile (4.6) eşitliğinden hesaplanan hız sabitleri (kp)

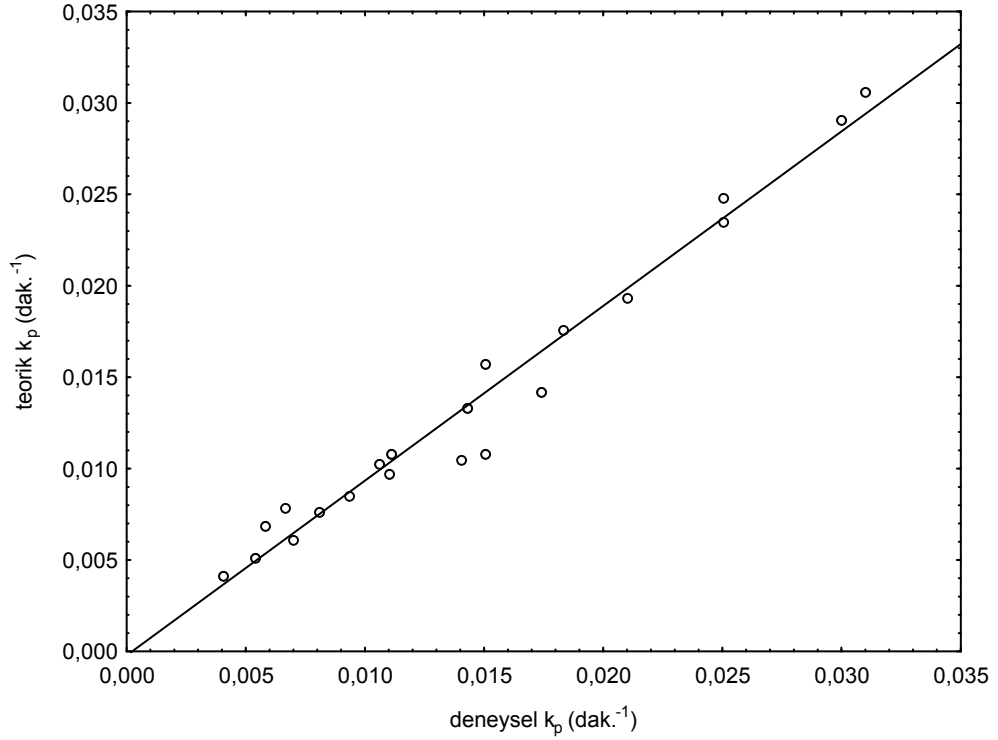
Boya Kon. (ppm)	Işık Şid. (W/m ²)	Sıcaklık (K)	Ultrases Gücü (W)	AR27		R92.AR27.OG (1. Suni Atık)		AB62.AB1 (2. Suni Atık)	
				k _P (dak ⁻¹) deneysel	k _P (dak ⁻¹) teorik	k _P (dak ⁻¹) deneysel	k _P (dak ⁻¹) teorik	k _P (dak ⁻¹) deneysel	k _P (dak ⁻¹) teorik
20	44	303	0	0.0163	0.0164	0.0168	0.0162	0.0088	0.0097
30	44	303	0	0.0102	0.0109	0.0120	0.0117	0.0066	0.0071
35	44	303	0	0.0090	0.0094	0.0105	0.0103	0.0058	0.0063
40	44	303	0	0.0079	0.0082	0.0096	0.0092	0.0051	0.0056
20	44	303	32.36	0.0197	0.0189	0.0171	0.0178	0.0143	0.0142
30	44	303	32.36	0.0111	0.0126	0.0124	0.0129	0.0098	0.0104
35	44	303	32.36	0.0108	0.0108	0.0106	0.0114	0.0093	0.0092
40	44	303	32.36	0.0096	0.0095	0.0098	0.0101	0.0081	0.0082
30	44	293	0	0.0050	0.0045	0.0046	0.0048	0.0040	0.0038
30	44	313	0	0.0272	0.0254	0.0255	0.0268	0.0174	0.0128
30	44	323	0	0.0600	0.0559	0.0571	0.0586	0.0201	0.0221
30	44	293	32.36	0.0058	0.0051	0.0053	0.0053	0.0054	0.0055
30	44	313	32.36	0.0363	0.0292	0.0335	0.0298	0.0234	0.0187
30	44	323	32.36	0.0644	0.0642	0.0611	0.0649	0.0282	0.0323
30	88	303	0	0.0229	0.0219	0.0230	0.0234	0.0150	0.0143
30	132	303	0	0.0348	0.0329	0.0340	0.0351	0.0250	0.0215
30	88	303	32.36	0.0290	0.0252	0.0280	0.0259	0.0210	0.0209
30	132	303	32.36	0.0377	0.0378	0.0410	0.0389	0.0300	0.0313
30	44	303	43.03	0.0127	0.0129	0.0131	0.0132	0.0106	0.0112
30	44	303	49.03	0.0130	0.0131	0.0137	0.0134	0.014	0.0117
30	44	303	55.03	0.0135	0.0133	0.0168	0.0136	0.015	0.0121



Şekil 4.52. AR27 Boyarmaddesi; deneysel verilerden ve regresyon analizi ile (4.6) eşitliğinden hesaplanan hız sabitleri (k_p)'nin uyumu



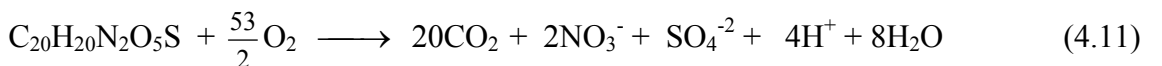
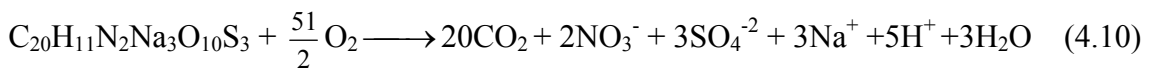
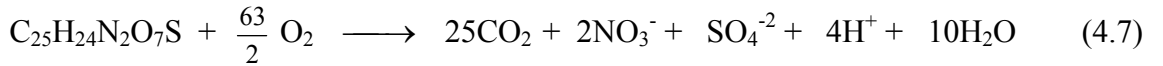
Şekil 4.53. 1. suni atık çözeltisi; deneysel verilerden ve regresyon analizi ile (4.6) eşitliğinden hesaplanan hız sabitleri (k_p)'nin uyumu



Şekil 4.54. 2. suni atık çözeltisi; deneysel verilerden ve regresyon analizi ile (4.6) eşitliğinden hesaplanan hız sabitleri (k_p)'nin uyumu

4.5. Oksidasyon Reaksiyonları ve Bozunma Ürünleri

Denemelerde kullanılan Çizelge 3.1'de verilen tüm boyarmaddelerin oksidasyon reaksiyonları; literatür bilgileri (Zhang *et al.* 1998; Liu *et al.* 1999; Tanaka *et al.* 2000; Lachheb *et al.* 2002; Styliidi *et al.* 2003; Konstantinou *et al.* 2004) dikkate alınarak aşağıda verilmiştir.



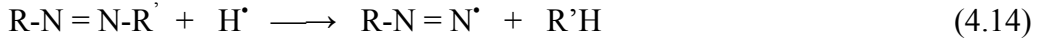
Fotokatalitik bozunma sırasında mineralizasyon derecesinin ulaştığı noktanın CO₂ ve inorganik iyonların oluşumu olduğu yapılan çeşitli çalışmalarda (Zhang *et al.* 1998; Liu *et al.* 1999; Tanaka *et al.* 2000; Lachheb *et al.* 2002; Stylidi *et al.* 2003) tespit edilmiştir. Boyarmadde yapısındaki karbon tamamen CO₂'e kadar indirgenir. Sülfür heteroatomları zararsız SO₄⁻² iyonlarına dönüşür. Nitrojenin parçalanması daha koptektir. Nitrojen atomları amino gruplarında olduğu gibi -3 oksidasyon durumundadır ve redüksiyon derecesinde kalarak NH₄⁺ katyolarını üretir. Sonra yavaşca NO₃⁻ iyonlarına dönüşür (Konstantinou *et al.* 2004).

