

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**



**TEKSTİL ENDÜSTRİSİ BOYAR MADDELERİNİN SULU
ÇÖZELTİLERİNDEN FENTON YÖNTEMİ İLE RENK
GİDERİMİ**

Yüksek Lisans Tezi

Azime Aydan KUVANCI

Danışman

Doç. Dr. Nevzat BEYAZIT

SAMSUN
2021

TEZ KABUL VE ONAYI

Azime Aydan KUVANCI tarafından, **Doç. Dr. Nevzat BEYAZIT** danışmanlığında hazırlanan “**Tekstil Endüstrisi Boyar Maddelerinin Sulu Çözeltilerinden Fenton Yöntemi İle Renk Giderimi**” başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından 24.08.2021 tarihinde yapılan sınav sonucunda **oy birliği / oy çokluğu** ile başarılı bulunarak Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

	Unvanı Adı Soyadı Üniversitesi Ana Bilim/Ana Sanat Dalı	İmza	Sonuç
Başkan	Prof. Dr. Gamze TURAN Ondokuz Mayıs Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
Üye (Danışman)	Doç. Dr. Nevzat BEYAZIT Ondokuz Mayıs Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
Üye	Doç. Dr. Fulya AYDIN TEMEL Giresun Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen ve yukarıda adları yazılı jüri üyeleri tarafından uygun görülmüştür.

ONAY

... / ... /2021

Prof. Dr. Ali BOLAT

Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

Hazırladığım Dönem Projesi tezinin bütün aşamalarında bilimsel etiğe ve akademik kurallara riayet ettiğimi, çalışmada doğrudan veya dolaylı olarak kullandığım her alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin Kaynaklar'da gösterilenlerden oluştuğunu, her unsurun enstitü yazım kılavuzuna uygun yazıldığını ve TÜBİTAK Araştırma ve Yayın Etiği Kurulu Yönetmeliği'nin 3. bölüm 9. maddesinde belirtilen durumlara aykırı davranılmadığını taahhüt ve beyan ederim.

İmza

... / ... / 2021

Azime Aydan KUVANCI

TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI

Tez Başlığı: Tekstil Endüstrisi Boyar Maddelerinin Sulu Çözeltilerinden Fenton Yöntemi İle Renk Giderimi

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışması için şahsım tarafından tarihinde intihal tespit programından alınmış olan özgünlük raporu sonucunda;

Benzerlik oranı : % Bir öge seçin.

Tek kaynak oranı : % Bir öge seçin. çıkmıştır.

İmza

... / ... / 2021

Doç. Dr. Nevzat BEYAZIT

ÖZET

TEKSTİL ENDÜSTRİSİ BOYAR MADDELERİNİN SULU ÇÖZELTİLERİNDEN FENTON YÖNTEMİ İLE RENK GİDERİMİ

Azime Aydan KUVANCI

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Yüksek Lisans, Eylül/2021

Danışman: Doç. Dr. Nevzat BEYAZIT

Bu çalışmada, Direct Yellow 86, Direct Blue 71 ve Direct Red 243 boyar maddelerin sulu çözeltilerinden Fenton prosesi ile renk giderim verimleri incelenmiştir. Boyar maddeler tekstil endüstrisinde kumaşa renk vermek için sıkça kullanılmakta olup atık sudan boyar maddelerin giderimi oldukça zor bir işlemdir. H_2O_2 ile birlikte Fe^{+2} kullanımıyla uygulanan Fenton prosesinin inhibe edici özelliği nedeniyle atık sularda renk giderimi için uygun bir proses olduğu önerilmektedir. Yapılan çalışmalarda Fenton prosesini etkileyecek faktörler olarak pH, H_2O_2 ve Fe^{+2} konsantrasyonu etkileri araştırılmıştır. İlk olarak 2-4.5 pH parametrelerinde, daha sonra 5 mM-125 mM H_2O_2 konsantrasyonlarında ve son olarak 0.25 mM-3 Mm Fe^{+2} konsantrasyonlarında deneyler yapılmıştır. Her bir boyar madde için yapılan 45 dakikalık deneylerde maksimum giderim verimleri elde edilmiştir. Optimum koşullar altında hazırlanan 50 mg/L'lik boyar madde çözeltilerinde %100 giderim verimi elde edilmiştir. Sonuç olarak, Fenton prosesin boyar madde içeren atık sulardan renk gideriminde alternatif bir arıtım yöntemi olabileceği düşünülmektedir.

2021. 56 Sayfa

Anahtar Sözcükler: Boyar madde, Fenton, renk giderimi, Direct Yellow 86
Direct Blue 71, Direct Red 243

ABSTRACT

TEXTILE INDUSTRY DYE REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY FENTON METHOD

Azime Aydan KUVANCI

Ondokuz Mayıs University

Institute of Graduate Studies

Department of Environmental Engineering

Master, September/2021

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Nevzat BEYAZIT

In this study, the color removal efficiencies of Direct Yellow 86, Direct Blue 71 and Direct Red 243 dyes from aqueous solutions by Fenton process were investigated. Dyestuffs are frequently used in the textile industry to color the fabric, and removal of dyestuffs from wastewater is a very difficult process. Fenton process, which is applied with the use of Fe^{2+} together with H_2O_2 , is suggested to be a suitable process for color removal in wastewater due to its inhibitory property. In the studies, the effects of pH, H_2O_2 and Fe^{2+} concentration as factors that will affect the Fenton process were investigated. Experiments were carried out first at pH parameters of 2-4.5, then at 5 mM-125 mM H_2O_2 concentrations and finally at 0.25 mM-3 Mm Fe^{2+} concentrations. Maximum removal efficiencies were obtained in the 45-minute experiments for each dyestuff. Under optimum conditions, 100% color removal was obtained in 50 mg/L dyestuff solutions. As a result, it is thought that the Fenton process can be an alternative treatment method for color removal from wastewater containing dyestuffs.

2021. 56 pages.

Keywords: Dyestuff, fenton, decolorization, Direct Yellow 86
Direct Blue 71, Direct Red 24

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve çalışmalarım boyunca tecrübe ve bilgi birikimini sonuna kadar paylaşan, tüm samimiyetiyle yardımlarını, sabrını ve hoşgörüsünü esirgemeyen değerli danışman hocam Doç. Dr. Nevzat Beyazıt'a teşekkürü borç bilir, saygılarımı sunarım. Ayrıca bilgi birikimi ve önerileriyle yardımcı olan Dr. Kasım Atmaca'ya teşekkür ederim.

Hayatım boyunca benden maddi, manevi hiçbir şey esirgemeyen, benim her zaman en iyi yollarda yürümem için çabalayan çok sevgili annem Derya Kuvancı, babam Beytullah Kuvancı ve kardeşim Berk Batuhan Kuvancı'ya saygı ve sevgilerimi sunar, yüksek lisans eğitimim boyunca dualarını esirgemeyen Yeşeren ve Şerife Aktepe'ye, çalışmalarım boyunca bana evini açan biricik arkadaşım Gamze Kutas'a ve son olarak laboratuvar arkadaşlarım Sümeyye Doğruca ve Kübra Gönültaş'a teşekkürü borç bilirim.

Eylül, 2021, SAMSUN

Azime Aydan KUVANCI

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iii
ABSTACT.....	iv
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Tekstil Endüstrisi.....	3
2.2. Tekstil Endüstrisinde Boyar Maddeler.....	3
2.3. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	3
2.3.1. Suda Çözünen Boyar Maddeler	4
2.3.2. Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler	5
2.3.3. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler	5
2.3.4. Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler	6
2.4. Boyar Madde Giderim Yöntemleri.....	11
2.4.1. Fiziksel Yöntemler.....	11
2.4.2. Kimyasal Yöntemler	12
2.4.3. Biyolojik Yöntemler	13
2.5. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP).....	13
2.5.1. Fenton Oksidasyonu	16
2.6. Renk Analiz Metotları	18
3. MATERYAL VE METOT.....	20
3.1. Materyal.....	20
3.1.1. Deneylerde Kullanılan Boyar Maddelerin Özellikleri.....	22
3.1.2. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar.....	22
3.1.3. Kullanılan Cihazlar	22
3.2. Yöntem	22
3.2.1. Deney Düzenegi.....	22
3.3. Analizler	23
3.3.1. Renk Analizi	24
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	26
4.1. pH Etkisi.....	26
4.2. Hidrojen Peroksit Konsantrasyonu Etkisi	30
4.3. Fe ⁺² Etkisi.....	33

4.4. Maliyet Analizi.....	39
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	40
KAYNAKLAR	42
ÖZ GEÇMİŞ.....	47



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2. 1. Tekstil endüstrisi iş akım şeması.....	4
Şekil 2. 2. Vat boyar maddelerin reaksiyonu.....	7
Şekil 3. 1. Direct Yellow 86 boyar maddesinin açık formülü	20
Şekil 3. 2. Direct Blue 71 boyar maddesini açık formülü	21
Şekil 3. 3. Direct Red 243 boyar maddesinin açık formülü	21
Şekil 3. 4. Deneylerde kullanılan boyar madde çözeltileri.....	21
Şekil 3. 5. Deney düzeneği	23
Şekil 3. 6. Direct Yellow 86 boyar maddesi için farklı konsantrasyonlarda dalga boyu	24
Şekil 3. 7. Direct Red 243 boyar maddesi için farklı konsantrasyonlarda dalga boyu	25
Şekil 3. 8. Direct Blue 71 boyar maddesi için farklı konsantrasyonlarda dalga boyu	25
Şekil 4. 1. pH'ın renk giderim verimine etkisi	28
Şekil 4. 2. pH'ın renk giderim verimine etkisi	29
Şekil 4. 3. pH'ın renk giderim verimine etkisi	29
Şekil 4. 4. H ₂ O ₂ 'nin renk giderim verimine etkisi.....	32
Şekil 4. 5. H ₂ O ₂ 'nin renk giderim verimine etkisi.....	32
Şekil 4. 6. H ₂ O ₂ 'nin renk giderim verimine etkisi.....	33
Şekil 4. 7. Fe ⁺² 'nin renk giderim verimine etkisi	36
Şekil 4. 8. Fe ⁺² 'nin renk giderim verimine etkisi	36
Şekil 4. 9. Fe ⁺² 'nin renk giderim verimine etkisi	37

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2. 1. Boya gideriminde kullanılan bazı düşük maliyetli malzemeler	11
Çizelge 2. 2. Yaygın olarak kullanılan oksidantların standart redüksiyon potansiyelleri	14
Çizelge 2. 3. İleri oksidasyon proseslerinin geleneksel sınıflandırılması	16
Çizelge 3. 1. Direct Yellow 86, Direct Blue 71, Direct Red 243 özellikleri	20
Çizelge 3. 2. Deneylerde kullanılan kimyasallara ait özellikler	22
Çizelge 3. 3. Deneylerde kullanılan cihazlara ait özellikler	22
Çizelge 4. 1. Direct Yellow 86 boyar madde çözeltisinde pH'ın renk giderim verimine etkisi	26
Çizelge 4. 2. Direct Red 243 boyar madde çözeltisinde pH'ın renk giderim verimine etkisi	27
Çizelge 4. 3. Direct Blue 71 boyar madde çözeltisinde pH'ın renk giderim verimine etkisi	27
Çizelge 4. 4. Direct Yellow 86 boyar madde çözeltisinde H ₂ O ₂ 'nin renk giderim verimine etkisi	30
Çizelge 4. 5. Direct Red 243 boyar madde çözeltisinde H ₂ O ₂ 'nin renk giderim verimine etkisi	31
Çizelge 4. 6. Direct Blue 71 boyar madde çözeltisinde H ₂ O ₂ 'nin renk giderim verimine etkisi	31
Çizelge 4. 7. Direct Yellow 86 boyar madde çözeltisinde Fe ⁺² 'nin renk giderim verimine etkisi	334
Çizelge 4. 8. Direct Red 243 boyar madde çözeltisinde Fe ⁺² 'nin renk giderim verimine etkisi	35
Çizelge 4. 9. Direct Blue 71 boyar madde çözeltisinde Fe ⁺² 'nin renk giderim verimine etkisi	35
Çizelge 4. 10. Boyar maddelere ait literatür karşılaştırması	38
Çizelge 4. 11. H ₂ O ₂ maliyet tablosu	39
Çizelge 4. 12. Fe ⁺² maliyet tablosu	39

1. GİRİŞ

Son yıllarda, endüstrileşmenin artması ve gelişmesi ile birlikte oluşan atık sular çevresel açıdan tehdit oluşturmaktadır. Oluşan atık suların uygun arıtım metotları kullanılarak arıtılması ve çevreye zararsız hale getirilmesi büyük önem taşımaktadır.

Gelişmekte olan ülkelerde en önemli endüstrilerden biri tekstil endüstrisidir. Tekstil endüstrisi proseslerinde büyük miktarda su ve kimyasal kullanılmaktadır. Bu nedenle oluşan atık sular çeşitli yapılarda kirleticiler içermektedir. Tekstil endüstrisi kaynaklı atık suların arıtılmadan alıcı ortamlara deşarj edilmesi foto sentetik aktiviteyi ve estetik görünümü etkilemekte, suyu evsel ve sulama amaçlı kullanmaya elverişsiz hale getirmektedir. Boyar maddeler, tekstil endüstrisinde sıkça kullanılmakta ve atık suda yoğun olarak bulunabilmektedir. Bu boyar maddelerin, biyolojik olarak parçalanmamaları, toksik, potansiyel kanserojen ve mutajenik yapıları nedeniyle ekolojik ortamlar üzerinde olumsuz etkiler yaratabilmektedir.

Dünya çapında 100000'nin üzerinde ticari boya türü bulunmakta olup, her yıl 10^9 kg'ın üzerinde boyar madde üretilmektedir (Dos Santos vd., 2007). Boya ile kirlenmiş atık suların arıtımı için genellikle fizikokimyasal işlemler kullanılmakta olup bu arıtım yöntemlerinin yüksek maliyet ve çamur gibi dezavantajları bulunmaktadır. Yeterli giderim yapılmaması durumunda boyar maddeler alıcı ortamlarda kalıcı olabilirler. Ayrıca oluşan atık sularda bulunan kirleticiler kolay bozunmadığından fizikokimyasal metotlar ile arıtım yeterli gelmeyebilir. Örneğin koagülasyon işlemi, suda çözünmeyen boyaların giderimi sağlanabilirken, çözünebilir boyaların gideriminde yetersiz kalabilmektedir. Bu nedenle, atık suların fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtımına alternatif olarak ileri oksidasyon proseslerinin (İOP) kullanımı, kirletici maddelerin toksik olmayan son ürünlere dönüşmesinde önem arz etmektedir.

İleri oksidasyon prosesleri; uygun konsantrasyon, oda sıcaklığı ve normal basınçta hidroksil radikali ($\text{OH}\cdot$) oluşumuna dayanan atık su arıtma yöntemleridir (Babuponnusami, 2013). Hidroksil radikali ($\text{OH}\cdot$), organik kirletici maddeleri hızla karbondioksit ve suya okside eder, kirleticileri etkili bir şekilde bozabilir (Kuo, W. S., 2012). Fe^{+2} iyonlarının katalitik etkisiyle hidrojen peroksit bozunarak hidroksil radikallerini oluşturur. Bu proses Fenton prosesi olarak tanımlanmıştır.

Bu alışmada, Direct Yellow 86, Direct Blue 71 ve Direct Red 243 boyar maddelerin sentetik çözeltilerinden Fenton proses ile renk giderimi amaçlanmıştır. Bu proses için pH, hidrojen peroksit (H_2O_2) ve demir konsantrasyonlarının (Fe^{+2}) farklı reaksiyon sürelerindeki optimum giderim verimleri tespit edilerek, belirlenen parametrelerin verimler üzerine etkileri değerlendirilmiştir.



2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Tekstil Endüstrisi

İnsanın en temel ihtiyaçlarından biri olan giyim, sanayileşmenin gelişmesiyle tekstil sektörünü oluşturmuştur. Bu sektör dünyada ve Türkiye’de önemli rol oynamaktadır. Ülkemizde pamuğun yüksek miktarda yetiştirilmesi, coğrafi konum ve düşük maliyet tekstil endüstrisinin gelişimini hızlandırmaktadır. Türkiye, 2015 yılı dünya tekstil ihracatından aldığı % 3.5’lik pay ile ülke bazlı sıralamada 7’nci olup tekstil sektörü en fazla dış ticaret fazlası veren sektördür (Uyanık, 2019). İstanbul, Kahramanmaraş, Adıyaman, Bursa illerinde iplik üretimi, Denizli’de ev tekstili, Çorlu ve Çerkezköy’de terbiye, Adana’da pamuk dokuma, İstanbul’da konfeksiyon işlemleri yoğun olarak yapılmaktadır (Uyanık, 2019).

Tekstil ürünlerinin üretimi uzun ve kompleks bir işleyişesahiptir. Elyaf hasadı ya da üretimi sonrasında nihai ürün çeşidine bağlı olarak terbiye işlemleri uygulanır. Proses temellerini terbiye işlemleri oluşturmaktadır. Ham madde olarak kullanılan lifler doğal ve yapay olabilir. Doğal kaynaklı lifler; hayvansal kaynaklı, bitkisel kaynaklı, mineral kaynaklı, doğal polimer lifler olarak dörde ayrılabilir. Yapay kaynaklı lifler, sentetik polimer lifler olup inorganik ve organik polimerler olarak ikiye ayrılabilirler. Tekstil endüstrisine ait iş akım şeması Şekil 2.1.’de verilmiştir.

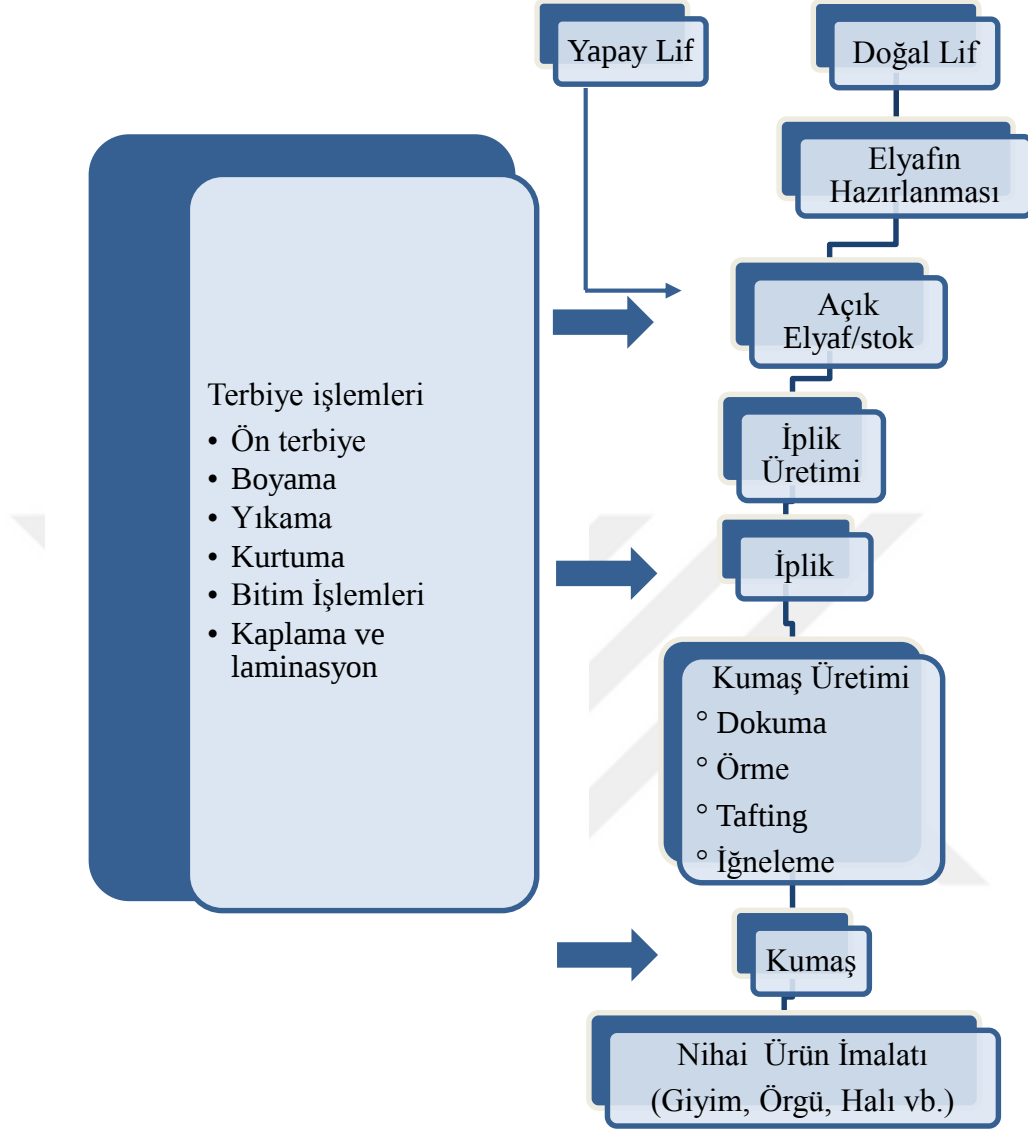
2.2. Tekstil Endüstrisinde Boyar Maddeler

Boyama, boya banyosunda ve durulama aşamasında büyük miktarlarda su gerektiren elyaflara renk katma işlemidir. Boyama işlemine bağlı olarak, elyaf üzerindeki boya adsorpsiyonunu iyileştirmek için metaller, tuzlar, yüzey aktif maddeler, organik işlem yardımcıları, sülfür ve formaldehit gibi birçok kimyasal eklenebilir (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2016).

2.3. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyalar çoğu organik bileşiğin aksine 400-700 nm aralığındaki görünür spektrumda ışığı emdiklerinden renge sahiptirler. Boya, kromofor adı verilen boyanın renginden sorumlu atomlardan ve oksokrom adı verilen kromoforların rengini oluşturan, yoğunlaştıran, elektron çeken/veren ikamelerden oluşur. En önemli kromoforlar, azo (-N=N-), karbonil (-C=O), metin (-CH=), nitro (-NO₂) ve kinoid gruplarıdır. En önemli oksokromlar, amin (-NH₃), karboksil (-COOH), sülfonat (-SO₃H) ve hidroksil (-OH) dir (Dos Santos, 2006). Oksokromlar, reaktif, asit, direkt, bazik, sabit, dispers, pigment, tekne, anyonik ve kök, kükürt, çözücü ve dispers boya

sınıflarına ait olabilir (Welham, 2000). Boyar maddeler suda çözünebilen, suda çözünmeyen, kimyasal yapılarına ve boyar özelliklerine göre dörde ayrılabilir.



Şekil 2. 1. Tekstil endüstrisi iş akım şeması (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2016)

2.3.1. Suda Çözünen Boyar Maddeler

Bu boyar madde grubu içerisinde en az bir adet tuz oluşturabilen grup taşır. Sentez için kullanılan başlangıç maddeleri suda çözündürücü içermiyorsa, sonradan eklenerek çözünürlük sağlanabilir. Suda çözünen boyar maddeler, içeriğinde bulunan tuz çeşidine göre üç sınıfta incelenebilir. Bunlar; suda çözünen anyonik boyar maddeler, suda çözünen katyonik boyar maddeler ve zwitter iyon karakterli boyar maddelerdir (Erkurt, 2008).

2.3.2. Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler

Özellikle tekstil sektöründe sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyar maddeleri bu grupta yer almakta olup beş ana başlık altında incelenebilir.

Organik Çözücüde Çözünen Boyar Maddeler: Bu grupta yer alan boyar maddeler her türden organik çözücüde çözünebilir. Solvent olarak da adlandırılırlar ve genellikle petrol ürünlerinin renklendirilmesine yardımcı olurlar.

Geçici Çözünürlüğü Olan Boyar Maddeler: Çeşitli indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları ile elyafa uygulanırlar ve suda çözünmez hale getirilirler.

Pigmentler: Pigmentler için gerekli çözünmezlik, molekül içindeki çözündürücü gruplardan kaçınarak veya çözünmeyen organik yapı oluşturarak sağlanabilir. Karboksilik ve özellikle sülfonik asit fonksiyonel grupları, çözünmez metal tuzlarının oluşumuna katkıda bulunur; çözündürücü gruplar olmadan metal kompleks bileşiklerinin oluşumu ve son olarak uygun ikame, ana yapının çözünürlüğünü azaltabilir.

Substratta Çözünen Boyar Maddeler: Sentetik elyaf üzerine boya moleküllerinin homojen olarak yayılmasıyla oluşur.

Polikondenzasyon Boyar Maddeler: Polikondenzasyon monomerlerin en az iki reaktif gruba sahip olduğu ve molekül ağırlığı küçük bileşiğin açığa çıktığı reaksiyonlar olup polyester, poliamid vb. elyafların üretildiği polimerlerin eldesinde kullanılır.

Elyafta Oluşturulan Boyar Maddeler: Elyaf içerisinde birtakım kimyasal reaksiyonlar ile oluşturulan boyar maddelerdir.

2.3.3. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler

Tekstil boyaları kimyasal yapılarına göre genellikle aşağıda verilen şekilde sınıflandırılmaktadır.

- Azo boyar maddeler
- Antrakinin boyar maddeler
- Ftalosiyenin boyar maddeler
- Nitro ve nitrozo boyar maddeler
- Trifenilmetan boyar maddeler
- İndigo boyar maddeler

Azo Boyar Maddeler: Dünyada üretilen boyaların %70'inin azo boyalardan oluştuğu tahmin edilmekte ve ağırlıklı olarak tekstil, gıda, kağıt, baskı, deri ve kozmetik endüstrilerinde kullanılmaktadır. Azo boyalar genellikle sarı, turuncu ve kırmızı boyalar için kullanılır ve pamuk, yün, ipek gibi liflerde OH-, NH- veya SH-grupları ile kovalent bağlar oluştururlar. Yapısal olarak çeşitlilikleri bulunmakta olup en önemli özellikleri azo (N=N) bağlantısının varlığıdır. Bu bağ mono azo boyalarda bir, di azo boyalarda iki, triazo boyalarda üç adettir.

Antrakinin Boyar Maddeler: Antrakinin boyalar, görünür renk spektrumundaki tüm renklere hakim olmakla birlikte azo boyalardan sonra tekstil endüstrisinde ikinci en önemli boyası konumunda bulunmaktadır. Genellikle mor, mavi ve yeşil renkler için kullanılabilirler. Doğal boyar maddeler olarak anılmaktadırlar ve metaller ile kompleks yapı oluşturabilme özellikleri bulunmaktadır.

Ftalosiyanin Boyar Maddeler: Ftalosiyanin halkasının farklı metal iyonlarıyla kompleksleşmesi ile meydana gelirler.

Nitro ve Nitrozo Boyar Maddeler: Ticari olarak çok önemli bir boya sınıfı olmadığı düşünülen nitro boyalar, en basit boya yapılarının bazılarını temsil etmektedir. Tipik olarak, en az bir nitro grubu ve bir verici grubu içeren iki veya daha fazla aromatik halkadan, genellikle benzen veya naftalenden oluşurlar.

Trifenilmetan Boyar Maddeler: Kolay yükseltgenebilen trifenilmetanlar, yapılarında bulunan fenil halkalarına göre farklı renkler alabilirler. Bu boyar maddelerin çoğu iyonik yapıya sahiptir ve suda çözünebilirler.

İndigo Boyar Maddeler: Hindistan'da yetişen indigo bitkisinden elde edilen mavi renkte boyar maddeler olup yapısında iki indoksil molekülü bulunmaktadır. Bitkiye ait yaprakların fermentasyonu sonucu hidrolizlenen, indikandan oluşan indoksil hava oksijeni tarafından indigoya yükseltgenir. Bu oluşan bileşik elyaf türlerini doğrudan boyayabilir.

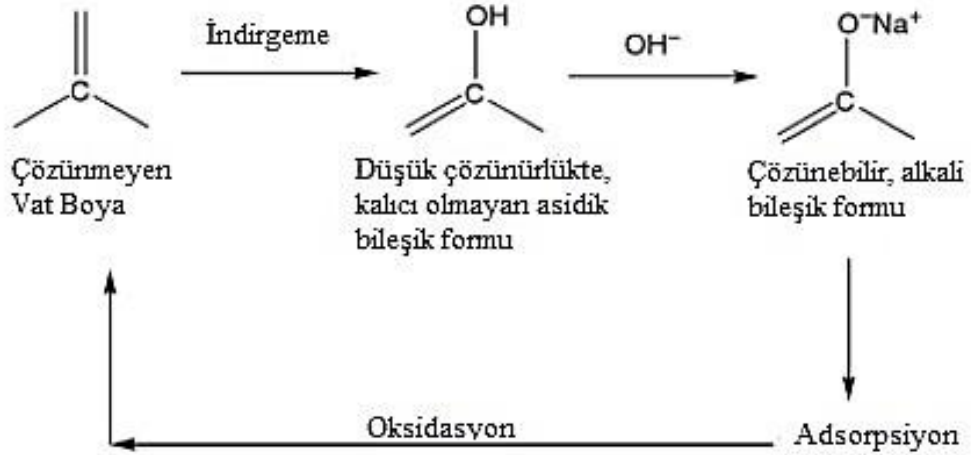
2.3.4. Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler

Boyacılar ve Renk Uzmanları Derneği tarafından 1971-1996 yılları arasında yayımlanan Renk İndeksi ve Ekleri referans alınır. Geleneksel adlara ek olarak, her boyaya, endüstriyel uygulama yöntemine ve rengine göre benzersiz bir numara ve bir ad verilir. Örneğin, bazik veya katyonik bir boya olan Metilen Mavisi CI 52015, Basic Blue 9'dur. Sirius Red 4B (CI 28160), direkt pamuk boyaları grubundan olduğu için Direct Red 81 olarak adlandırılır (Kiernan, 2009). Bu adlandırma sisteminin temelini

oluşturan gruplar;

- Direkt boyar maddeler
- Vat boyar maddeler
- Sülfür boyar maddeler
- Azoik boyar maddeler
- Asit boyar maddeler
- Dispers boyar maddeler
- Mordan boyar maddeler
- Bazik (katyonik) boyar maddeler
- Reaktif boyar maddeler

Vat Boyar Maddeler: Bu boyalar esasen suda çözünmezler ve en az iki karbonil grubu (C=O) içerirler. Bu da boyaların alkali koşullar altında indirgeme yoluyla suda çözünür bir bileşiğe dönüştürülmesini sağlar (Clark, 2011).