Bununla birlikte gerçek atıksularda inorganik iyonlar ve CO₂'in izlenmesi bozunmanın iyi yürüdüğünü göstermek için sadece global bir tahmindir. Kirleticinin gerçek bozunması hakkında ispatlanan bir bilgi değildir. Bu gibi durumlarda ışın verilen çözeltinin Toplam Organik Karbon (TOC) tayini ve Kimyasal Oksijen İhtiyacının (COD) ölçülmesi veya Biyolojik Oksijen ihtiyacı (BOD) boyanın mineralizasyonu için tespit edilir (Tanaka *et al.* 2000; So *et al.* 2002; Lachheb *et al.* 2002; Sakthivel *et al.* 2003; Hu *et al.* 2003). Genelde düşük reaktan seviyelerinde veya önemli araürünlerin oluşmadığı bileşikler için, toplam mineralizasyon ve reaktan kayboluşu benzer yarılanma ömrüyle ilerler. Fakat önemli ara ürünlerin meydana geldiği yüksek reaktant seviyelerinde, mineralizasyon ana bileşiğin bozunmasından daha yavaştır. Şimdiye kadar çoğu azo boyasının fotokatalitik bozunması için toplam mineralizasyon uzun ışın verme peryotlarında gerçekleştiği gözlenmiştir (Sakthivel *et al.* 2003; Stylidi *et al.* 2003).

Genelde COD ve TOC değerleri ışın verme (saçılım) zamanının artmasıyla azalır, halbuki NH₄ ve NO₃ iyonlarının miktarı saçılım zamanının artmasıyla artar. Bununla birlikte, Cl ve SO₄ oluşumu başlangıçta artar ve sonradan değişmeden kalır. Nitrojen; NH₄⁺, NO₃⁻ ve N₂'ye dönüşür. Oranları, nitrojenin başlangıç oksidasyon derecesine, alt yapısına ve ışının gönderilme zamanına bağlıdır. Başlangıç oranları karşılaştırıldığında amin bileşiklerinde NH₄⁺ ilk ürün olarak görülür. Boyaların amino gruplarındaki nitrojen atomları, hidrojen türevlerinin başarılı saldırılarıyla NH₄⁺ iyonlarına dönüşür (Maurino *et al.* 1997; Lachheb *et al.* 2002):

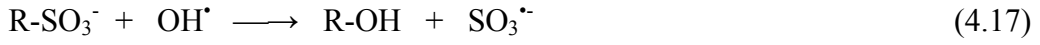


Denemeler sonucunda toplam nitrojen-türevi iyonları miktarının stokiometrik olarak beklenen miktardan daha az çıkmasının sebebi fotokatalizör yüzeyine N türevlerinin adsorplanması veya büyük ihtimalle önemli miktardaki N₂ ve/veya NH₃'ün üretilip gaz faza geçmiş olmasına bağlanmaktadır (Sakthivel *et al.* 2003; Stylidi *et al.* 2003). Azo boyalarındaki N₂'nin formasyonu için NH₄⁺ formasyonundaki aynı proses geçerlidir;



Amino gruplarda veya pirazolin halkalarında nitrojen -3 değerinde bulunduğu yavaşça nitrata oksitlenmeden önce aynı oksidasyon derecesiyle NH₄⁺ katyonlarına dönüşür (Tanaka *et al.* 2000). Azo bağlarında her nitrojen atomu +1 oksidasyon derecesine sahiptir. Bu oksidasyon derecesi iki basamaklı indirgenme prosesiyle N₂'ye dönüşür. Oluşan N₂, dezenfektasyon reaksiyonu için gerekli olan zararsız nitrojenli son ürünü meydana getirir.

Sülfür atomu içeren boyalar sülfat iyonlarına dönüşür. Bütün çalışmalarda organik ara ürünler hala ortamdayken fotoreaksiyonun son adımında SO₄⁻²'nin stokiometrik oranda ortamda bulunduğu gözlenmiştir (Augugliaro *et al.* 1997; Hu *et al.* 2003). Sülfonil grubuna yapılan başlangıç saldırısıyla SO₄⁻²'nin başlangıç ürünü olduğu görülmüştür. Boya bozunmasında sülfat iyonlarının serbest kalması renksizleşmeden daha yavaş, toplam organik karbon kayboluşundan daha hızlıdır. Sülfat iyonlarının non-stokiometrik formasyonu fotokatalizör yüzeyine güçlü adsorpsiyonla açıklanmaktadır. SO₄⁻²'nin serbest hale geçmesi OH[•] radikallerinin saldırısıyla gerçekleşmektedir (Lachheb *et al.* 2002);



Genelde azo bağı civarı (C-N=N- bağı) fotokatalitik bozunma prosesinde saldırılan alandır. C-N= bağı ve -N-N- bağlarının fotokatalitik yıkımı boyaların renginin gitmesine sebep olur. Çoğu boyalarda aromatik ara ürünlerin varlığı tespit edilmiştir. Bunlar aromatik amin ve fenolik bileşiklerdir. Aminobenzensülfonatin oluşumunun aromatik halkanın açılmasından önce azo grubunun çatlamasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Aromatik aminlerin oluşumu azo boyalarının doğal aerobik indirgenmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Diğer taraftan, ara ürün olan fenolik bileşiklerin diğer aromatik bileşiklerin fotokatalitik bozunmasından oluştuğu gözlenmiştir. Birçok organik asit alifatik ara ürünler olarak bulunmuştur. Ana ürünler formik ve asetik asitlerdir. Diğer organik asitler; oksalik, glikolik, glioksilik ve malonik asitlerdir. Bu asitler, aromatik ve naftalin halkalarının açılımını takip eden oksidasyon adımlarının sonucunda daha düşük molekül ağırlıklı asitlerin ve CO₂'in oluşumunu sağlar. CO₂ karboksilik asitlerin dekarboksilasyonu yoluyla foto-Kolbe reaksiyonuna göre oluşur (Tanaka *et al.* 2000; Stylidi *et al.* 2003);

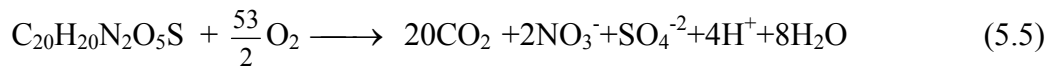
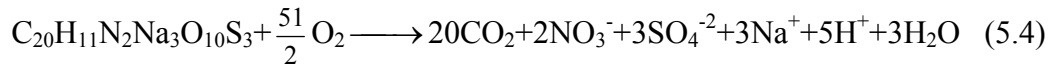
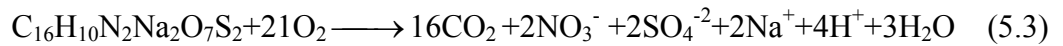
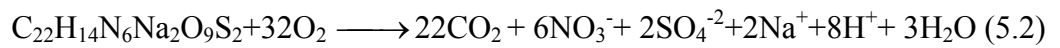
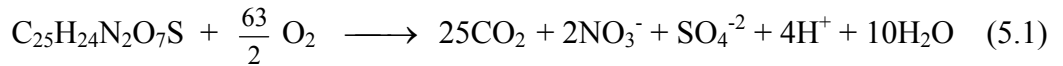


5. SONUÇLAR

Boyarmaddelerin sonofotokatalitik bozunma kinetiğinin incelenmesi konulu çalışmada boyar maddeler Rasih Çelik Tekstil Ltd.Şti'den (Bursa, Türkiye) temin edilmiştir. Boyar maddeler kullanılarak farklı konsantrasyonlardaki suni atık çözeltiler hazırlanarak ve ayrıca saf bir boyar madde yalnız başına kullanılarak başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık, ışık şiddeti ve amplitüt hızı parametrelerinin etkisi de göz önüne alınarak fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemeler gerçekleştirilmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Acid red 27 mono azo boyarmaddesi, 1. suni atık boya çözeltisi (Acid Red 27, Orange G ve Disperse Red 92) ve 2. suni atık boya çözeltisi (Acid Black 1 ile Acid Blue 62) kullanılarak yapılan denemelerde; kinetik eşitliğin çıkarılması için, reaksiyonun değişim gösterdiği (hızlı olduğu) zaman aralığındaki (0-max 80,100,120 dak.) kinetik veriler kullanılmıştır. Bu nedenle, reaksiyonun tamamen bittiği zamana kadar reaksiyon yürütülmemiştir.
- Acid Red 27 boyar maddesi, 1. suni atık boya çözeltisi (Acid Red 27, Orange G ve Disperse Red 92) ve 2. suni atık boya çözeltisinin (Acid Black 1 ile Acid Blue 62) bozunmaları için konsantrasyon parametresinin etkisi incelendiğinde, konsantrasyonun azalması ve ultrases enerjisinin kullanılması ile bozunmanın arttığı gözlemlenmiştir.
- Acid Red 27 boyar maddesi, 1. suni atık boya çözeltisi (Acid Red 27, Orange G ve Disperse Red 92) ve 2. suni atık boya çözeltisinin (Acid Black 1 ile Acid Blue 62) bozunmaları için sıcaklık parametresinin etkisi incelendiğinde, sıcaklığın artması ve ultrases enerjisinin kullanılması ile bozunmanın arttığı gözlemlenmiştir.