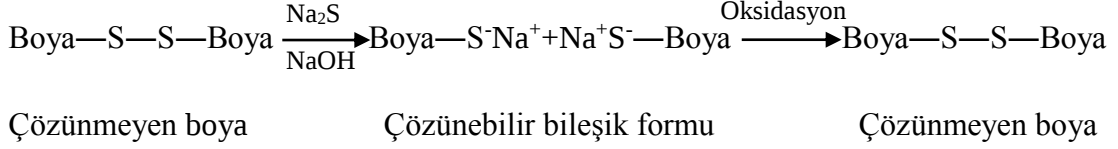


Şekil 2. 2. Vat boyar maddelerin reaksiyonu

En önemli doğal vat boyası, indigo bitkisi indigoferanın çeşitli türlerinde glikoziti olarak bulunan İndigo veya İndigotin'dir. Vat boyalar, çok yüksek ışık ve ıslak dayanıklılık özelliklerinin gerekli olduğu yerlerde kullanılır. Halojenli indigo türevleri, indigoid ve tioindigoid, antrakinondur (Clark, 2011).

Sülfür Boyar Maddeler: Sülfür boyaları, genellikle koyu tonları boyamak için kullanılır ve iyi ıslaklık dayanıklılığı ve orta ila iyi ışık dayanıklılığı sunar. Bu boyalar yapı olarak çok karmaşıktır ve ana kısmı bilinmemektedir. Cachou de Laval (Sülfür Brown 1) olarak pazarlanan ilk ticari sülfür boyasıdır. 1873'te Croissant ve Bretonnière tarafından organik atıkların sodyum sülfür veya polisülfid ile

ısıtılmasıyla hazırlanmıştır. Renk İndeksine göre sülfür boyaları dört gruba ayrılabilir: Suda çözünemeyen, suda çözünebilir, suda yüksek çözünürlüğe sahip ve kondense sülfür boyaları (Clark, 2011). Sülfür boyalara ait boyama reaksiyonu aşağıda verilmiştir.



Azoik Boyar Maddeler: Azoik boyar maddeler, bir diazonyum bileşiği ile bir birleştirme bileşeninin etkileşiminin, tekstil elyafında yerinde üretilen suda çözünmeyen azo bileşikleridir. Azoik boyar maddeler, özellikle turuncu, kırmızı, kırmızı renkler, bazı lacivert, siyah tonları ile parlak tonlar için kullanılır. Bu renklendiricilerle üretilen renk tonu, kullanılan diazo ve bağlama bileşenlerinin özel kombinasyonu ile belirlenir (Clark, 2011).

İlk azoik boyar madde, 1880’de Thomas ve Robert Holiday of Read tarafından keşfedildi. Pamuk, alkali bir 2-naftol çözeltisi ile emprenye edildi ve diazotize 2-naftilamin ile birleştirildi. Birleştirme bileşenleri temel olarak 2,3-hidroksinaftoik asidin arilamidlerine dayanır ve diazotize amin ile kombinasyonlarını açıklamak için azoik adı verilmiştir. Bağlama bileşenlerinin önemli bir özelliği, ara kurutma olmaksızın elyaf içinde geliştirilmelerini sağlayan pamuğa dayanıklı olmalarıdır (Clark, 2011).

Asit Boyar Maddeler: Asit boyar maddeler kendi içlerinde metalik olmayan ve metal kompleks boyalar olmak üzere ikiye ayrılır. Metalik olmayan boyalar; 3.0-7.0 pH aralığında naylon, yün veya ipeğe uygulanabilir. Bu boyaların yaş dayanıklılıkları orta ile iyi arasında değişmektedir ve ışık dayanıklılıkları genellikle mavi skala aralığındadır. Bu küçük moleküler kütleli boyalar, düşük pH değerlerinde uygulanır, böylece iyon-iyon elektrostatik kuvvetlerden boya lifi kalıcılığı sağlanır. Bu koşullar altında boyalar çok iyi migrasyon ve tesviye özellikleri sergiler, ancak ıslak dayanıklılıkları düşüktür. Bu boyaların suda çözünürlüğü, bir veya daha fazla sülfonat grubunun varlığından kaynaklanmaktadır. Bu boyalar, son derece geniş bir renk yelpazesi sağlayan en büyük boya sınıfını temsil eden azo kimyasal sınıfına aittir (Clark, 2011).

Metal kompleks boyalar; mordan boyalara dayanmakta olup aralarındaki fark, metal-kompleks boyaların, boya molekülüne dahil edilmiş mordan metale sahip

olması ve dolayısıyla ayrı bir modanlama aşaması gerektirmemesidir. Metal kompleksi boyalar 1:1 metal kompleksi ve 1:2 metal kompleksi olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Adlarından da anlaşılacağı gibi, metal-kompleks boya, bir boya ligandının bir veya iki molekülü ile koordineli bir metal atomu (genellikle krom) içermesinden oluşur (Clark, 2011).

Dispers Boyar Maddeler: Bu boyalar çoğunlukla suda çözünmez veya suda az çözünür. İyonik değildir ve sulu bir dispersiyondan hidrofobik liflere uygulanır. Ağırlıklı olarak polyester üzerinde kullanılırlar ancak naylon, selüloz, asetat ve akrilik liflere de uygulama yapılabilir. Ancak bu substratlar üzerindeki boyaların yaş dayanıklılıkları zayıftır. Boya substratına genellikle, boyamayı takiben indirgeme temizliği yapılır. Bu boyalar geleneksel olarak, boyanın alt tabakaya difüzyonunu kolaylaştırmak için boya banyosuna taşıyıcının eklenmesiyle kaynama sırasında polyestere uygulanır. Basınçlı boyama makinelerinin ortaya çıkmasından bu yana, bu boyalar artık 130°C civarındaki sıcaklıklarda polyestere uygulanmaktadır; indirgeme temizliği hala boyamadan sonra gerçekleştirilir (Clark, 2011).

Mordan Boyar Maddeler: Mordanlar, doğal boyaların ayrılmaz bir parçası olarak doğal boyama işlemi olarak kabul edilir. Harda, tannik asit vb. gibi maddeler doğal mordanlar olarak kabul edilir. Boyalar, renk verme eğiliminde oldukları malzeme ile doğrudan birleşmezler. Doğal boyalar kalıcıdır, kumaşa sabitlemek için bir mordant gerektirir ve rengin ışığa maruz kaldığında veya yıkandığında solmasını önler. Bu bileşikler, doğal boyaları kumaşa bağlar. Metalik mordanlar olarak alüminyum, krom, demirin metal tuzları, bakır ve kalay kullanılmaktadır. Tanenler olarak myrobalan ve sumach tekstil liflerinin boyanmasında kullanılır. Yağlı mordanlar ağırlıklı olarak maddardan hindi kırmızısı renginin boyanmasında kullanılır. Yağ mordanının ana işlevi, ana mordan olarak kullanılan şap ile bir kompleks oluşturmaktır. Sülfonik asit grubunun varlığı nedeniyle doğal yağlardan daha iyi metal bağlama kapasitesine sahip olan sülfonatlı yağlar, metal iyonlarına bağlanarak boya ile kompleks oluşturarak üstün haslık ve renk verir (Vankar, 2000).

Küpe Boyar Maddeler: En az iki oksijen atomu bulunduran boyar maddelerdir. Suda çözünmezler, direkt olarak boyamada kullanılamazlar ve karbonik boyar maddelerin en önemli sınıfıdır. Selülozik elyafın boyanmasında kullanılırlar. Bazik ortamda, indirgen madde (örneğin hidrosülfid) yardımıyla suda çözünür hale getirilir. Çözünen boya ile lifler boyanır ve liflerin içerisinde suda çözünmez hale getirilir.

Küpe boyar maddelerin renk yelpazesi geniş olmakla birlikte reaktif boyalara göre renkler daha donuktur.

Bazik (Katyonik) Boyar Maddeler: Katyonik boyalar, sulu çözeltide pozitif yüklü iyonlara ayrışabilen boyalardır. Bir tuz oluşturmak için elyaf molekülleri üzerindeki negatif grupla etkileşime girebilirler, ayrıca elyafın boyanması için elyafa sıkıca bağlanırlar. Katyonik boya bir çeşit alkali boyadır ve alkali boyaların temeli üzerinde başarıyla geliştirilmiştir. Ancak, alkali boyaların lekelenme prensibinden farklı olarak, katyonik boya, katyon iyonunun akrilon ile üçüncü monomerdeki asidik gruba bağlanması yoluyla elyafı boyar, böylece yüksek haslık sağlar, ancak kolayca düzensizliğe yol açabilir. Bu nedenle, boyama özelliklerini geliştirmek için genellikle boyama geciktirici ajan eklenir. Katyonik boya, akrilik elyafı boyamak için özel boyadır. Ek olarak, polyester ve naylonun boyama ve baskısını değiştirmek için de kullanılabilir. Esas olarak poliakrilonitril elyafların boyanmasında kullanılır. Şimdiye kadar, genel eski çeşitler hala alkali boyalar olarak adlandırılırken, yeni çeşitler katyonik boyalar olarak adlandırılmaktadır.

Reaktif Boyar Maddeler: Reaktif boyalar esas olarak pamuk ve viskon gibi selüloz liflerinin boyanmasında kullanılır, ancak aynı zamanda yün ve poliamid için zamanla daha fazla önem kazanmaktadır. Mevcut reaktif boyaların yelpazesi geniştir ve çok sayıda boyama tekniğinin kullanılmasına olanak sağlar. Selüloz liflerinin reaktif boyalarla boyanmasında aşağıdaki kimyasallar ve yardımcı maddeler kullanılır:

- Alkali (sodyum karbonat, bikarbonat ve kostik soda)
- Tuz (esas olarak sodyum klorür ve sülfat)
- Sodyum silikat, soğuk tampon-batch yöntemi
- Sürekli işlemlerde dolgu sıvısına üre eklenebilir (Chavan, 2011).

Reaktif boyalar elyafın parçaları haline gelir ve yıkamaya karşı olağanüstü renk haslığı sağlar. Elyafı kalıcı bir bağ oluşturur ve nötr koşullar altında tekrar tekrar muamele edilerek uzaklaştırılmaz (Shang, 2013).

Direkt Boyar Maddeler: Bu boyar maddeler uygulama kolaylıklar, geniş renk skalası ve nispeten düşük maliyetleri nedeniyle pamuğun boyanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. 1884'te benzydinden, doğrudan sodyum klorür içeren boya banyosunda pamuğu boyayan kırmızı bir disazo boyası hazırlamıştır. Boya, AGFA tarafından Kongo Kırmızısı (Direct Red 28) olarak adlandırıldı (Clark, 2011). Daha

önceleri pamuğu boyamak için mordanlama zorlunluyken direkt boyaların oluşturulmasıyla bu zorunluluk ortadan kalkmış oldu.

Direkt boyalar kromofor, dayanıklılık veya uygulama özellikleri gibi birçok parametreye göre sınıflandırılmaktadır. Başlıca kromoforik türleri; azo, stilben, ftalosiyanın, dioksazin, formazan, antrakinon, kinolin ve tiyazol gibi sınıflandırılabilir. Bu boyaların uygulanması kolay ve geniş bir renk skalasına sahip olmalarına rağmen, yıkama dayanıklılığı performansları orta düzeydedir; bu, selülozik substratlar üzerinde çok daha yüksek ıslaklık ve yıkama dayanıklılığı özelliklerine sahip olan reaktif boyaların bir şekilde değiştirilmesine yol açmıştır (Clark, 2011).

2.4. Boyar Madde Giderim Yöntemleri

Boyar maddelerin gideriminde fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılabilmektedir. Bazı yöntemler aşağıda sıralanmıştır.

2.4.1. Fiziksel Yöntemler

Adsorpsiyon: Adsorpsiyon, kaliteli ürün oluşumu ve kararlı yapıdaki kirleticilerin gideriminde alınan yüksek verimlerden dolayı son yıllarda oldukça fazla ilgi görmektedir. Aktif karbon, kömür, bentonit, mısır koçanı, fıstık kabuğu, talaş vb. maddeler ile adsorpsiyon işlemi renk gideriminde kullanılmaktadır. Aktif karbon ile yapılan adsorpsiyon, en çok tercih edilen giderim yöntemidir. Ancak bu yöntemle, katyonik, mordan ve asit boyar maddelerin renk giderim verimleri yüksek olurken, dispers, vat, pigment ve reaktif boyalar için aynı verim alınamamaktadır.

Ticari olarak temin edilebilen aktif karbon çok pahalıdır. Ayrıca, çözelti kullanılarak yapılan rejenerasyon, az miktarda da olsa ek atık su üretirken, refrakter tekniği ile rejenerasyon, %10-15 adsorban kaybı ve giderim kapasitesinin azalması ile sonuçlanabilir (Azhar, 2005).

Çizelge 2. 1. Boya gideriminde kullanılan bazı düşük maliyetli malzemeler (Azhar, 2005), (Yıldız, 2014).

Adsorban Madde	Boya
Ceviz kabuğu	Metilen Mavisi
Mısır koçanı, Hindistan cevizi ağacı tozu, pamuk gövdesi	Rhodamine-B, Congo Red, Metilen Blue, Metil Violet, Malachite Green
Pirinç kabuğu	Malachite Green, Safranine, Metilen Blue

Çizelge 2.1. devamı

Erik çekirdeği	Basic Red 22, Acid Blue 25
Maun tozu, pirinç kabuğu	Acid Yellow 36
Portakal kabuğu	Acid Violet 17

Membran Filtrasyon: Boyalar için yüksek giderim verimi ve işlem kolaylığına dayanarak membran filtrasyon uygun bir arıtma yöntemi olarak görülebilir. Ani kimyasal yüke, sıcaklığa ve mikrobiyal aktiviteye dirençli olması sistemin avantajlarından olup membranın tıkanması, yüksek yatırım maliyeti, giderim sonrası oluşan atığın bertaraf maliyetleri dezavantajları olarak sıralanabilir.

2002 yılında poliamid bazlı nanofiltrasyon membranı ile boyaların giderimi konusunda araştırma yapılmış ve konsantrasyon, pH, tuz ve tutma kapasiteleri üzerine etkileri incelenmiştir. Sonuçlar, zarın, anyonik ve direkt boyalar için kabul edilebilir oranda giderim sağladığını, ancak katyonik boyaların böyle bir uygulama için uygun olmadığını göstermiştir (Gholami, 2003).

İyon Değişimi: Bu yöntem yeterince yaygın kullanılsa da genellikle iyon değiştirici olarak reçine kullanılır. Katyonik ve anyonik boyar maddelerin gideriminde başarılı olsa da dispers boyalar için etkili bir yöntem değildir (Robinson, 2001). Ayrıca yönetim ve organik çözücü maliyetleri oldukça yüksektir. Joseph (2020), mikro boyutlu amonyum fosfomolibdat (APM) partikülleri kullanarak katyonik boyar maddelerin iyon değişimi ile sudan giderilmesi üzerine çalışmış ve metilen mavisi boyar maddesinde % 94.6'ya varan giderim verimliliği elde edilmiştir.