- Acid Red 27 boyar maddesi, 1. suni atık boya çözeltisi (Acid Red 27, Orange G ve Disperse Red 92) ve 2. suni atık boya çözeltisinin (Acid Black 1 ile Acid Blue 62) bozunmaları için ışık şiddeti parametresinin etkisi incelendiğinde, ışık şiddetinin artması ve ultrases enerjisinin kullanılması ile bozunmanın arttığı gözlemlenmiştir.
- Acid Red 27 boyar maddesi, 1. suni atık boya çözeltisi (Acid Red 27, Orange G ve Disperse Red 92) ve 2. suni atık boya çözeltisinin (Acid Black 1 ile Acid Blue 62) bozunmaları için ultrases enerjisi amplitüt hızının etkisi incelendiğinde, ultrases enerjisinin amplitüt hızının yani ses şiddetinin artması ile bozunmanın arttığı gözlemlenmiştir.
- 1. suni atık çözeltisi için yapılan çalışmalardan sıcaklık parametresi incelenirken 323 K'de 60. dakika sonunda olduğu gibi bazı çalışma şartlarında çözeltinin tamamen renksizleştiği görülmüştür. Buradan yola çıkarak yapılan literatür derlemeleriyle kullanılan boyar maddelerin bozunma reaksiyonlarına ulaşılmıştır.



- AR 27 boyar maddesi için 30 ppm başlangıç boya konsantrasyonu ve 313 K'de yapılan denemelerde, fotokatalitik reaksiyon için 100 dakika sonunda bozunma oranının %94,1 olduğu görülmüştür. Aynı deneme sonofotokatalitik olarak gerçekleştirildiği zaman ise %95,5'lik bozunma oranına 80 dakika sonucunda ulaşılmıştır.

- Aynı şartlarda gerçekleştirilen 1. suni atık boya çözeltisi için; fotokatalitik denemede %89,3'lük bozunma oranına 80 dakikada ulaşılırken, reaksiyon sonofotokatalitik olarak yürütüldüğünde 80 dakikada %93,8'lik bir bozunma oranına ulaşılmıştır.
- Yine aynı şartlarda gerçekleştirilen 2. suni atık boya çözeltisi içinise; 80 dakikada, fotokatalitik denemede %80,7 bozunma oranı, sonofotokatalitik denemede ise %87,4'lük bir bozunma oranı elde edilmiştir.
- AR 27 boyar maddesi için 40 ppm başlangıç boya konsantrasyonunda yapılan denemelerde, fotokatalitik reaksiyon için 60 dakika sonunda bozunma oranının %35,7 olduğu, aynı deneme sonofotokatalitik olarak gerçekleştirildiği zaman ise aynı sürede %47,7'lik bozunma oranına ulaşıldığı saptanmıştır.
- Aynı şartlarda gerçekleştirilen 2. suni atık boya çözeltisi için; fotokatalitik denemede 60 dakikada %32,9'luk bozunma oranına ulaşılırken, reaksiyon sonofotokatalitik olarak yürütüldüğünde aynı sürede bu oran %48,2'lik bir bozunma oranına ulaşılmıştır.
- 1. suni atık boya çözeltisi için 60 dakikada 35 ppm konsantrasyonunda %54,6'lık bozunma oranına ulaşılırken, reaksiyon sonofotokatalitik olarak yürütüldüğünde aynı sürede bu oran %57,9'luk bir bozunma oranına ulaşılmıştır.
- AR 27 boyar maddesi için 30 ppm başlangıç boya konsantrasyonunda 132 W/m²'lik ışık şiddetinde yapılan denemelerde, fotokatalitik reaksiyon için 40 dakika sonunda %65,23'lük bozunma oranına ulaşılmaktadır. Aynı deneme sonofotokatalitik olarak gerçekleştirildiği zaman ise aynı sürede %70,3'lük bozunma oranına ulaşılmıştır.

- 1. suni atık boya çözeltisi için 132 W/m^2 'lik ışık şiddetinde yapılan denemelerde fotokatalitik reaksiyon için %39,9'luk bozunma oranına 15 dakikada ulaşılırken, aynı şartlarda sonofotokatalitik denemede %39'luk bozunma oranına 10 dakikada ulaşılmaktadır.
- 2. suni atık boya çözeltisi için 132 W/m^2 'lik ışık şiddetinde yapılan denemelerde fotokatalitik denemede 60 dakikada %65,7'lik bozunma oranına ulaşılırken, reaksiyon sonofotokatalitik olarak yürütüldüğünde bu oran %65,6'lık bir bozunma oranına 40 dakikada ulaşılmıştır.
- AR 27 boyar maddesi için 30 ppm başlangıç boya konsantrasyonunda 120 dakika sonunda %30'luk amplitüt şiddetinde bozunma oranı %76,6 iken, %40'lık amplitüt şiddetinde bozunma oranı %81,6'ya ulaşmıştır.
- 1. suni atık boya çözeltisi için 30 ppm başlangıç boya konsantrasyonunda 120 dakika sonunda %30'luk amplitüt şiddetinde bozunma oranı %68,6 iken, %40'lık amplitüt şiddetinde bozunma oranı %70,2'ye ulaşmıştır.
- 2. suni atık boya çözeltisi için 30 ppm başlangıç boya konsantrasyonunda 120 dakika sonunda %30'luk amplitüt şiddetinde bozunma oranı %65,1 iken, %40'lık amplitüt şiddetinde bozunma oranı %66,8'e ulaşmıştır.
- Bütün deneme sonuçları değerlendirildiğinde ultrases enerjisinin fotokatalitik reaksiyonla boyar maddelerin bozunmasını hızlandığı görülmüştür.
- Acid Red 27 boyar maddesi, 1. suni atık boya çözeltisi (Acid Red 27, Orange G ve Disperse Red 92) ve 2. suni atık boya çözeltisinin (Acid Black 1 ile Acid Blue 62) kullanıldığı durumlarda, bütün parametreler (başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık, ışık şiddeti ve amplitüt hızı) için fotokatalitik ve sonofotokatalitik

denemeler kullanılarak $\ln(C_{D0}/C_D)$ ile zaman (t) arasında çizilen grafiklerde lineer değişimin görülmesi belirlenen modelin doğru olduğunu ve Acid Red 27 boyar maddesi, 1. suni atık boya çözeltisi (Acid Red 27, Orange G ve Disperse Red 92) ve 2. suni atık boya çözeltisinin (Acid Black 1 ile Acid Blue 62) bozunma reaksiyonunun yalancı 1. mertebe kinetiğe uyduğunu göstermiştir.

- Acid Red 27 boyar maddesi, 1. suni atık boya çözeltisi (Acid Red 27, Orange G ve Disperse Red 92) ve 2. suni atık boya çözeltisinin (Acid Black 1 ile Acid Blue 62) fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemeleri için değişik ışık şiddetlerine (44, 88,132 W/m²) karşı, bu denemeler için elde edilen k_p değerleri grafik edildiğinde lineer eğrinin elde edilmesi modelin doğruluğunu göstermektedir.
- Acid Red 27 boyar maddesi, 1. suni atık boya çözeltisi (Acid Red 27, Orange G ve Disperse Red 92) ve 2. suni atık boya çözeltisi (Acid Black 1 ile Acid Blue 62) için 20, 30, 35 ve 40 ppm başlangıç boya konsantrasyonlarında fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemeler için elde edilen k_p değerleri kullanılıp, konsantrasyona (C_{B0}) karşı $1/k_p$ değerleri grafik edildiğinde;
- Acid Red 27 boyası için; k_1 sabitleri 0,318 ve 0,374 mg/L.dk olarak, adsorpsiyon denge sabitleri ise (K_B), 4,39 ve 4,37 L/mg olarak hesaplanmış ve yaklaşık olarak aynı bulunmuştur.
- 1. suni atık boya çözeltisi (Acid Red 27, Orange G ve Disperse Red 92) için, k_1 sabitleri 0,44 ve 0,45 mg/L.dk olarak, adsorpsiyon denge sabitleri ise (K_B), 0,155 ve 0,157 L/mg olarak hesaplanmış ve yaklaşık olarak aynı bulunmuştur.
- 2. suni atık boya çözeltisi (Acid Black 1 ile Acid Blue 62) için k_1 sabitleri 0,245 ve 0,384 mg/L.dk olarak, adsorpsiyon denge sabitleri ise (K_B), 0,133 ve 0,134 L/mg olarak hesaplanmış ve yaklaşık olarak aynı bulunmuştur.

- Bu değerlerden de görüldüğü gibi ultrases enerjisi boya yapısında bir değişikliğe sebep olmadığından adsorpsiyon denge sabiti aynı kalmıştır. Deneysel verilerle, grafiklerin uyum göstermesi belirlenen kinetik modelin doğru olduğunu göstermektedir.

- Acid Red 27 boyar maddesi, 1. suni atık boya çözeltisi (Acid Red 27, Orange G ve Disperse Red 92) ve 2. suni atık boya çözeltisinin (Acid Black 1 ile Acid Blue 62) kullanıldığı denemeler için; değişik, ultrases enerjileri, ışık şiddetleri, başlangıç boya konsantrasyonları ve sıcaklık değerleri kullanılıp non-lineer regresyon analizi yapılarak,

$$k_p = A_0 (1 + bW_U)^c \cdot \exp(-E / RT) \cdot I_a \left(\frac{K_B}{1 + K_B (C_B)_0} \right) \text{ eşitliğindeki } A_0, b \text{ ve } c \text{ katsayı}$$

değerleri Acid Red 27 boyar maddesi, 1. suni atık boya çözeltisi (Acid Red 27, Orange G ve Disperse Red 92) ve 2. suni atık boya çözeltisinin (Acid Black 1 ile Acid Blue 62) için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Buna göre;

- Acid Red 27 boyası için;
 $A_0 = 3,28 \cdot 10^7$, $b = 0,0471$ ve $c = 0,151$ olarak bulunmuştur.
- 1. suni atık boya çözeltisi (Acid Red 27, Orange G ve Disperse Red 92) için,
 $A_0 = 3,19 \cdot 10^7$, $b = 0,0291$, $c = 0,153$ olarak bulunmuştur.
- 2. suni atık boya çözeltisi (Acid Black 1 ile Acid Blue 62) için
 $A_0 = 8,64 \cdot 10^3$, $b = 0,0414$, $c = 0,44$ olarak bulunmuştur.
- Acid Red 27 boyarmaddesinin kullanıldığı fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemeler için aktivasyon enerjisi sırasıyla (E_a), 66,3 kJ/mol ve 66,2 kJ/mol olarak yaklaşık aynı değerde hesaplanmıştır.

- 1. suni atık boya çözeltisinin (Acid Red 27, Orange G ve Disperse Red 92) kullanıldığı fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemeler için aktivasyon enerjisi sırasıyla (E_a), 65,4 kJ/mol ve 65,6 kJ/mol değerlerinde yaklaşık aynı olarak hesaplanmıştır.
- 2. suni atık boya çözeltisinin (Acid Black 1 ile Acid Blue 62) kullanıldığı fotokatalitik ve sonofotokatalitik denemeler için aktivasyon enerjisi sırasıyla (E_a), 45,9 kJ/mol ve 46,0 kJ/mol değerlerinde yaklaşık aynı olarak hesaplanmıştır.
- Acid Red 27 boyar maddesi, 1. suni atık boya çözeltisi (Acid Red 27, Orange G ve Disperse Red 92) ve 2. suni atık boya çözeltisinin (Acid Black 1 ile Acid Blue 62) kullanıldığı denemelerden elde edilen aktivasyon enerjisi sonuçlarından görülüyor ki ultrases enerjisinin kullanılması reaksiyonun aktivasyon enerjisini değiştirmemektedir.
- Yapılan çalışmalar sonucunda yukarıda hesaplanan değerler de göz önüne alınarak Acid red 27 mono azo boyarmaddesinin, 1. suni atık boya çözeltisinin (Acid Red 27, Orange G ve Disperse Red 92) ve 2. suni atık boya çözeltisinin (Acid Black 1 ile Acid Blue 62), sonofotokatalitik bozunma kinetiği için, ultrases enerjisinin etkisini de içeren aşağıda verilen genel eşitlikler elde edilmiştir.

$$\left(\frac{-dC_{AR27}}{dt} \right) = 3,28 \cdot 10^7 (1 + 0,0471W_U)^{0,151} \cdot \exp(-7965/T) \cdot I_a \left(\frac{4,38}{1 + 4,38(C_D)_0} \right) \quad (5.6)$$

$$\left(\frac{-dC_{S.A1}}{dt} \right) = 3,19 \cdot 10^7 (1 + 0,0291W_U)^{0,153} \cdot \exp(-7880/T) \cdot I_a \left(\frac{0,156}{1 + 0,156(C_B)_0} \right) \quad (5.7)$$

$$\left(\frac{-dC_{S.A2}}{dt} \right) = 8,64 \cdot 10^3 (1 + 0,041W_U)^{0,44} \cdot \exp(-5532/T) \cdot I_a \left(\frac{0,134}{1 + 0,134(C_B)_0} \right) \quad (5.8)$$

- Her üç çalışmada da ultrases enerjisi reaksiyonun aktivasyon enerjisini değiştirmemiş, yalnızca frekans faktörünü artırmıştır. Bu durum, kinetik denklem içerisinde gösterilmiştir.
- Teorik olarak hesaplanan hız sabitleri (k_p) ile deneysel hesaplanan hız sabitleri (k_p) grafik edildiğinde, deneysel ve teorik k_p değerlerinin çok iyi uyduğu tespit edilmiştir.
- Ultrases enerjisinin kullanılmasıyla katalizör yüzeyinin temiz kalmasının sağlandığı ve böylece katalizörün aktif yüzeylerinin işlevsel olarak fonksiyon gördüğü düşünülmektedir. Aynı zamanda ultrases enerjisi kullanılarak katalizör ile sıvı arayüzeyindeki film tabakası kalınlığının incilmesiyle, kütle transfer dirençlerinin azaldığı ve böylece bu etki sayesinde kütle transferinin hızlandığı düşünülmektedir.
- Bilindiği gibi $\text{OH}^\bullet$ radikalleri bozunma reaksiyonlarında önemli rol oynamaktadır. TiO_2 UV ışığına maruz bırakıldığında oluşan hidroksil radikalleri ($\text{OH}^\bullet$) kuvvetli oksitleyici maddeler olup, organik bileşiklere etki ederek ara ürünleri oluştururlar.
- Sonoliz ile elde edilen $\text{OH}^\bullet$ radikalleri, fotokataliz ile elde edilen $\text{OH}^\bullet$ radikallerinden daha az olması sonolizin bozunma hızını az arttırmasının sebebidir. Bu nedenle atıklardaki boyar maddelerin giderimi için, sono ve fotokataliz olayının birlikte kullanılması her zaman daha avantajlıdır.