2.4.2. Kimyasal Yöntemler

Ozonlama: Renk giderimi için alternatif olarak önerilen bir yöntemdir. Ozonun oksidasyon potansiyeli 2.07 voltur ve organik ve inorganik maddeleri kolayca oksitleyebilir, ancak yüksek dozlarda ozon bile, özellikle yüzey aktif maddeler ve askıda maddeler içeren boya atıkları için organik maddeyi tamamen karbondioksit ve suya dönüştüremez. Ozonlama işlemi sırasında boyalar, kromoforların oksidatif bölünmesiyle renklerini kaybederler. Çift bağların ve diğer fonksiyonel grupların bölünmesi, molekülün absorpsiyon spektrumunu görünür bölgenin dışına kaydıracaktır. Araştırmacılar, boya konsantrasyonunun artmasıyla renk giderim hızının azaldığını gözlemlemişlerdir. Sonuçlar, ozonlamanın, boyanın yüksek moleküler bileşiklerini daha düşük moleküler organiklere dönüştürerek atık suyun biyolojik olarak parçalanabilirliğini iyileştirebileceğini göstermiştir (Sevimli, 2002).

Sodyum Hipoklorit (NaOCl): Cl^+ ile boyar maddelerin azo bağının kırılması sağlanır. Klor konsantrasyonunun artışı ile birlikte boyar madde giderimi de artar. Asit ve direkt boyalar için tatmin edici düzeyde verim elde edilse de reaktif boyalar için uzun zaman gereklidir (Kocaer, 2002).

Koagülasyon ve Flokülasyon: Bu proses, verimli ve kullanımı kolay olduğu için endüstriyel atık sulardan boya giderimi için yaygın olarak kullanılan en etkili yöntemlerden biridir. Pıhtılaşma yardımı ile kirleticilerin uzaklaştırılması umut verici bir işlemdir, ancak kimyasal maliyetler nedeniyle geleneksel pıhtılaştırıcıların kullanımı yüksek verim sağlamayabilir (Moghaddam, 2009).

2.4.3. Biyolojik Yöntemler

Biyolojik yöntemler, yani biyoremediasyon gibi yöntemler, boyayı tekstil atık sularından minimum maliyet ve optimum çalışma süresi ile uzaklaştırmak için uygulanmaktadır. Alg, bakteri, mantar ve maya gibi parçalanma ve ayrıca sentetik boya çeşitlerini emme yeteneğine sahip biyolojik materyallerin uygulamaları kullanılabilir. Biyolojik bozunma (yani biyoremediasyon) ekonomik olarak uygulanabilir, çevre dostudur ve diğer tekniklerle karşılaştırıldığında daha az miktarda çamur üretir. Sentetik boyalarda, kromoforik grubun parçalanmasıyla nispeten daha az toksik bir inorganik bileşiğe dönüşmesini sağlar ve son olarak rengin giderimine yardımcı olur. Azo boyaların katabolizması iki aşamada gerçekleşir, ilk olarak boyalar, aminleri oluşturan azo bağlarının kırılmasıyla geçirilir ve ikinci olarak aromatik aminler, aerobik ortamda küçük toksik olmayan moleküllere katabolize edilir. Boyalar içinde oluşan azo bağlarının tamamen bozunması için bakterilerin aerobik ve anaerobik koşullar altında hayatta kalma yeteneklerini kullanmak için teknikler geliştirilmektedir.

2.5. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)

İleri oksidasyon prosesleri; uygun konsantrasyon, oda sıcaklığı ve normal basınçta hidroksil radikali ($OH\bullet$) oluşumuna dayanan atık su arıtma yöntemleridir (Babuponnusami, 2013). Hidroksil radikali ($OH\bullet$), organik kirletici maddeleri hızla karbondioksit ve suya okside eder ve kirleticileri etkili bir şekilde bozabilir (Wen-Shiuh Kuo, 2012). 2.8 V redoks potansiyeline sahip hidroksil radikalleri oldukça reaktiftir dolayısıyla kısa ömürlüdür (Jing, 2012). İleri oksidasyon prosesleri reaktif faza göre homojen, heterojen veya hidroksil radikali oluşturma yöntemine göre kimyasal, elektrokimyasal, sono-kimyasal ve fotokimyasal olarak sınıflandırılabilirler. Hidroksil radikali, flordan önce gelen ikinci en güçlü oksidandır

ve bozunacak substrata bağılı olarak ozondan 10^6 - 10^{12} kat daha hızlı reaksiyona girer (Babuponnusami, 2013).

Çizelge 2. 2. Yaygın olarak kullanılan oksidantların standart redüksiyon potansiyelleri

Oksidant	Oksidasyon Potansiyeli (V)
Flor (F_2)	3.03
Hidroksil Radikali ($OH\bullet$)	2.80
Atomik Oksijen (O)	2.42
Ozon (O_3)	2.07
Hidrojen Peroksit (H_2O_2)	1.77
Potasyum Permanganat ($KMnO_4$)	1.67
Klor Dioksit (ClO_2)	1.50
Hipoklorik Asit ($HClO$)	1.49
Klor (Cl_2)	1.36
Oksijen (O_2)	1.23
Brom (Br_2)	1.09

Fenton, asidik şartlar altında Fe^{+2} iyonunun hidrojen peroksit (H_2O_2) ile reaksiyonuna dayanmaktadır. Fenton reaksiyonunun görünür ultraviyolenin geleneksel radyasyon bölgesi ile kombinasyonunun organik kirleticilerin daha iyi bozunmasını sağladığını göstermiştir. Fe^{+2} veya Fe^{+3} iyonları ile hidrojen peroksit ve UV radyasyonunun kombinasyonu, geleneksel Fenton yöntemine veya fotolize kıyasla daha fazla hidroksil radikali üretir ve dolayısıyla organik kirleticilerin bozunma hızını artırır (Babuponnusami, 2013). Bu yönteme Foto-Fenton denilmektedir.



UV genellikle su ve atık su dezenfeksiyonunda kullanılır ancak kirleticilerin giderilmesinde tek başına yeterli verime sahip değildir (Jing,2012). Ozonun UV

radyasyonu ile birlikte kullanılmasıyla atık suda hidrojen peroksit oluşur. Ayrıca ozonun UV ışınlarıyla tepkimeye girmesiyle hidroksil radikalleri meydana gelir. Peyton ve Glaze, Ozon/UV oksidasyonu sırasında H₂O₂ meydana geldiğini ve bu tepkimelerden sonra gerçekleşen reaksiyonların UV/H₂O₂ oksidasyon yöntemine benzer şekilde geliştiğinden bahsetmektedirler. Bir O₃/UV işleminde hidrojen peroksit kullanıldığında, ozonun ayrışmasını hızlanır ve OH• radikallerinin oluşumu artar (Arslan,2001).

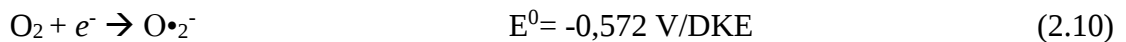


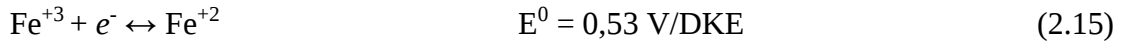
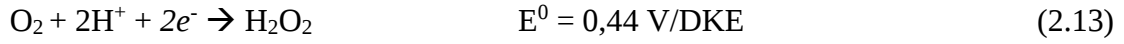
Ayrıca son yıllarda atık su arıtımında ultrason enerjisinin de kullanımına başlanmıştır. Yüksek sıcaklıklar ve basınçlarla kavitasyona dayanan sulu çözeltilerin sonolizi, oldukça reaktif hidroksil radikallerinin oluşumuna yol açar (Naddeo, 2012). Ultrason ve H₂O₂'i birleştirerek, ultrason sırasında oluşan kavitasyon kabarcıklarının gaz fazında serbest radikal oluşumunu sağlamak mümkün olabilmektedir. H₂O₂, seyreltilmiş sulu bir çözeltiliye tek başına ultrason uygulanmasıyla da üretilebilmesine rağmen, bu miktar az olabilir. Bu nedenle, parçalanacak maddenin oksidasyon sürecini hızlandırmak için ayrıca eklenmesiyle en iyi sonucun alınacağı düşünülmektedir (Golmohammadi, 2016).



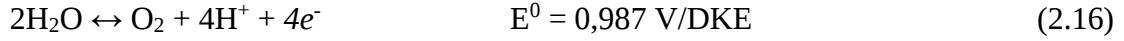
Son yıllarda araştırmacılar asidik ortamda elektrokimyasal olarak hidrojen peroksit üretebilmişlerdir. Bu yöntemle elektro Fenton adı verilmiştir. Bu yöntemde katottaki oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi önemli olup genellikle katot malzemesine bağlı olabilir. Karbon bazlı elektrot kullanımı hidrojen peroksit üretiminde yüksek verim sağlayabilir (Poyatos, 2009). Bu yöntemde hidrojen peroksit yerinde ve sürekli üretilebilir. Oksijene doyurulmuş suda Fe⁺² katotta üretilebilir.

Katot





Anot



Çizelge 2. 3. İleri oksidasyon proseslerinin geleneksel sınıflandırılması
(Babuponnusami, 2013).

Proses tipi	Yöntem
Homojen	Fenton
	Fenton benzeri
	Sono - Fenton
	Foto - Fenton
	Elektro - Fenton
	Sono - elektro - Fenton
	Foto - elektro - Fenton
	Sono - foto - Fenton
	Ozon bazlı proses
	O ₃
	O ₃ + UV
	O ₃ + H ₂ O ₂
	O ₃ + UV + H ₂ O ₂
	H ₂ O ₂ + Fe ⁺² / Fe ⁺³ / m ⁺ⁿ
Heterojen	TiO ₂ / ZnO / CdS + UV
	H ₂ O ₂ + Fe ⁰ / Fe (sıfır değerlikli demir)
	H ₂ O ₂ + sabitlenmiş sıfır değerlikli demir

2.5.1. Fenton Oksidasyonu

Fenton ile ilgili reaksiyonlar, organik veya inorganik bileşikleri oksitleyen aktif oksijen türleri oluşturmak için peroksitlerin demir iyonlarıyla reaksiyonlarını kapsar. Fenton reaksiyonu, 1894'te H. J. H. Fenton tarafından keşfedilmiştir. Fenton, tartarik asidi oksitlemek için H₂O₂'nin Fe⁺² tuzları tarafından aktive edilebileceğini belirtmiştir. Son birkaç on yılda, OH• reaksiyonlarının önemi anlaşılmış ve sulu çözeltide organik ve inorganik bileşiklerle OH• reaksiyonları için 1700'ün üzerinde

hız sabiti tablo haline getirilmiştir. Yakın geçmişte, atık sudan birçok tehlikeli organik maddenin uzaklaştırılması için atık su arıtma prosesinde Fenton reaksiyonu verimli bir şekilde kullanılmıştır (Babuponnusami, 2013).

İleri oksidasyon proseslerinden biri olan Fenton, asidik şartlar altında Fe^{+2} iyonunun H_2O_2 ile reaksiyonuna dayanmaktadır. Bu reaksiyon sonucunda hidroksil radikalleri oluşmaktadır. Hidroksil radikalleri protonları çıkararak organik maddeleri okside etmekte ve reaktif organik radikaller oluşabilmektedir. Fenton yöntemi ile arıtılmak istenilen bileşiklerin giderimi genel olarak aşağıda verilen zincir reaksiyonlar olarak gerçekleşir (Sreeja, 2016).



Fe^{+3} iyonu, H_2O_2 ile reaksiyona girerek indirgenebilir ve tekrar Fe^{+2} iyonu ve daha fazla hidroksil radikali oluşturabilir. Bu ikinci sürece Fenton benzeri reaksiyon denir. Fenton prosesinden daha yavaştır ve Fe^{+2} iyonunun rejenerasyonunu sağlar. Küresel mekanizma katalitiktir. Bunun için eklenen iyon miktarına göre peroksitin fazla bulunması gerekir (Estrada-Arriaga, 2016).

Fe^{+2} , Fe^{+3} , H_2O_2 konsantrasyonu, pH, sıcaklık, organik ve inorganik kirletici miktarları proses verimini tayin etmektedir (Gürtekin, 2008). Fenton işlemi oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında gerçekleştirilebilir. Endüstriyel tesislerde uygulama kolaylığı, basit ve esnek çalışma sağlar. Kullanılan kimyasalların temini ve uygulaması kolaydır. Ayrıca sisteme ek olarak enerji girdisine ihtiyaç duyulmaz (Sirés, 2017). Bununla birlikte, bazı dezavantajları bulunmaktadır. Bunlar, H_2O_2 'nin radikal süpürücü etkisi ve kendi kendine bozunması nedeniyle oksidanların israfı, sürekli demir iyonları kaybını ve çamur oluşumudur (Babuponnusami, 2013). Ayrıca atık suyun pH 2-4 aralığına getirilmesinde ve arıtım sonrası atık suyun nötralize edilmesinde bol miktarda kimyasal kullanılması ve arıtma sonrasında oluşan demir çamurunun bertarafının yönetilmesi gibi dezavantajları da bulunmaktadır (Sirés, 2017).

Fenton oksidasyon işleminde güçlü $OH\cdot$ radikalleri oluşur ve Fe^{+2} 'nin Fe^{+3} iyonlarına oksidasyonu gerçekleşir. Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonları da pıhtılaştırıcı görevi görür,

bu nedenle Fenton prosesi, arıtma prosesinde oksidasyon ve koagülasyon olmak üzere ikili bir fonksiyona sahiptir (Khalid, 2011).

2.6. Renk Analiz Metodları

Pt- Co Renk Metodu: Platin Kobalt Metodu (Pt-Co) kimyager Allen Hazen tarafından suyun görsel anlamda kirlilik düzeyinin değerlendirilmesi için geliştirilmiştir. Konsantrasyonu bilinen renkli çözeltiler ile numunenin karşılaştırılması ile belirlenir. Bu karşılaştırma, kalibre edilmiş özel cam diskler ile yapılır. Yoğun renkli endüstriyel sularda, renk tonları platin-kobalt standartlarından uzaklaşabilir. Bu nedenle yoğun renkli endüstriyel sularda kullanılmamaktadır.

Potasyum kloroplatinat (K_2PtCl_6) ve Kobalt klorit ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) kullanılarak stok çözelti oluşturulur. Bu stok çözeltilerden gerekli seyreltmeler yapılarak ara standart çözeltiler oluşturulur. Oluşturulan çözeltilerin 465 nm’de spektrofotometrede absorbans değerleri ölçülür ve buna göre kalibrasyon grafiği ve denklemi oluşturulur. Numunelerin 465 nm’de spektrofotometrede ölçülen absorbans değerleri bulunur. Kalibrasyon denklemi kullanılarak Pt-Co renk değerleri bulunur.

RES Metodu: EN ISO 7887 standartlarına ek olarak Avrupa Birliği, renk barındıran atık suların alıcı ortama deşarjı için renklilik standardını (RES) kullanmaktadır. 3 kategoriye ayrılarak 436 nm, 525 nm ve 620 nm’de numunelerin renk değerleri ölçülmektedir. 3 farklı nm’de ölçülmesinin amacı; 400-500 nm aralığında sarı ve tonları, 500-600 nm aralığında kırmızı ve tonları, 600-700 nm aralığında mavi ve tonlarının absorbans vermesidir.