Gelecekte bu konu ile ilgili ışın kaynağı olarak güneş enerjisinden yararlanılıp enerjiden tasarruf edilerek doğal ortamda boyar maddelerin sonofotokatalitik bozunma hızları incelenebilir. Ayrıca bu çalışmaya katkı sağlaması bakımından katalizörü daha da aktif hale getirebilmek için ultrases enerjisi kullanılarak TiO_2 'in yapısında değişiklik meydana getirilerek daha iyi verimler elde edebilmek için çalışmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Aguedach, A., Brosillon, S., Morvan, J., Lhadi, E.K., 2005. Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide, *Applied Catalysis*, 57, 55-62.
- Aguilar, M.I., Saez, J., Llorens, M., Soler, A., Ortuno, J.F., 2002. Nutrient removal and sludge production in the coagulation-flocculation process, *Water Res.*, 36, 2910-2919.
- Aguilar, M.I., Saez, J., Llorens, M., Soler, A., Ortuno, J.F., Meseguer, V., Fuentes, A., 2005. Improvement of coagulation-flocculation process using anionic polyacrylamide as coagulant aid, *Chemosphere*, 58, 47-56.
- Aksu, Z., Donmez, G., 2003. A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue reactive dye, *Chemosphere*, 50, 1075-83.
- Aksu, Z., Donmez, G., 2004. Combined effects of molasses sucrose and reactive dye on the growth and dye bioaccumulation properties of *Candida tropicalis*, *Process Biochemistry*, Baskıda.
- Aksu, Z., Tezer, S., 2005. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*, *Process Biochemistry*, 40, 1347-1361.
- Aksu, Z., 2005. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, *Process Biochemistry*, 40, 997-1026.
- Alkan, M., Demirbas, O., Celikcapa, S., Dogan, M., 2004. Sorption of acid red 57 from aqueous solution onto sepiolite, *J. Hazard. Mater.*, 116, 135-145.
- Allegre, C., Maisseu, M., Charbit, F., Moulin, P., 2004. Coagulation-flocculation-decantation of dye house effluents: concentrated effluents, *J. Hazard. Mater.*, 116, 57-64.
- Angelini, L.G., Pistelli, L., Belloni, P., Bertoli, A., Panconesi, S., 1997. Rubia tinctorum a source of natural dyes: agronomic evaluation, quantitative analysis of alazarin and industrial assays, *Industrial Crops and Products*, 6, 303-311.
- Angelini, L.G., Bertoli, A., Rolandelli, S., Pistelli, L., 2003. Agronomic potential of *Reseda luteola* L. as new crop for natural dyes in textile production, *Industrial Crops and Products*, 17, 199-207.
- Anliker, R., Moser, P., 1987. The limits of bioaccumulation of organic pigments in fish: their relation to the partition coefficient and the solubility in water and octanol, *Ecotoxicol Environ. Saf.*, 13, 43-52.
- Anliker, R., Moser, P., Poppinger, D., 1988. Bioaccumulation of dyestuffs and organic pigments in fish. Relationships to hydrophobicity and steric factors, *Chemosphere*, 17, 1631-1644.
- Arslan, I., I.A. Balcioglou., 1999. Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study, *Dyes Pigments*, 43, 95-108.
- Arslan, I., Balcioglu, I. A., Tuhkanen, T., 1999. Advanced oxidation of synthetic dye house effluent by O_3 , H_2O_2/O_3 and H_2O_2 /UV processes, *Environ. Technol.*, 20, 921-931.
- Arslan-Alaton, I., Ferry, J.L., 2002. Application of polyoxotungstates as environmental catalysts: wet air oxidation of Acid Orange II, *Dyes and Pigments*, 54, 25-36.

- Augugliaro, V., Baiocchi, C., Prevot, A.B., Garcia-Lopez, E., Loddo, V., Malato, S., Marci, G., Palmisano, L., Pazzi, M., Pramauro, E., 2002. Azo-dyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO_2 under solar irradiation, *Chemosphere*, 49, 1223-1230.
- Balanosky, E., Fernandez, J., Kiwi, J., Lopez, A., 1999. Degradation of Membrane Concentrates of the Textile Industry by Fenton Like Reactions in Iron-Free Solutions at Biocompatible pH Values ($\text{pH} \approx 7-8$), *Wat. Sci. Technol.*, 40, 417-424.
- Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D., Marchant, R., 1996. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review, *Bioresour Technol.*, 58, 217-227.
- Bauer, C., Jacques, P., Kalt, A., 2001. Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO_2 , *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 140, 87-92.
- Beltran de Heredia, J., Torregrosa J., Dominguez J.R., Peres, J.A., 2001. Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by UV radiation and by TiO_2 /UV radiation: comparison and modelling of reaction Kinetic, *J. Hazard Mater B*, 83, 255-264.
- Bechtold, T., Turcanu, A., Ganglberger, E., Geissler, S., 2003. Natural dyes in modern textile dyehouses - how to combine experiences of two centuries to meet the demands of the future?, *Journal of Cleaner Production*, 11, 499-509.
- Bermejo, R., Acien, F.G., Ibanez, M.J., Fernandez, J.M., Molina, E., Alvarez-Pez, J.M., 2003. Preparative purification of B-phycoerythrin from the microalga *Porphyridium cruentum* by expanded-bed adsorption chromatography, *J. Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci.*, 790, 317-25.
- Bouzaida, I., Ferronato, C., Chovelon, J.M., Rammah, M.E., Herrmann, J.M., 2004. Heterogeneous photocatalytic degradation of the anthraquinonic dye, Acid Blue 25 (AB25): a kinetic approach, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 168, 23-30.
- Bustard, M., McMullan, G., McHale, A.P., 1998. Biosorption of textile dyes by biomass derived from *Kluyveromyces marxianus* IMB3, *Bioprocess Eng.*, 19, 427-430.
- Byun, T.K. ve Kwak, H. Y., 2005. Degradation of metylene blue under multibubble sonoluminescence condition, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 175, 45-50.
- Carneiro, P.A., Osugi, M.E., Fugivara, C.S., Boralle, N., Furlan, M., Zanoni, M.V.B., 2004. Evaluation of different electrochemical methods on the oxidation and degradation of Reactive Blue 4 in aqueous solution, *Chemosphere*, Baskıda.
- Cerón-Rivera, M., Davila-Jimenez, M.M., Elizalde-Gonzalez, M.P., 2004. Degradation of the textile dyes Basic yellow 28 and Reactive black 5 using diamond and metal alloys electrodes, *Chemosphere*, 55, 1-10.
- Chan, Y.C., Chen J.N., M.C. L.U., 2001. Intermediate Inhibition in the Heterogeneous UV-catalysis using TiO_2 Suspensions, *Chemosphere*, 45, 29-35.
- Chivukula, M., Renganathan, V., 1995. Phenolic Azo Dye Oxidation by Laccase from *Pyricularia oryzae*, *Applied and Environmental Microbiology*, 61, 4374-4377.
- Chu, W., 2001. Dye removal from textile dye wastewater using recycled alum sludge, *Water Res.*, 35, 3147-3152.
- Chung, K.T., Cerniglia, C.E., 1992. Mutagenicity of azo dyes: structure-activity relationships, *Mutat. Res.*, 277, 201-220.

- Ciardelli, G., Corsi, L., Marcucci, M., 2000. Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry, *Resources, Conservation and Recycling*, 31, 189-197.
- Clark, R.J.H., Cooksey, C.J., Daniels, M.A.M., Withnall, R., 1993. Indigo, woad, and Tyrian Purple: important vat dyes from antiquity to the present, *Endeavour*, 17, 191-199.
- Correia, V.M., Stephenson, T., Judd, S.J., 1994. Characterisation of textile wastewaters- a review, *Environmental Technology*, 15, 917-929.
- Crossley, C., 2002. How the Dye Industry is Benefiting from Membrane Technology, *Filtration & Separation*, 39, 36-38.
- Crum, L.A., Mason, T.J., Reisse, J.L., Suslick, K.S., 1999. *Sonochemistry and Sonoluminescence*, Kluwer Academic, Dordrecht, 363.
- Da Silva, C.G., Faria, J.L., 2003. Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 155, 133-143.
- Daneshvar, N., Rabbani, M., Modirshahla, N., Behnajady, M.A., 2004. Kinetic modeling of photocatalytic degradation of Acid red 27 in UV/TiO₂ process, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 168, 39-45.
- Daneshvar, N., Sorkhabi, H.A., Kasiri, M.B., 2004. Decolorization of dye solution containing Acid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections, *J. Hazard. Mater.*, 112, 55-62.
- De Las Marías, P.M., 1976. *Química y física de las fibras textiles*. Editorial Alhambra SA, Madrid.
- De Moraes S.G., Freire, R.S., Duran, N., 2000. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes, *Chemosphere*, 40, 369-373.
- Delée, W., O'Neill, C., Hawkes, F.R., Pinheiro, H.M., 1998. Anaerobic treatment of textile effluents: a review, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 73, 323-335.
- Delval, F., Crini, G., Morin, N., Vebrel, J., Bertini, S., Torri, G., 2002. The sorption of several types of dye on crosslinked polysaccharides derivatives, *Dyes and Pigments*, 53, 79-92.
- Donmez, G., 2002. Bioaccumulation of the reactive textile dyes by *Candida tropicalis* growing in molasses medium, *Enzyme and Microbial Technology*, 30, 363-366.
- Elliott, J., 1996. Membrane filtration techniques in dyestuff recovery. In: Reife A and Freeman HS, eds. *Environmental Chemistry of Dyes and Pigments*, New York: John Wiley & Sons, Inc. 215-237.
- Faria, P.C., Orfao, J.J., Pereira, M.F., 2004. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries, *Water Res.*, 38, 2043-52.
- Feng, W., Nansheng, D., Yuegang Z., 1999. Discoloration of dye solutions induced by solar photolysis of ferrioxalate in aqueous solutions, *Chemosphere*, 39, 2079-2085.
- Fernandes, A., Morão, A., Magrinho, M., Lopes, A., Gonçalves, I., 2004. Electrochemical degradation of C. I. Acid Orange 7, *Dyes and Pigments*, 61, 287-296.
- Forgacs, E., Cserhati, T., Oros, G., 2004. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, *Environ. Int.*, 30, 953-71.