EN ISO 7887 standardına uygun olarak cam küvetlere konulan numuneler spektrofotometreye yerleştirilerek 436, 525 ve 620 nm’de absorbans değerleri ölçülür. Ölçülen değerler Denklem (4)’de yerine koyularak RES değerleri hesaplanır.

$$RES(\lambda) = \frac{A}{d} \times f \quad (2.21)$$

A: dalga boyundaki numunenin absorbans değeri

d: küvet kalınlığı (mm)

f: Spektral absorbans değerini m^{-1} biriminde elde etmek için faktör, $f=1000$

RES: dalga boyundaki renklilik sayısı değeri (m^{-1})

ADMI Metodu: ADMI Tristimulus Filter metodu olarak geçen bu renk lm yönteminin diğeri bir adı da 3 dalga boyu (WL) metodudur. Numunelerin renk lmleri 590, 540 ve 438 nm’de spektrofotometrede yapılmaktadır. Bu lmler ADMI metoduna uygun programların bulunduğru spektrofotometrelerde yapılmalıdır.

ALAN (Dalga Boyu Taraması) Metodu: Bu metot genellikle akademik çalışmalarda kullanır ve her türlü su ve atık su numuneleri için uygulanabilir. Bu metotta 400-700 nm görünür dalga boyu aralıklarında, her 0.5 nm değeriinde absorbans ölçülür. Spektrofotometre 400-700 nm aralığında her 0.5 nm değeriine karşılık bir absorbans değeri verir. Dalga boyu değeriileri “x” ordinat eksenine, absorbans değeriileri de “y” ordinat eksenine yerleştirilir. Oluşan eğrinin altında kalan alanın hesaplanmasıyla elde edilen değeri numuneye ait rengin sayısal değeriini verir.

3. MATERYAL VE METOT

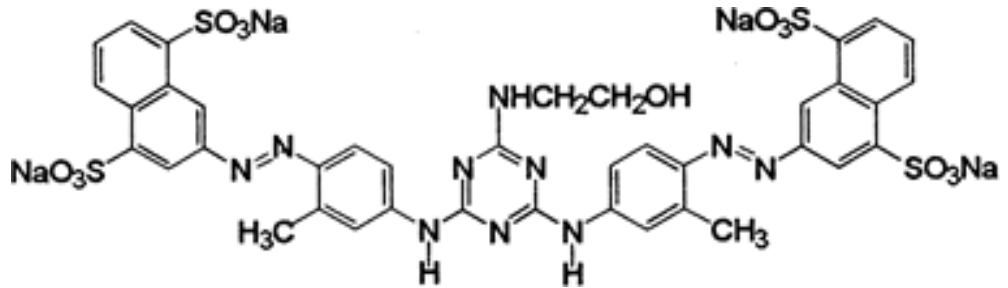
3.1. Materyal

Direct Yellow 86, Direct Blue 71, Direct Red 243 boyar maddelerinin Fenton proses ile giderimi incelenmiştir. Tüm deneyler için boyar maddeler, saf (distile) su ile seyreltilerek 50 mg/L'lik çözeltiler hazırlanmış ve numuneler alınmıştır.

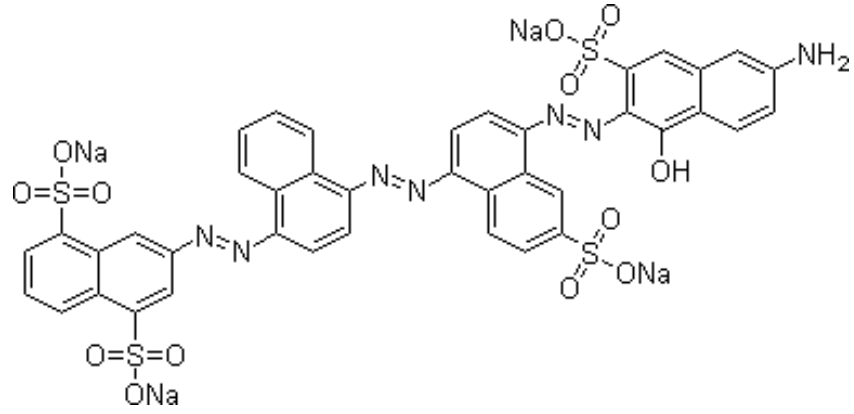
Deneylerde Direct Yellow 86, Direct Blue 71, Direct Red 243 boyar maddeleri kullanılmış olup özellikleri sırasıyla Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3. 1. Direct Yellow 86, Direct Blue 71, Direct Red 243 özellikleri

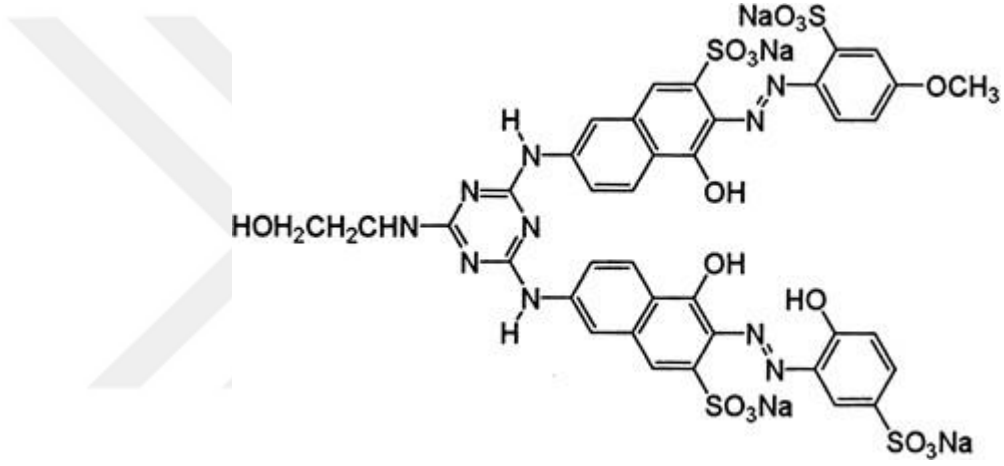
Özellik	Direct Yellow 86	Direct Blue 71	Direct Red 243
Kimyasal Formül	$C_{39}H_{30}N_{10}Na_4O_{13}S_4$	$C_{40}H_{23}N_7Na_4O_{13}S_4$	$C_{38}H_{28}N_{10}Na_4O_{17}S_4$
Molekül Ağırlığı	1066.94 g/mol	965.94 g/mol	1116.91 g/mol
Fiziksel Durum	Katı	Katı	Katı
Görünüm	Toz	Toz	Toz
Renk	Sarı	Koyu Mavi	Mavimsi Kırmızı
Koku	Kokusuz	Kokusuz	Kokusuz
pH	9.1	9	8.5
Erime/Donma Noktası	Mevcut Değil	Mevcut Değil	Mevcut Değil
Hacimsel Yoğunluk	740 kg/m ³	750 kg/m ³	1050 kg/m ³
Bağıl Yoğunluk	Mevcut Değil	Mevcut Değil	Mevcut Değil
Sudaki Çözünürlük	60 g/L	30 g/L	100 g/L



Şekil 3. 1. Direct Yellow 86 boyar maddesinin açık formülü



Şekil 3. 2. Direct Blue 71 boyar maddesini açık formülü



Şekil 3. 3. Direct Red 243 boyar maddesinin açık formülü



Şekil 3. 4. Deneylerde kullanılan boyar madde çözeltileri
(Sırasıyla; Direct Yellow 86, Direct Blue 71, Direct Red 243, 50 mg/L)

3.1.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar

Deneylerde kullanılan kimyasallara ait özellikler Çizelge 3.2.'de verilmiştir.

Çizelge 3. 2. Deneylerde kullanılan kimyasallara ait özellikler

Kullanılan Madde	Kapalı Formül	Marka	CAS Numarası
Hidrojen Peroksit	H ₂ O ₂ %35	Merck	7722-84-1
Sülfürik Asit	H ₂ SO ₄ %95-97	Merck	7664-93-9
Sodyum Hidroksit	NaOH	Sigma – Aldrich	1310-73-2
Demir (II) Sülfat Heptahidrat	FeSO ₄ .7H ₂ O	Tekkim	7782-63-0

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Deneylerde kullanılan cihazlara ait özellikler Çizelge 3.3.'de verilmiştir.

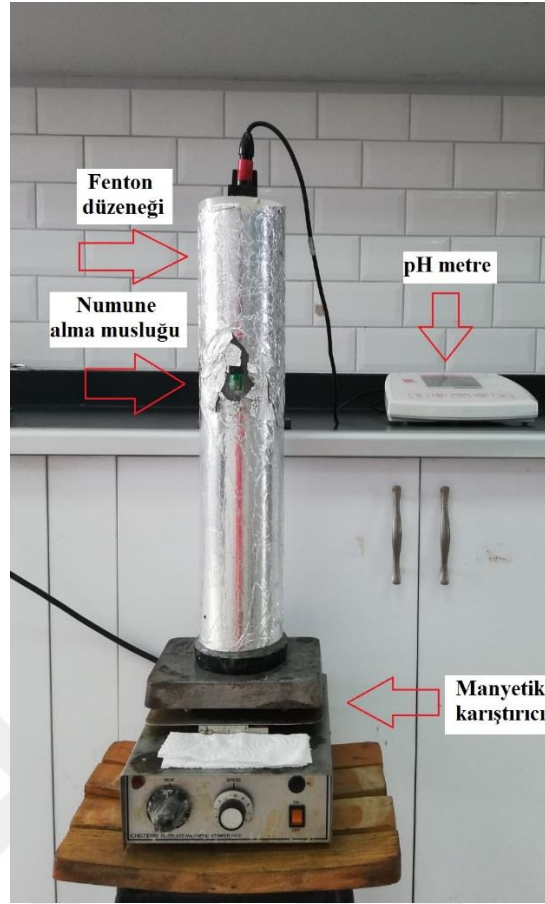
Çizelge 3. 3. Deneylerde kullanılan cihazlara ait özellikler

Kullanılan Cihaz	Marka/Özellik
Fenton reaktörü	Pleksiglas
Güç kaynağı	DC Power supply PS-30D
Manyetik karıştırıcı	Ikamag RCT
Hassas terazi	Precisa XB 220A SCS
pH metre	OHAUS Starter 3100
Santrifüj tüpleri	Sigma
Spektrofotometre	Termo Genesys 10S UV-VS

3.2. Yöntem

3.2.1. Deney Düzenegi

Deneylerin tümü 7.8 cm iç çap, 8.35 cm dış çap ve 48.5 cm yüksekliği bulunan aside dayanıklı pleksiglas malzemeden yapılan kolonda gerçekleştirilmiştir. Kullanılan deney düzenegi Şekil 3.5.'de gösterilmiştir. Reaktörde kullanılabilen atık su hacmi 2000 mL'dir. Fenton reaksiyonları için kullanılan FeSO₄.7H₂O ve H₂O₂ dışarıdan manuel olarak eklenmiştir. Hazırlanan 50 mg/L'lik boyar madde çözeltileri her bir deney için doldur-boşalt sistem ile kolona eklenmiştir. Numuneler, kolona montajlı musluktan alınmıştır.



Şekil 3. 5. Deney düzeneği

3.3. Analizler

Fenton prosesini etkileyen faktörler olarak pH, Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonlarının etkileri incelenmiştir. İlk aşamada, 2 mM Fe^{+2} ve 50 mM H_2O_2 konsantrasyonları sabit tutularak pH etkisi incelenmiştir. İkinci aşamada, 2 mM Fe^{+2} ve belirlenen optimum pH değeri sabit tutularak H_2O_2 konsantrasyonu etkisi incelenmiştir. Son aşamada, optimum pH ve optimum H_2O_2 değerleri sabit tutularak Fe^{+2} konsantrasyonu etkisi incelenmiştir.

Yapılan deneylerde her bir boya için 2 L'lik 50 mg/L konsantrasyonunda atık su numuneleri saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır. 50 mg/L'lik konsantrasyonda hazırlanan sentetik atık sular deneyin yapılacağı pleksiglas reaktöre alınmış ve içerisine manyetik karıştırıcı balık eklenmiştir. Atık suların istenilen pH değerlerinde ayarlanması için 0.25 M, 0.50 M, 1 M ve 2 M'lık H_2SO_4 ve NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Reaktör manyetik karıştırıcı üzerine alınmış ve karıştırma hızı ayarlanarak deney başlatılmıştır. İstenilen pH'da hazırlanan atık sulara katalizör olarak Fe^{+2} eklenerek 5 dakika boyunca karıştırılmış, karıştırma devam ederken H_2O_2 eklenerek reaksiyon başlamıştır. H_2O_2 katıldığı andan itibaren istenilen dakikalarda

numuneler alınmıştır. Alınan numuneler 10 dk boyunca 5000 rpm devirde santrifüjlenmiştir. Daha sonra renk analizi yapılmıştır.

3.3.1. Renk Analizi

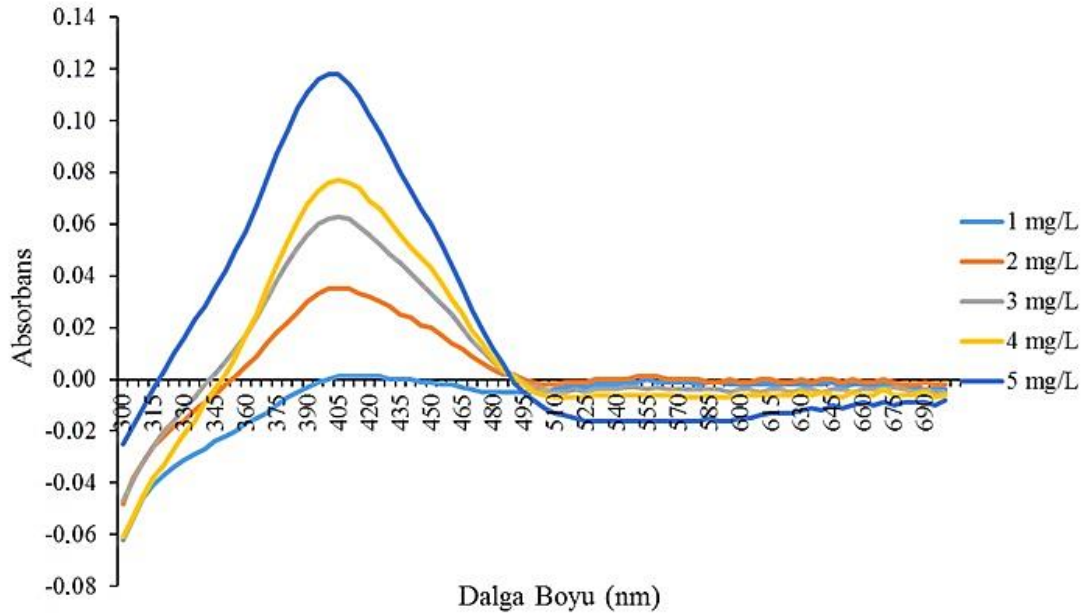
Renk değerlerini elde ederken, her türden su ve atık su numuneleri için uygulanabilen Alan (Dalga Boyu Taraması) Metodu kullanılmıştır.

Renk giderim verimi;

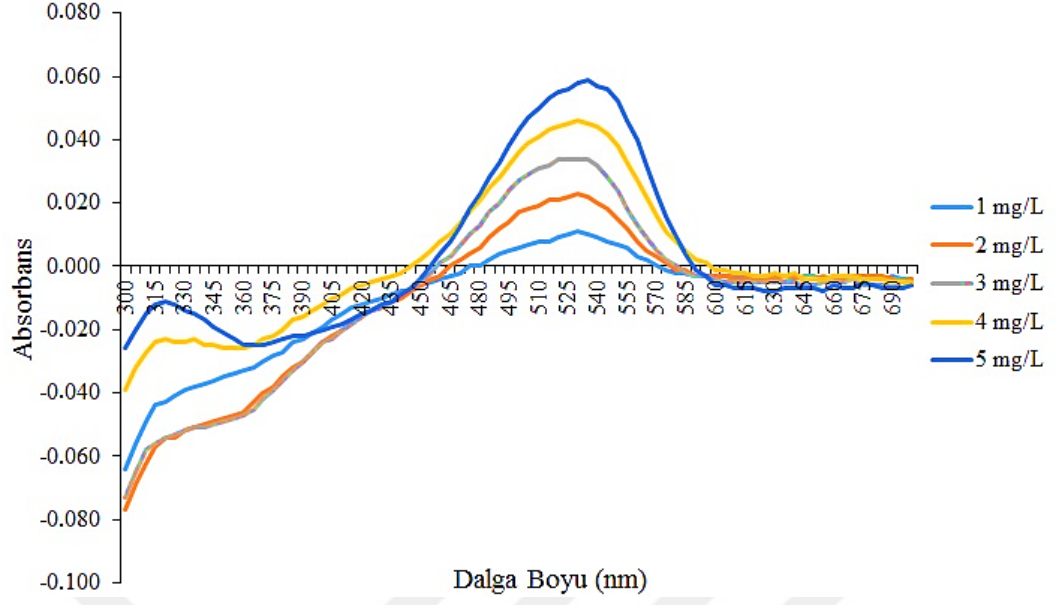
$$\text{Renk giderim verimi (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (3.1)$$

denklemleri kullanılarak belirlenmiştir.

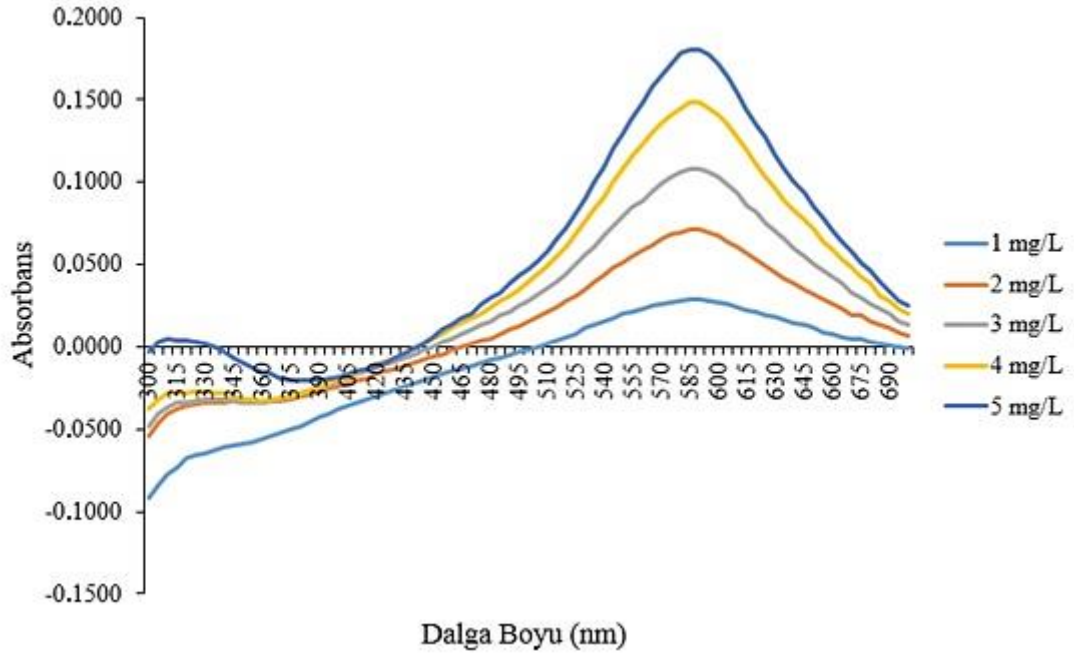
Her bir boyar madde için renk analizinde kullanılmak üzere farklı konsantrasyonlarda hazırlanan boya çözeltileri ile dalga boyu taraması yapılmıştır. Direct Yellow 86, Direct Red 243 ve Direct Blue 71 için sırasıyla Şekil 3.6, Şekil 3.7 ve Şekil 3.8.'de görüldüğü üzere optimum dalga boyları belirlenmiştir. Direct Yellow 86 için 405 nm, Direct Red 243 için 530 nm ve Direct Blue 71 için 585 nm olarak optimum dalga boyları tespit edilmiştir.



Şekil 3. 6. Direct Yellow 86 boyar maddesi için farklı konsantrasyonlarda dalga boyu taraması



Şekil 3. 7. Direct Red 243 boyar maddesi için farklı konsantrasyonlarda dalga boyu taraması



Şekil 3. 8. Direct Blue 71 boyar maddesi için farklı konsantrasyonlarda dalga boyu taraması

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, Direct Yellow 86, Direct Red 243 ve Direct Blue 71 boyar maddelerinin sulu çözeltilerinin Fenton proses ile renk giderim verimleri incelenmiştir. pH, Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonlarının renk giderim verimine etkileri tartışılmış ve optimum değerler belirlenmeye çalışılmıştır.

4.1. pH Etkisi

Boya içeren atık sular genellikle pH değerleri açısından farklılık gösterir. Boyalar, doymamış bağlara ve farklı fonksiyonel gruplara sahip karmaşık aromatik organik bileşiklerdir. Boyar maddeler, farklı pH değerlerinde farklı iyonizasyon derecelerine sahiptirler. Bu nedenle ortamın pH'ı, sulu ortamdan boya giderimi için önemli bir çevresel parametredir (Akar, 2008).

Literatürde yapılan araştırmalar sonucunda Fenton prosesinin asidik koşullarda boyar madde gideriminde daha etkili olduğu görülmüştür (Altın, 2008). Asidik pH altında $\text{OH}^\bullet$ baskın reaktif oksidan olduğundan ve alkali pH altında $\text{HO}_2^\bullet$ radikalleri, hidrojen peroksit kadar yüksek oksitleme gücüne sahip olmadığından asidik koşullar seçilmiştir. Daha düşük pH'da daha iyi sonuçların alınmasının bir başka nedeni de artan demir çözünürlüğüdür. Bu nedenle, 2 mM Fe^{+2} , 50 mM H_2O_2 ve 50 mg/L giriş boya konsantrasyonları sabit tutulmuş, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5 pH değerleri kullanılarak deneyler yapılmıştır. Çizelge 4.1, Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3'te sırasıyla Direct Yellow 86, Direct Red 243 ve Direct Blue 71 renk giderim sonuçları verilmiştir. Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te sırasıyla Direct Yellow 86, Direct Red 243 ve Direct Blue 71 renk giderim veriminin pH üzerine etkisi görülmektedir.

Çizelge 4. 1. Direct Yellow 86 boyar madde çözeltilisinde pH'ın renk giderim verimine etkisi

Temas Süresi (dk)	pH					
	2	2.5	3	3.5	4	4.5
1	85.89	97.08	84.85	81.24	100.00	100.00
3	86.24	97.08	84.85	81.31	100.00	100.00
5	86.24	97.50	85.20	81.72	100.00	100.00
7.5	86.24	97.50	85.41	82.00	100.00	100.00

Çizelge 4.1 devamı

10	86.24	97.78	85.41	84.02	100.00	100.00
15	86.66	97.92	85.55	84.36	100.00	100.00
20	86.66	97.98	85.89	85.20	100.00	100.00
30	87.00	98.05	86.10	85.55	100.00	100.00
45	86.73	97.36	82.97	80.96	100.00	100.00

Çizelge 4. 2. Direct Red 243 boyar madde çözeltisinde pH'ın renk giderim verimine etkisi

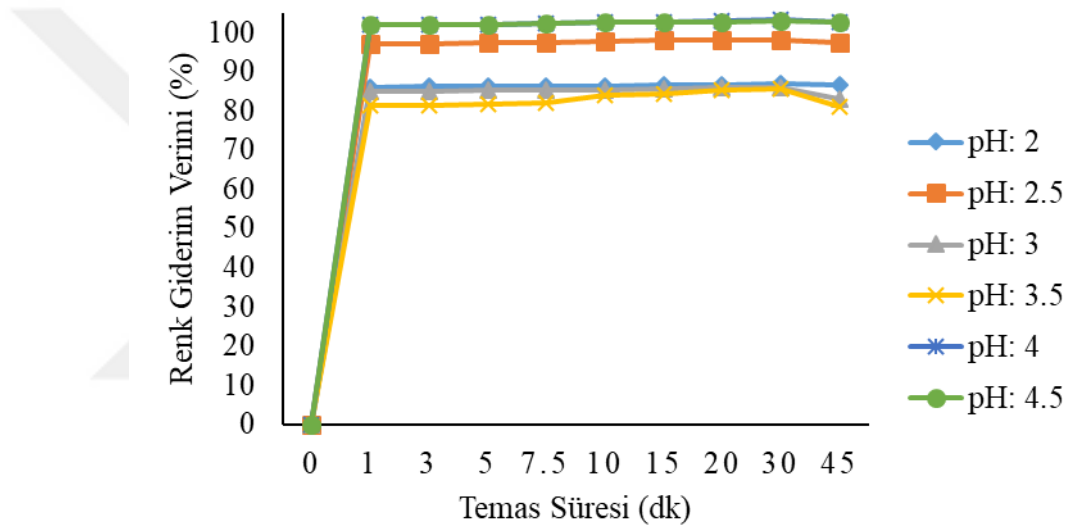
Temas Süresi (dk)	pH					
	2	2.5	3	3.5	4	4.5
1	99.68	97.74	90.47	91.28	81.10	87.88
3	100.00	98.06	91.28	93.86	84.01	91.92
5	100.00	98.87	93.21	94.35	84.01	92.25
7.5	100.00	99.68	96.28	94.51	91.92	90.95
10	100.00	99.03	93.54	94.02	90.63	90.63
15	100.00	98.87	93.21	94.02	87.24	90.63
20	99.68	98.55	92.73	93.05	87.08	90.63
30	99.68	98.55	91.11	91.11	86.11	87.88
45	99.68	97.25	89.66	77.71	84.33	87.56

Çizelge 4. 3. Direct Blue 71 boyar madde çözeltisinde pH'ın renk giderim verimine etkisi

Temas Süresi (dk)	pH					
	2	2.5	3	3.5	4	4.5
1	93.46	94.27	98.98	98.16	98.82	98.98
3	93.51	95.81	99.03	98.57	98.98	99.08

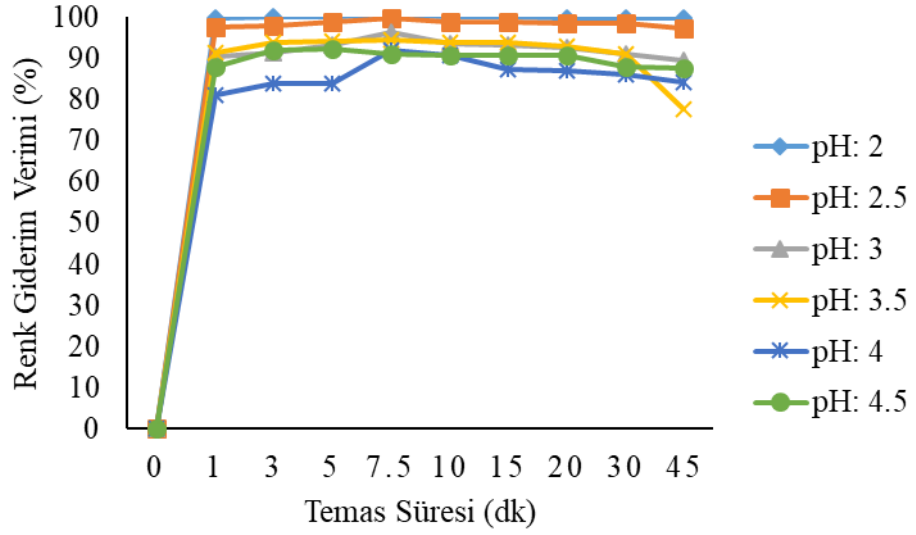
Çizelge 4.3 devamı

5	94.79	96.17	99.13	98.62	98.98	99.23
7.5	95.96	97.09	99.13	98.67	99.18	99.28
10	96.68	97.85	99.13	98.77	99.23	99.34
15	97.80	98.98	99.18	99.08	99.28	99.39
20	96.47	97.39	98.57	98.06	98.88	99.18
30	96.17	96.83	98.21	98.01	98.47	98.77
45	95.19	95.25	97.85	97.96	98.36	98.47

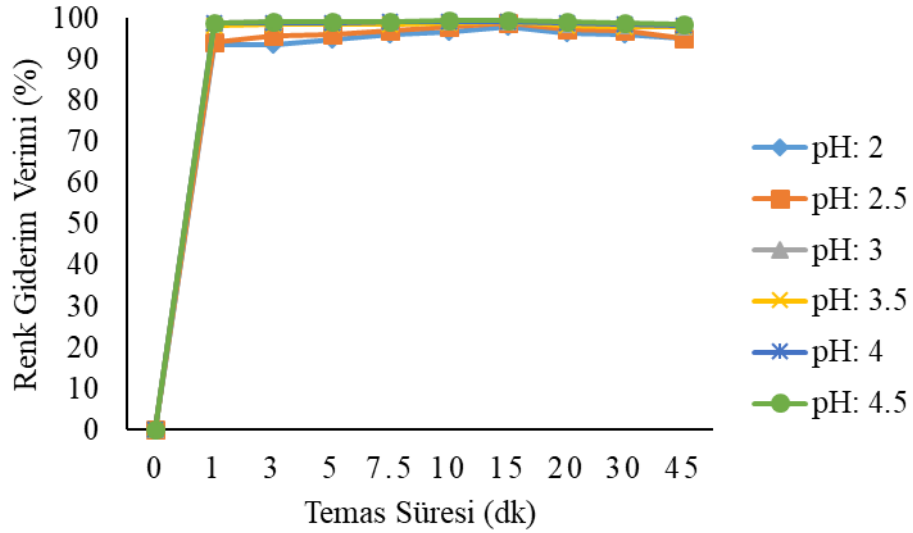


Şekil 4. 1. pH'ın renk giderim verimine etkisi

(Direct Yellow 86, 2 mM Fe⁺², 50 mM H₂O₂)



Şekil 4. 2. pH'ın renk giderim verimine etkisi
(Direct Red 243, 2 mM Fe⁺², 50 mM H₂O₂)



Şekil 4. 3. pH'ın renk giderim verimine etkisi
(Direct Blue 71, 2 mM Fe⁺², 50 mM H₂O₂)

Direct Yellow 86, Direct Red 243 ve Direct Blue 71 için yapılan 45 dakikalık Fenton deneylerinde renk giderim verimleri maksimum seviyede olmuştur. Ancak optimum şartlar Direct Yellow 86 için pH 4, Direct Red 243 için 3'üncü ve 15'inci dakika aralığında pH 2 ve Direct Blue 71 için 15'inci dakikada pH 4.5'de olmuştur. Bu şartlarda Direct Yellow 86 ve Direct Red 243 için %100 verim elde edilirken, Direct Blue 71 için %99.39 verim elde edilmiştir.

pH etkisi, asidik bir ortamda oksijen gelişiminin engellendiği ve böylece

oksidasyon sürecini iyileştirdiği düşünüldükçe açıklanabilir (Medel, 2012). Fenton prosete demir iyonlarının kararlılığının sağlanması için asidik koşullar tercih edilir. Literatürde yapılan benzer çalışmalarda Fenton prosesinde optimum pH'ın 2-5 civarında olduğu görülmüştür (Babuponnusami, 2011). pH'ın 2'den küçük olması inert protonlanmış $H_3O_2^+$ oluşumunu arttırırken pH'ın 5'den büyük olması durumunda Fe^{+3} türleri $Fe(OH)_3$ olarak çökelir ve bu nedenle çözeltideki katalizör miktarı azalır ve H_2O_2 , O_2 ve H_2O olarak ikiye ayrılır (Sirés, 2017).