- Foussereau, J., Herve-Bazin, B., Meynadier, J., Reuter, G., Cavelier, C., 1982. Allergic contact dermatitis to plastic table cloth and phenyl indole, *Contact Dermatitis*, 8, 73.
- Fu, Y., Viraraghavan, T., 2001. Fungal decolorization of dye wastewaters: a review, *Bioresour. Technol.*, 79, 251-62.
- Fu, Y., Viraraghavan, T., 2002. Dye biosorption sites in *Aspergillus niger*, *Bioresour. Technol.*, 82, 139-145.
- Gogate, P.R., Pandit, A.B., 2004a. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions, *Advances in Environmental Research*, 8, 501-551.
- Gogate, P.R., Pandit, A.B., 2004b. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods, *Advances in Environmental Research*, 8, 553-597.
- Golob, V., Ojstršek, A., 2005. Removal of vat and disperse dyes from residual pad liquors, *Dyes and Pigments*, 64, 57-61.
- Gonçalves, M.S.T., Oliveira-Campos, A.M.F., Pinto, E.M.M.S., Plasência PMS, Queiroz, M.J.R.P., 1999. Photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO_2 , *Chemosphere*, 39, 781-786.
- Gong, R., Ding, Y., Li, M., Yang, C., Liu, H., Sun, Y., 2005. Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solutions, *Dyes and Pigments*, 64, 187-192.
- Grzechulska J., Morawski A.W., 2002. Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide, *Appl. Catal. B: Environ.*, 36, 45-51.
- Guaratini, C.C.I., Zanoni, M.V.B., 2000. Corantes Têxteis, *Química Nova*, 23, 71-78.
- Gupta, G.S., Prasad, G., Singh, V.N., 1990. Removal of chrome dye from aqueous solutions by mixed adsorbents: Fly ash and coal, *Water Res.*, 24, 45-50.
- Gürses, A., Yalcin, M., Dogar, C., 2002. Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables, *Waste Manag.*, 22, 491-499.
- Hao, O.J., Kim, H., Chiang, P-C., 2000. Decolorization of wastewater, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 30, 449-505.
- Hatch, K.L., Maibach, H.I., 1995. Textile dye dermatitis, *J. Am. Acad. Dermatol.* 32, 631-639.
- Heimbuch, J.A., Wilhelmi, A.R., 1985. Wet air oxidation - a treatment means for aqueous hazardous waste streams, *J. Hazard. Mater.*, 12, 187-200.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1998. Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chemical Engineering Journal*, 70, 115-124.
- Ho, Y.S., McKay, G., 2003. Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents, *Process Biochemistry*, 38, 1047-1061.
- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., Bahnemann, D.W., 1995. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.*, 95, 69-96.
- Horst, C., Chen, Y.S., Kunz, U., Hoffmann, U., 1996. Design, modeling, performance of a novel sonochemical reactor for heterogeneous reactions, *Chemical Engineering Science*, 51, 1837-1846.
- Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard C., Hermann J.M., 2001. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, *Appl. Catal. B: Environ.* 31, 145-157.

- Hu, C., Yu, J.C., Hao, Z., Wong, P.K., 2003. Photocatalytic degradation of triazine-containing azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions, *Appl. Catal. B: Environ.*, 42, 47-55.
- Ingamells, W., 1993. *Colour for textiles A user's handbook*. Society of Dyers and Colourist, West Yorkshire.
- Ishigami, Y., Suzuki, S., 1997. Development of biochemicals - functionalization of biosurfactants and natural dyes, *Progress in Organic Coatings*, 31, 51-61.
- İngeç, T., Tekin, T., 2004. Effect of ultrasound on the production reaction kinetic of sodium thiosulfate, *Chem. Eng. Technol.*, 27, 150-153.
- Janos, P., Buchtova, H., Ryznarova, M., 2003. Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash, *Water Res.*, 37, 4938-4944.
- Jeworski, M., Heinzle, E., 2000. Combined chemical-biological treatment of wastewater containing refractory pollutants, *Biotechnol. Annu. Rev.*, 6, 163-196.
- Kamel, M.M., El-Shishtawy, R.M., Yusef, B.M., Mashaly, H., 2005. Ultrasonic assisted dyeing III. Dyeing of wool with lac as natural dye, *Dyes and Pigments*, 65, 103-110.
- Kang, S.F., Liao, C.H., Po S.T., 2000. Decolorization of textile wastewater by photo-fenton oxidation technology, *Chemosphere*, 41, 1287-1294.
- Kang, S.F., Liao, C.H., Chen, M.C., 2002. Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process, *Chemosphere*, 46, 923-928.
- Karcher, S., Kornmüller, A., Jekel, M., 1999. Removal of Reactive Dyes by Sorption/Complexation with Cucurbituril, *Water Science and Technology*, 40, 425-433.
- Kaur, S., Singh, V., 2007. Visible light induced sonophotocatalytic degradation of Reactive Red dye 198 using dye sensitized TiO₂, *Ultrasonic Sonochemistry*, 14 (5), 531-537.
- Kim, T-H., Park, C., Kim, S., 2004a. Water recycling from desalination and purification process of reactive dye manufacturing industry by combined membrane filtration, *Journal of Cleaner Production*.
- Kim. T-K., Yoon, S-H., Son, Y-A., 2004b. Effect of reactive anionic agent on dyeing cellulosic fibers with a Berberine colorant, *Dyes and Pigments*, 60, 121-127.
- Kimura, T., Sakamoto, T., Leveque, J.M., Sohmiya, H., Fujita, M., Ikeda, S., Ando, T., 1996. Standardization of Ultrasonic Power for Sonochemical Reaction, *Ultrasonics Sonochemistry*, 3, 157-162.
- Knackmuss, H.J., 1996. Basic knowledge and perspectives of bioelimination of xenobiotic compounds, *Journal of Biotechnology*, 51, 287-295.
- Kobya, M., Can, O.T., Bayramoglu, M., 2003. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes, *J. Hazard. Mater.*, 100, 163-78.
- Konstantinou, K., Albanis, T.A., 2003. Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways, *Appl. Catal. B: Environ.*, 42, 319-335.
- Konstantinou, I.K., Albanis, T.A., 2004. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in Aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review, *Applied Catalysis*, 49, 1-14.