4.2. H_2O_2 Konsantrasyonu Etkisi

Fenton işlemi ile organik bileşiklerin uzaklaştırılmasında H_2O_2 ve demirin rollerini anlamak, optimal reaktif dozajlarının belirlenmesine yardımcı olur. İki reaktiften H_2O_2 , üretilen teorik maksimum $OH\cdot$ kütlesini doğrudan etkilediği için daha kritiktir (Deng, 2006).

Optimum H_2O_2 konsantrasyonunun belirlenmesinde her bir boya için optimum pH ve 2 mM Fe^{+2} konsantrasyonu sabit tutulmuş ve 5 mM, 10 mM, 25 mM, 75 mM, 100 mM, 125 mM H_2O_2 konsantrasyonlarında deneyler yapılmıştır. Çizelge 4.4, Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6'de sırasıyla Direct Yellow 86, Direct Red 243 ve Direct Blue 71 renk giderim sonuçları verilmiştir. Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da sırasıyla Direct Yellow 86, Direct Red 243 ve Direct Blue 71 renk giderim veriminin H_2O_2 üzerine etkisi görülmektedir.

Çizelge 4. 4. Direct Yellow 86 boyar madde çözeltisinde H_2O_2 'nin renk giderim verimine etkisi

Temas Süresi (dk)	H_2O_2 (mM)						
	5	10	25	50	75	100	125
1	83.74	83.25	87.07	100.00	83.95	84.57	77.76
3	85.48	84.71	87.28	100.00	85.62	85.96	79.29
5	86.87	85.06	88.33	100.00	85.62	85.96	79.71
7.5	87.14	90.41	89.30	100.00	87.49	86.38	79.71
10	87.28	90.41	89.51	100.00	87.35	86.38	80.54
15	87.49	90.41	89.02	100.00	87.70	87.00	83.11
20	89.99	90.41	89.99	100.00	88.05	87.35	83.11

Çizelge 4.4. devamı

30	90.62	90.48	90.27	100.00	88.46	87.70	83.74
45	90.48	90.27	90.13	100.00	88.39	81.72	81.51

Çizelge 4. 5. Direct Red 243 boyar madde çözeltisinde H₂O₂'nin renk giderim verimine etkisi

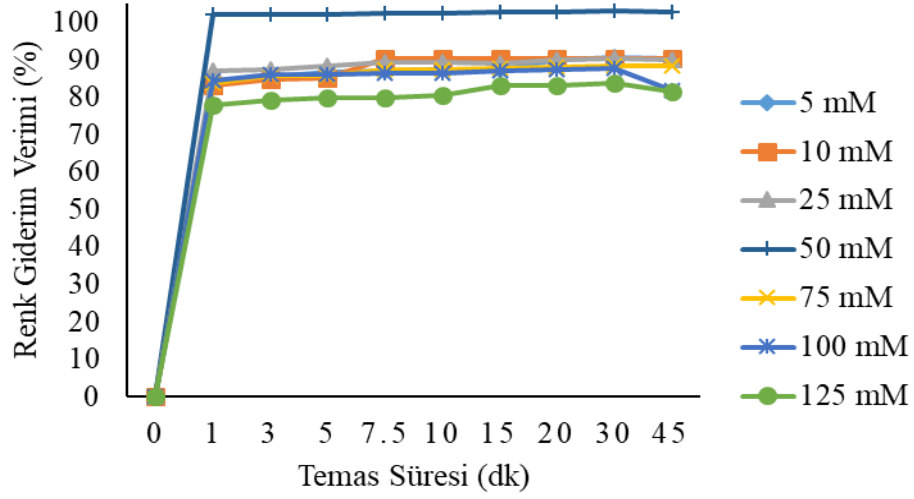
Temas Süresi (dk)	H ₂ O ₂ (mM)						
	5	10	25	50	75	100	125
1	100.00	100.00	100.00	99.68	98.71	100.00	96.93
3	100.00	100.00	100.00	100.00	99.68	100.00	97.25
5	100.00	100.00	100.00	100.00	99.84	100.00	97.42
7.5	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	98.06
10	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	97.58
15	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	97.58
20	100.00	100.00	100.00	99.68	99.84	100.00	97.58
30	100.00	100.00	100.00	99.68	99.68	100.00	97.25
45	100.00	100.00	100.00	99.68	99.19	100.00	97.25

Çizelge 4. 6. Direct Blue 71 boyar madde çözeltisinde H₂O₂'nin renk giderim verimine etkisi

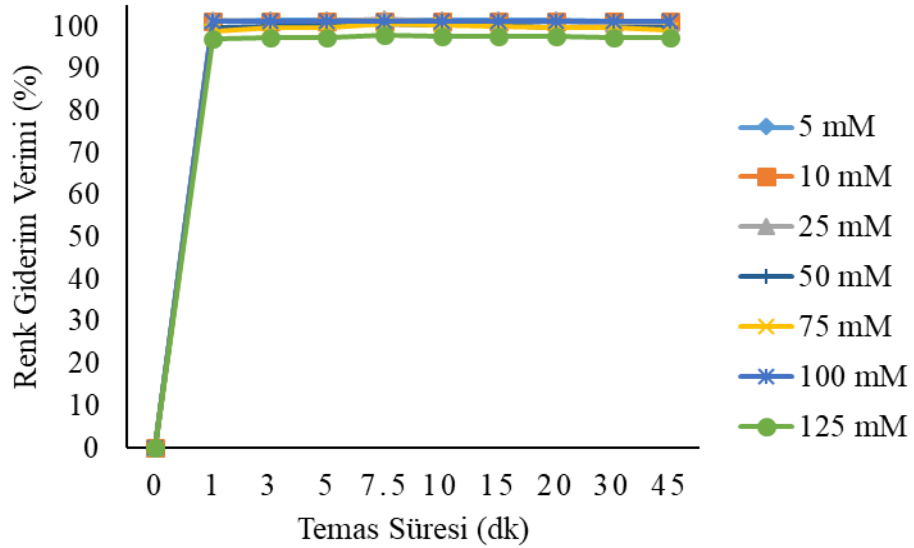
Temas Süresi (dk)	H ₂ O ₂ (mM)						
	5	10	25	50	75	100	125
1	98.98	98.98	99.64	98.98	94.79	98.21	97.14
3	99.08	99.08	99.64	99.08	94.89	98.42	97.19
5	99.08	99.08	99.69	99.23	96.37	99.08	97.39
7.5	99.13	99.13	99.85	99.28	96.52	99.18	97.39
10	99.13	99.18	99.90	99.34	97.55	99.23	97.85
15	99.18	99.28	100.00	99.39	98.67	99.28	99.03

Çizelge 4.6. devamı

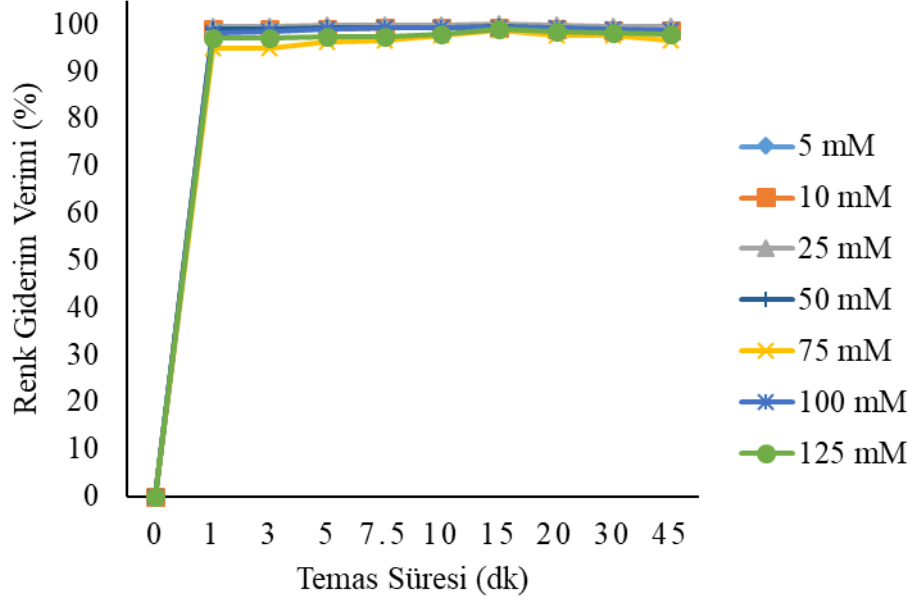
20	99.08	98.98	99.85	99.18	97.60	99.18	98.31
30	98.98	98.77	99.64	98.77	97.55	98.98	98.11
45	98.62	98.67	99.54	98.47	96.63	98.77	97.96



Şekil 4. 4. H₂O₂'nin renk giderim verimine etkisi
(Direct Yellow 86, 2 mM Fe²⁺, pH 4)



Şekil 4. 5. H₂O₂'nin renk giderim verimine etkisi
(Direct Red 243, 2 mM Fe²⁺, pH 2)



Şekil 4. 6. H₂O₂'nin renk giderim verimine etkisi
(Direct Blue 71, 2 mM Fe⁺², pH 4.5)

Optimum pH ve 2 mM Fe⁺² konsantrasyonunda yapılan 45 dakikalık Fenton deneylerinde renk giderim verimleri maksimum seviyede olmuştur. Ancak optimum şartlar Direct Yellow 86 için 30'uncu dakikada 50 mM, Direct Red 243 için 25 mM ve Direct Blue 71 için 15'inci dakikada 25 mM H₂O₂ konsantrasyonunda olmuştur. Bu şartlarda Direct Yellow 86, Direct Red 243 ve Direct Blue 71 için %100 verim elde edilmiştir.

H₂O₂, asidik koşullar altında Fenton oksidasyonu ile hidroksil radikallerini (OH•) oluşturur. Bu neden H₂O₂ optimizasyonu verimliliği ve maliyeti etkileyen ana faktördür. Ortamda optimum miktardan az H₂O₂'nin bulunması organik bileşiklerin gideriminde yeterli verim elde edilememesine ve istenmeyen ara ürünlerin oluşmasına sebep olacaktır. Aynı zamanda ortamda optimum miktardan fazla H₂O₂'nin bulunması OH•'den daha düşük oksidasyon potansiyeline sahip olan OH₂• oluşumuna sebep olabilecektir.

4.3. Fe⁺² Etkisi

Fenton prosesinde genellikle bozunma hızı, Fe⁺² iyon konsantrasyonundaki artışla artar. Bununla birlikte, artışın kapsamının bazen belirli bir demir iyonu konsantrasyonunun üzerinde sınırlı olduğu gözlemlenir (Babuponnusami, 2013).

Bu aşamada, optimum Fe⁺² konsantrasyonunun tespit edilmesi için, daha önceki

iki aşamada elde edilen optimum pH ve H₂O₂ konsantrasyonu sabit tutulmuştur. 0.25 mM, 0.50 mM, 1.00 mM, 1.50 mM, 2.50 mM, 3.00 mM Fe⁺² konsantrasyonlarında deneyler yapılmıştır. Çizelge 4.7, Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9’da sırasıyla Direct Yellow 86, Direct Red 243 ve Direct Blue 71 renk giderim sonuçları verilmiştir. Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da sırasıyla Direct Yellow 86, Direct Red 243 ve Direct Blue 71 renk giderim veriminin H₂O₂ üzerine etkisi görülmektedir.

Çizelge 4. 7. Direct Yellow 86 boyar madde çözeltisinde Fe⁺²’nin renk giderim verimine etkisi

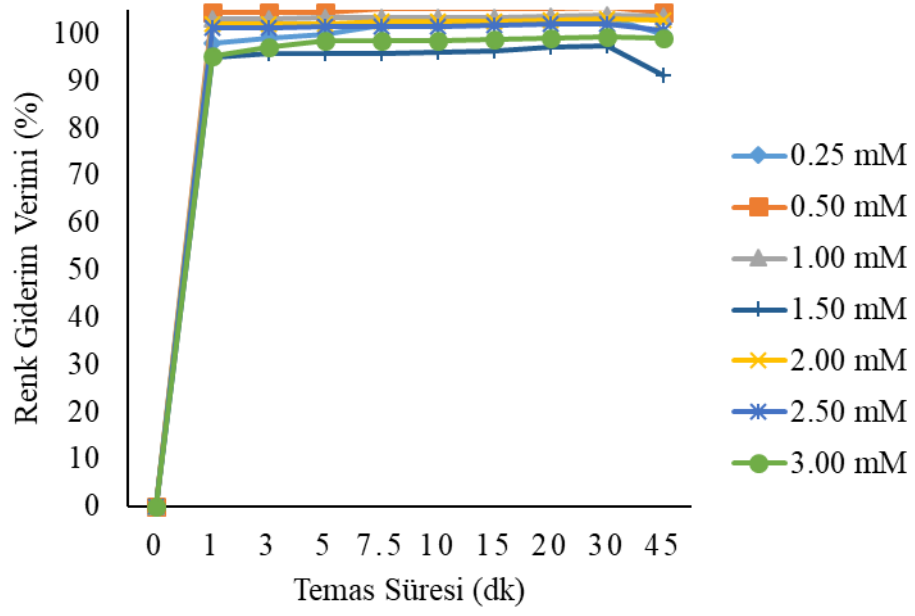
Temas Süresi (dk)	Fe ⁺² (mM)						
	0.25	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00
1	97.92	100.00	100.00	95.00	100.00	100.00	95.27
3	99.03	100.00	100.00	95.69	100.00	100.00	97.22
5	99.93	100.00	100.00	95.90	100.00	100.00	98.47
7.5	100.00	100.00	100.00	95.90	100.00	100.00	98.61
10	100.00	100.00	100.00	96.11	100.00	100.00	98.61
15	100.00	100.00	100.00	96.39	100.00	100.00	98.82
20	100.00	100.00	100.00	97.08	100.00	100.00	99.03
30	100.00	100.00	100.00	97.50	100.00	100.00	99.17
45	99.93	100.00	100.00	91.04	100.00	100.00	99.10