- Koyuncu, I., Kural, E., Topacik, D., 2001. Pilot scale nanofiltration membrane separation for waste management in textile industry, *Water Sci. Technol.*, 43, 233-240.
- Koyuncu, I., Topacik, D., Wiesner, M.R., 2004. Factors influencing flux decline during nanofiltration of solutions containing dyes and salts, *Water Res.*, 38, 432-440.
- Kunz, A., Peralta-Zamora, P., De Moraes, S.G., Duran, N., 2002. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis, *Química Nova*, 25, 78-82.
- Kuo, W.S., Ho, P.H., 2001. Solar photocatalytic decolorization of methylene blue in water, *Chemosphere*, 45, 77-83.
- Kuo, W.G., 1992. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent, *Wat. Res.*, 26, 881-886.
- Lachheb, H., Puzenat, E., Houas, A., Ksibi, M., Elaoui, E., Guillard, G., Hermann, J.M., 2002. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania, *Appl. Catal. B: Environ.*, 39, 75-90.
- Law, R.J., 1995. 3,3'-dichlorobenzidine: a candidate for inclusion in marine monitoring programmes, *Chemosphere*, 30, 1791-1797.
- Lin, J.K., Wu, Y.H., 1973. Studies on the mechanism of methemoglobin formation induced by aminoazo compounds, *Biochem. Pharmacol.*, 22, 1883-1891.
- Lin, S.H., Liu, W.Y., 1994. Continuous Treatment of Textile Water by Ozonation and Coagulation, *J. Environ. Eng.*, 120, 437-446.
- Linsebigler, A.L., Guangquan, L., Yates, J.T., 1995. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chem. Rev.*, 95, 735-758.
- Liu, G., Wu, T., Zhao, J., Hidaka, H., 1999. Photoassisted Degradation of Dye Pollutants. 8. Irreversible Degradation of Alizarin Red under Visible Light Radiation in Air-Equilibrated Aqueous TiO₂ Dispersions, *Serpone., Environ. Sci. Technol.*, 33, 2081-2087.
- Madaeni, S.S., 1999. The application of membrane technology for water disinfection, *Water Research*, 33, 301-308.
- Mahdavi Talarposhti, A., Donnelly, T., Anderson, G.K., 2001. Colour removal from a simulated dye wastewater using a two-phase anaerobic packed bed reactor, *Water Res.* 35, 425-432.
- Malik, P.K., 2003. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid-dyes: a case study of Acid Yellow 36, *Dyes and Pigments*, 56, 239-249.
- Malik, P.K., 2004. Dye removal from wastewaters using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics, *J. Hazard. Mater.* 113, 81-88.
- Marcucci, M., Nosenzo, G., Capannelli, G., Ciabatti, I., Corrieri, D., Ciardelli, G., 2001. Treatment and reuse of textile effluents based on new ultrafiltration and other membrane Technologies, *Desalination*, 138, 75-82.
- Mason, T.J., 1998. *Advences in Sonochemistry*, Jai Pr., Inc.
- Matsui, M., 1996. Ozonation. In: Reife A and Freeman HS, eds. *Environmental Chemistry of Dyes and Pigments*, New York: John Wiley & Sons, Inc. 43-60.
- Maurino, M.V., Minero, C., Pelizzetti, E., Piccinini, P., Serpone, N., Hidaka, H., 1997. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 109, 171-176.

- McMullan, G., Meehan, C., Conneely, A., Kirby, N., Robinson, T., Nigam, P., Banat, I.M., Marchant, R., Smyth, W.F., 2001. Microbial decolourisation and degradation of textile dyes Appl Microbiol. Biotechnol., 56, 81-87.
- Meehan, C., Banat, I.M., McMullan, G., Nigam, P., Smyth, F., Marchant, R., 2000. Decolorization of Remazol Black-B using a thermotolerant yeast, *Kluyveromyces marxianus* IMB3, Environ. Int., 26, 75-79.
- Meshko, V., Markovska, L., Mincheva, M., Rodrigues, A.E, 2001. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite, Wat. Res., 35, 3357-3366.
- Mittal, A.K., Gupta, S.K., 1996. Biosorption of cationic dyes by dead macro fungus *fomitopsis carnea*: batch studies, Water Science and Technology, 34, 81-87.
- Motamedi, M., 1975. Dewatering of ferric chloride coagulation sludge, Water Res., 9, 861-864.
- Nawar, S.S., Doma, H.S., 1989. Removal of dyes from effluents using low-cost agricultural by-products, The Science of the Total Environment, 79, 271-279.
- Neppolian, B., Choi, H.C., Sakthivel, S., Arabindoo, B., Murugesan, V., 2002. Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4, Chemosphere, 46, 1173-1181.
- Nigam, P., Armour, G., Banat, I.M., Singh, D., Marchant, R., 2000. Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues, Bioresour. Technol., 72, 219-226.
- Øllgaard, H., Frost, L., Galster, J., Hansen, O.C., 1998. Survey of azo-colorants in Denmark: Consumption, use, health and environmental aspects, Denmark: Ministry of Environment and Energy.
- O'Neill, C., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L., Lourenco, N.D., Pinheiro, H.M., Delée, W., 1999. Colour in textile effluents - sources, measurement, discharge consents and simulation: a review, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 74, 1009-1018.
- Özbelge, T.A., Ozbelge, O.H., Baskaya, S.Z., 2002. Removal of phenolic compounds from rubber-textile wastewaters by physico-chemical methods, Chemical Engineering and Processing, 41, 719-730.
- Pagga, U., Brown D., 1986. The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, Chemosphere, 15, 479-491.
- Pagga, U., Taeger K., 1994. Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge, Wat. Res., 28, 1051-1057.
- Papić, S., Koprivanac, N., Bozic, A.L., Metes, A., 2004. Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al(III) coagulation/carbon adsorption process, Dyes and Pigments, 62, 291-298.
- Parida, S.K., Mishra, B.K., 1996. Adsorption of styryl pyridinium dyes on silica gel, Journal of Colloid and Interface Science, 182, 473-477.
- Patil, S.S., Shinde W.M., 1988. Biodegradation Studies of Aniline and Nitrobenzene in Aniline Plant WasteWater by Gas Chromatography, Environ. Sci. Technol., 22, 1160-1165.
- Paul, R., Solans, C., Erra P. 2004. Study of a natural dye solubilisation in o/w microemulsions and its dyeing behaviour, Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, Baskida.

- Pearce, C.I., Lloyd, J.R., Guthrie, J.T., 2003. The removal of color from textile wastewater using whole bacterial cells: a review *Dyes and Pigments*, 58, 179-196.
- Pera-Titus, M., García-Molina, V., Banos, M.A., Giménez, J., Esplugas, S., 2004. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 47, 219-256.
- Peralta-Zamora, P., Kunz, A., Gomes de Moraes, S., Pelegrini, R., de Campos Moleiro, P., Reyes, J., Duran, N., 1999. Degradation of reactive dyes I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes, *Chemosphere*, 38, 835-852.
- Pereira, M.F.R., Soares, S.F., Órfão, J.J.M., Figueiredo, J.L., 2003. Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups, *Carbon*, 41, 811-821.
- Peres, J.A., Beltran, de Heredia, J., Dominguez, J.R., 2004. Integrated Fenton's reagent-coagulation/flocculation process for the treatment of cork processing wastewaters, *J. Hazard. Mater.*, 107, 115-121.
- Pizzolato, T.M., Carissimi, E., Machado, E.L., Schneider, I.A.H., 2002. Colour removal with NaClO of dye wastewater from an agate-processing plant in Rio Grande do Sul, Brazil, *Int. J. Miner Process*, 65, 203-211.
- Qu, P., Zhao, J., Shen, T., Hidaka, H., 1998. TiO₂-assisted photodegradation of dyes: A study of two competitive primary processes in the degradation of RB in an aqueous TiO₂ colloidal solution, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 129, 257-268.
- Ràfols, C., Barceló, D., 1997. Determination of mono- and disulphonated azo dyes by liquid chromatography-atmospheric pressure ionization mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 777, 177-192.
- Ramakrishna, K.R., Viraraghavan, T., 1997. Dye removal using low cost adsorbents, *Water Science and Technology*, 36, 189-196.
- Reeves, P., Ohlhausen, R., Sloan, D., Pamplin, K., Scoggins, T., 1992. Photocatalytic destruction of organic dyes in aqueous TiO₂ suspensions using concentrated simulated and natural solar energy, *Solar Energy*, 48, 413-420.
- Reife, A., Freeman, H.S., 1996. Carbon adsorption of dyes and selected intermediates. In: Reife A and Freeman HS, eds, *Environmental Chemistry of Dyes and Pigments*, New York: John Wiley & Sons, Inc. 3-31.
- Riauka, A., Mazoniene, E., Klimaviciute, R., Zemaitaitis, A., Ramalho, P.A., 2004. Textile wastewater decolorisation by adsorption and biochemical methods. In: D32 WCA, ed. Póvoa de Varzim.
- Rieger, P.G., Meier, H.M., Gerle, M., Vogt, U., Groth, T., Knackmuss, H.J., 2002. Xenobiotics in the environment: present and future strategies to obviate the problem of biological persistence, *J. Biotechnol.*, 94, 101-23.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresour. Technol.*, 77, 247-55.
- Robinson, T., Chandran, B., Nigam, P., 2002. Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncob and barley husk, *Environ. Int.*, 28, 29-33.
- Rocha Gomes, J., 2001. *Estrutura e propriedades dos corantes*, Braga.

- Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, M.V., Arabindoo, B., Palanichamy, M., Murugesan, V., 2003. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 77, 65-82.
- Saquib, M., Muneer, M., 2003. TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions, *Dyes Pigments*, 56, 37-49.
- Semerjian, L., Ayoub, G.M., 2003. High-pH-magnesium coagulation-flocculation in wastewater treatment, *Advances in Environmental Research*, 7, 389-403.
- Shawabkeh, R.A., Tutunji, M.F., 2003. Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay, *Appl. Clay Sci.*, 24, 111-120.
- Shen, Z., Wang, W., Jia, J., Ye, J., Feng, X., Peng, A., 2001. Degradation of dye solution by an activated carbon fiber electrode electrolysis system, *J. Hazard. Mater.*, 84, 107-16.
- Singh, R., Jain, A., Panwar, S., Gupta, D., Khare, S.K., 2005. Antimicrobial activity of some natural dyes, *Dyes and Pigments*, Baskıda.
- Slokar, Y.M., Le, Marechal, A.M., 1998. Methods of decoloration of textile wastewaters, *Dyes Pigments*, 37, 335-356.
- So, C.M., Cheng, M.Y., Yu, J.C., Wong, P.K., 2002. Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation, *Chemosphere*, 46, 905-912.
- Sójka-Ledakowicz, J., Koprowski, T., Machnowski, W., Knudsen, H.H., 1998. Membrane filtration of textile dyehouse wastewater for technological water reuse, *Desalination*, 119, 1-10.
- Stolz, A., 2001. Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 56, 69-80.
- Stylidi, M., Kondarides, D.I., Verykios, X.E., 2003. Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions, *Appl. Catal. B: Environ.*, 40, 271-286.
- Sun, Q., Yang, L., 2003. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle, *Water Res.*, 37, 1535-1544.
- Tai-Lee, H., 1996. Removal of reactive dyes from aqueous solution by different bacterial genera, *Water Science and Technology*, 34, 89-95.
- Tanaka, K., Padermpole, K., Hisanaga, T., 2000. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes, *Wat. Res.*, 34, 327-333.
- Tang, W.Z., An, H., 1995. UV/TiO₂ photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions, *Chemosphere*, 31, 4157-4170.
- Tatarko, M., Bumpus, J.A., 1998. Biodegradation of congo red by *Phanerochaete chrysosporium*, *Water Res.*, 32, 1713-1717.
- Tchobanoglous, G., Burton, F.L., 1991. *Wastewater Engineering Treatment Disposal Reuse*, McGraw-Hill.
- Tekin, T., Tekin, D., Bayramoglu, M., 2001. Effect of ultrasound on the dissolution kinetics of phosphate rock in HNO₃, *Ultrasonics Sonochemistry*, 8, 373-377.
- Terzian, R., Serpone, N., 1995. Heterogeneous Photocatalyzed Oxidation of in Oxygenated Aqueous Media., *J. Photochem. Photobiol. A.*, 89, 163-175.
- Tezcanli, G., Ince, H.N., 2003. Degradation and Toxicity Reduction of Textile Dyestuff by Ultrasound, *Ultrasonic Sonochemistry*, 10, 235-240.

- Tsatsaroni, E., Liakopoulou-Kyriakides, M., 1995. Effect of enzymatic treatment on the dyeing of cotton and wool fibres with natural dyes, *Dyes and Pigments*, 29, 203-209.
- Ueno, Y., Yoshio, H., Ohyanagi, M., Ikeda, K., Sekine, Y., 1986. Synthesis of silica gels containing imidazole groups and their binding affinity for methyl orange in water, *Polymer*, 27, 627-630.
- Ulusoy, B., Çatalkaya, E., Şengül, F., 2003. Photodegradation of Reactive Black 5, Direct Red 28 and Direct Yellow 12 using UV, UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/Fe²⁺: a comparative study, *J. of Hazardous materials*, 114, 159-166.
- Vajnhandl, S., Le Marechal, A.M., 2005. Ultrasound in textile dyeing and the decolouration/mineralization of textile dyes, *Dyes and Pigments*, 65, 89-101.
- Van Der Zee F.P., 2002. Anaerobic azo dye reduction, Wageningen University.
- Vandevivere, P.C., Bianchi, R., Verstraete, W., 1998. Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet-Processing Industry: Review of Emerging Technologies, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 72, 289-302.
- Vlyssides, A.G., Loizidou, M., Karlis, P.K., Zorpas, A.A., Papaioannou, D., 1999. Electrochemical oxidation of a textile dye wastewater using Pt/Ti electrode, *J. Hazard. Mater.*, 70, 41-52.
- Walker, G.M., Weatherley, L.R., 2000. Biodegradation and biosorption of acid anthraquinone dye, *Environ. Pollut.*, 108, 219-223.
- Wang, J., Jiang, Y., Zhang, Z., Zhang, X., Ma, T., Zhang, G., Zhao, G., Zhan, P., Li, Y., 2007. Investigation on the sonocatalytic degradation of acid red B in the presence of nanometer TiO₂ catalysts and comparison of catalytic activities of anatase and rutile TiO₂ powders, *Ultrason. Sonochem.*, 14 (5), 545-551.
- Waranusantigul, P., Pokethitiyook, P., Kruatrachue, M., Upatham, E.S., 2003. Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*), *Environ. Pollut.*, 125, 385-392.
- Wibulswas, R., 2004. Batch and fixed bed sorption of methylene blue on precursor and QACs modified montmorillonite, *Separation and Purification Technology*, 39, 3-12.
- Wilcock, A.E., Brewster, M., Peck, G., 1996. Use of electrochemical technology to remove color and other contaminants from textile mill effluents. In: Reife A and Freeman HS, eds. *Environmental chemistry of dyes and pigments*, New York: John Wiley & Sons. 61-74.
- Woolard, C.D., Strong, J., Erasmus, C.R., 2002. Evaluation of the use of modified coal ash as potential sorbent for organic waste streams, *Appl. Geochemistry*, 17, 1159-1164.
- Wu, Z., Joo, H., Ahn, I-S., Haam, S., Kim, J-H., Lee, K., 2004. Organic dye adsorption on mesoporous hybrid gels, *Chemical Engineering Journal*, 102, 277-282.
- Zanoni, M.V.B., Carneiro, P.A., 2001. O descarte dos corantes têxteis, *Ciência Hoje*, 61-64.
- Zhang, F., Zhao, J., Shen, T., Hidaka, H., Pelizzetti, E., Serpone N., 1998. TiO₂-assisted photodegradation of dye pollutants II. Adsorption and degradation kinetics of eosin in TiO₂ dispersions under visible light irradiation, *Appl. Catal. B: Environ.*, 15, 147-156.

- Zhang, S.J., Yang, M., Yang, Q.X., Zhang, Y., Xin, B.P., Pan, F., 2003. Biosorption of reactive dyes by the mycelium pellets of a new isolate of *Penicillium oxalicum*, *Biotechnol. Lett.*, 25, 1479-1482.
- Zhao, T. Wu, K. Wu, K. Oikawa, H. Hidaka, N., 1998. Serpone, Photoassisted Degradation of Dye Pollutants. 3. Degradation of the Cationic Dye Rhodamine B in Aqueous Anionic Surfactant/TiO₂ Dispersions under Visible Light Irradiation: Evidence for the Need of Substrate Adsorption on TiO₂ Particles, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 2394-2400.
- Zollinger, H., 1991. *Color Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, VCH, Weinheim.

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Erzurum’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Erzurum’da tamamladı. 1996 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nden 2000 yılında Fakülte ve Bölüm Birinciliği dereceleriyle mezun oldu. 2000 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans, 2002 yılında ise doktora öğrenimine başladı.

Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nde Aralık 2001 yılından itibaren Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü kadrosuyla Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.