Çizelge 4. 8. Direct Red 243 boyar madde çözeltisinde Fe^{+2} 'nin renk giderim verimine etkisi

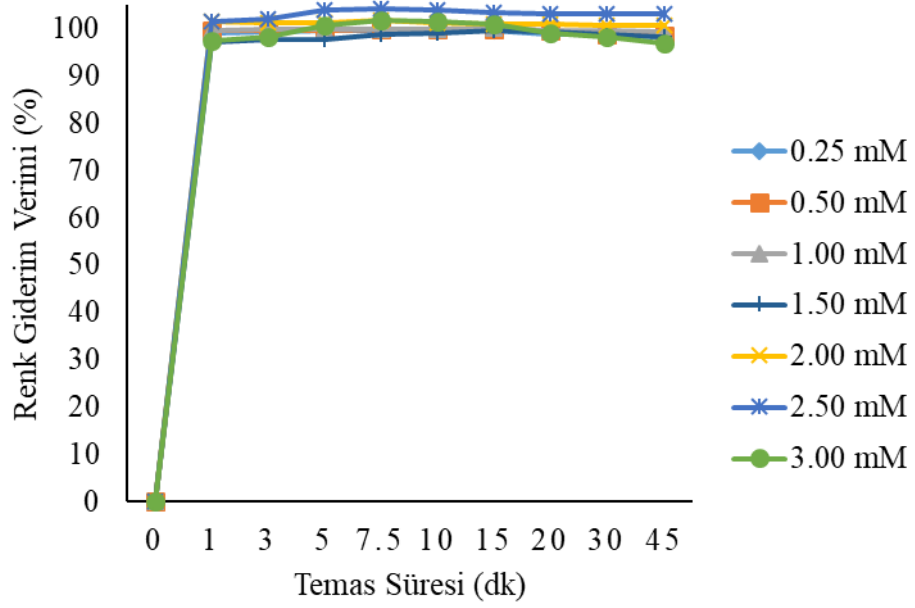
Temas Süresi (dk)	Fe^{+2} (mM)						
	0.25	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00
1	96.93	96.93	97.74	100.00	100.00	100.00	97.58
3	100.00	98.06	98.55	100.00	100.00	100.00	98.38
5	100.00	98.38	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
7.5	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
10	100.00	99.67	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
15	100.00	99.51	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
20	100.00	99.51	100.00	100.00	100.00	100.00	99.03
30	100.00	98.38	99.68	100.00	100.00	100.00	98.22
45	100.00	97.25	98.38	100.00	100.00	100.00	96.93

Çizelge 4. 9. Direct Blue 71 boyar madde çözeltisinde Fe^{+2} 'nin renk giderim verimine etkisi

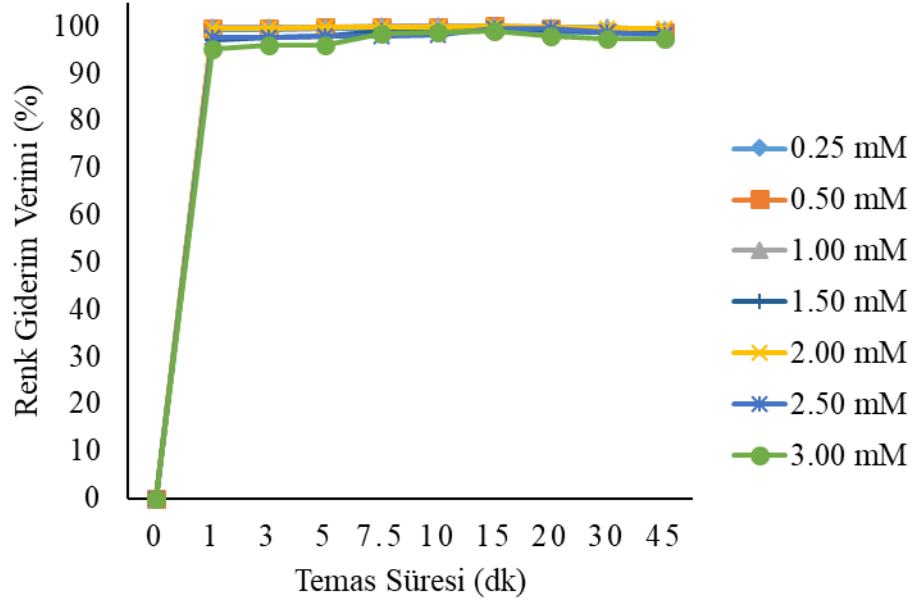
Temas Süresi (dk)	Fe^{+2} (mM)						
	0.25	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00
1	99.18	99.59	99.69	97.14	99.64	97.60	95.19
3	99.34	99.64	99.90	97.75	99.64	97.75	95.86
5	99.54	99.74	99.90	97.80	99.69	97.85	95.86
7.5	99.54	99.85	99.95	98.98	99.85	98.01	98.52
10	99.69	99.90	100.00	99.03	99.90	98.11	98.72
15	99.80	99.95	100.00	99.54	100.00	99.49	99.08
20	98.82	99.59	99.80	99.34	99.85	99.39	97.90
30	98.77	98.77	99.69	98.82	99.64	98.67	97.44
45	98.36	98.62	99.28	98.31	99.54	98.21	97.44



Şekil 4. 7. Fe^{+2} 'nin renk giderim verimine etkisi
(Direct Yellow 86, 50 mM H_2O_2 , pH 4)



Şekil 4. 8. Fe^{+2} 'nin renk giderim verimine etkisi
(Direct Red 243, 25 mM H_2O_2 , pH 2)



Şekil 4. 9. Fe^{+2} 'nin renk giderim verimine etkisi

(Direct Blue, 25 mM H_2O_2 , pH 4.5)

Optimum pH ve H_2O_2 konsantrasyonunda yapılan 45 dakikalık Fenton deneylerinde renk giderim verimleri maksimum seviyede olmuştur. Ancak optimum şartlar Direct Yellow 86 için 0.50 mM, Direct Red 243 için 2.5 mM ve Direct Blue 71 için 10'uncu ve 15'inci dakikada 1 mM Fe^{+2} konsantrasyonunda olmuştur. Bu şartlarda Direct Yellow 86, Direct Red 243 ve Direct Blue 71 için %100 verim elde edilmiştir.

Fenton prosesi sırasında üretilen Fe^{+3} 'dan Fe^{+2} 'nin rejenerasyonu, arıtma verimliliği üzerinde yüksek etkisi olan önemli bir faktördür. pH, sıcaklık ve H_2O_2 gibi deneysel değişkenlerin yanı sıra katalizör konsantrasyonlarının doğru kontrolü çok önemlidir. Başlangıç Fe^{+2} konsantrasyonu arttıkça hidroksil radikali oluşumu da artacak olup dolayısıyla organik maddelerin giderim verimi artacaktır. Ortamda optimum miktardan fazla Fe^{+2} bulunması durumunda demir, hidroksil radikallerini süpürür ve radikal tutucu olarak davranır. Buna bağlı olarak renk giderim verimi düşer.

Direct Yellow 86, Direct Red 243 ve Direct Blue 71 boyar maddeleri ile yapılan renk giderim verimlerinin sonuçları ile benzer çalışmalara ait veriler Çizelge 4.10'da gösterilmiştir.

Çizelge 4. 10. Boyar maddelere ait literatür karşılaştırması

Referans	Yöntem	Deneyisel Koşullar						Renk Giderim Verimi (%)
		Boyar madde Konsantrasyonu	pH	H ₂ O ₂ Konsantrasyonu	Fe ⁺² Konsantrasyonu	Akım Yoğunluğu	Reaksiyon Süresi	
Bu çalışmada, Direct Yellow 86	Fenton	50 mg/L	4	50 mM	0.50 mM	-	45 dk	100
Bu çalışmada, Direct Red 243	Fenton	50 mg/L	2	25 Mm	2.5 mM	-	45 dk	100
Bu çalışmada, Direct Blue 71	Fenton	50 mg/L	4.5	25 Mm	1 mM	-	45 dk	100
Karaca E. (2020), Direct Yellow 86	Fenton	300 mg/L	3	50 mM	2.5 Mm	-	60 dk	95.06
Ertugay ve Acar (2017), Direct Blue 71	Fenton	100 mg/L	3	125 mg/L	3 mg/L	-	20 dk	94
Cengiz (2019), Direct Red 243	Elektro Fenton	50 mg/L	2.5	2000 mg/L	-	40 A/m ³	20 dk	96.34
Atmaca (2020), Direct Yellow 86	Elektro Fenton	50 mg/L	3	1500 mg/L	-	50 A/m ³	8 dk	99.5

4.4. Maliyet Analizi

Maliyet analizleri optimum koşullar baz alınarak, Direct Yellow 86 (pH 4, H₂O₂ konsantrasyonu 50 mM, Fe⁺² konsantrasyonu 0.50 mM), Direct Red 243 (pH 2, H₂O₂ konsantrasyonu 50 mM, Fe⁺² konsantrasyonu 2.5 mM), Direct Blue 71 (pH 4.5, H₂O₂ konsantrasyonu 25 mM, Fe⁺² konsantrasyonu 1 mM) için hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalarda pH ayarları için kullanılan kimyasallar dahil edilmemiştir. Dolar kuru 1 \$ = 8.67 TL olarak alınmıştır. 1 L H₂O₂ fiyatı 190 TL'dir. 1 kg FeSO₄.7H₂O fiyatı 130 TL'dir.

Çizelge 4. 11. H₂O₂ maliyet tablosu

Boyar madde	H ₂ O ₂		Maliyet (TL/ m ³)	Maliyet (\$/m ³)
	Harcanan konsantrasyon			
	mM	mL/2L		
Direct Yellow 86	50	8.6	815	94
Direct Red 243	25	4.3	410	47.3
Direct Blue 71	25	4.3	410	47.3

Çizelge 4. 12. Fe⁺² maliyet tablosu

Boyar madde	Fe ⁺²		Maliyet (TL/ m³)	Maliyet (\$/m³)
	Harcanan konsantrasyon			
	mM	mg/2L		
Direct Yellow 86	0.50	280	18	2.07
Direct Red 243	2.5	1400	91	10.49
Direct Blue 71	1	560	36	4.15

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada azo boyar maddeler grubundan olan Direct Yellow 86, Direct Red 243 ve Direct Blue 71 boyar maddelerinin sulu çözeltilerinden Fenton proses kullanılarak renk giderimi amaçlanmıştır.

Tüm Fenton deneyleri 45 dakikalık sürelerde gerçekleşmiştir. Hazırlanan 50 mg/L'lik boyar madde çözeltileri her bir deney için doldur-boşalt sistem ile kolona eklenmiş ve belirlenen dakikalarda (1, 3, 5, 7.5, 10, 15, 20, 30, 45) numuneler alınmıştır. Literatür verilerine göre boyar maddeler, farklı pH değerlerinde farklı iyonizasyon derecelerine sahip olup asidik ortamlarda Fenton proseslerinin etkinliği farklılık gösterebilmektedir. Bu nedenle, deneylerde öncelikle giriş pH değerlerinin (2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5) etkinliklerinin incelenmesiyle başlanmıştır. Fenton proste kullanılan iki reaktiften H_2O_2 , üretilen teorik maksimum $OH\cdot$ kütlesini doğrudan etkilediği için çalışmanın diğer bölümünde farklı H_2O_2 konsantrasyonlarında (5 mM, 10 mM, 25 mM, 50 mM, 75 mM, 100 mM, 125 mM) ve son kısımda farklı Fe^{+2} konsantrasyonlarında (0.25 mM, 0.50 mM, 1 mM, 1.5 mM, 2 mM, 2.5 mM, 3 mM) deneyler yapılmıştır. Aynı zamanda her bir boyar madde için belirlenen optimum şartlarda kullanılan H_2O_2 ve Fe^{+2} konsantrasyonlarında maliyet analizi yapılmıştır. Yapılan deneylerde aşağıda verilen sonuçlara ulaşılmıştır;

- Deneylerde kullanılan 50 mg/L'lik boyar madde çözeltileri için maksimum giderim verimleri elde edilmiştir.
- Direct Yellow 86 için optimum koşullar pH 4, H_2O_2 50 mM, Fe^{+2} 0.50 mM olarak belirlenmiştir. Deney süresi boyunca belirlenen koşullarda renk giderim verimi %100 olmuştur.
- Direct Red 243 için optimum koşullar pH 2, H_2O_2 25 mM, Fe^{+2} 2.5 mM, olarak belirlenmiştir. pH 2'de 3'üncü ve 15'inci dakika aralığında, 25 Mm H_2O_2 ve 2.5 Mm Fe^{+2} konsantrasyonunda deney süresi boyunca renk giderim verimleri %100 olmuştur.
- Direct Blue 71 için optimum koşullar pH 4,5, H_2O_2 25 mM, Fe^{+2} 1 mM, olarak belirlenmiştir. pH 4.5 ile 25 mM H_2O_2 konsantrasyonunda 15'inci dakikada ve 1 mM Fe^{+2} konsantrasyonunda 10'uncu ve 15'inci dakikada renk giderim verimleri %100 olmuştur.

- Deneyler sonuçlarınca elde edilen optimum koşullarda harcanan H_2O_2 ve Fe^{+2} konsantrasyonları baz alınarak yapılan mali değerlendirmede; en az maliyet ile renk giderimi toplamda sırasıyla Direct Blue 71 (446 TL/m³/ 51.45 \$/m³), Direct Red 243 (501 TL/m³/ 57.79 \$/m³) ve Direct Yellow 86 (833 TL/ m³/ 96.07 \$/m³) olmuştur.

Elde edilen sonuçlar, Fenton yönteminin Direct Yellow 86, Direct Red 243 ve Direct Blue 71 ticari boyar maddelerinin sulu çözeltilerinden renk gideriminde başarılı bir şekilde uygulanabileceğini göstermektedir.



KAYNAKLAR

- Ahmad, A. L., Harris, W. A., & Ooi, B. S. (2002). *Removal of dye from wastewater of textile industry using membrane technology*. Jurnal Teknologi, 31-44.
- Altın, A. (2008). *An alternative type of photoelectro-Fenton process for the treatment of landfill leachate*. Separation and Purification Technology, 61(3), 391-397.
- Arslan, I., & Balcioglu, I. A., (2001). *Advanced oxidation of raw and biotreated textile industry wastewater with O₃, H₂O₂/UV-C and their sequential application*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology, 76(1), 53-60.
- Atmaca, K., & Beyazıt, N. (2020). *Colour and COD removal from aqueous solutions of direct yellow 86 textile dyestuff by electro-Fenton method*. International Journal of Global Warming, 20(4), 324-340.
- Babuponnusami, A., & Muthukumar, K. (2014). *A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2(1), 557-572.
- Benkhaya, S., Mirabet, S., & El Harfi, A. (2020). *A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes*. Inorganic Chemistry Communications, 115, 107891.
- Boyarmadde içeren atıksu arıtma tesislerinin işletilmesine yönelik el kitabı. (2013). Ankara: 109G083 No'lu TÜBİTAK KAMAG projesi.
- Chavan, R. B. (2011). *Environmentally friendly dyes*. Handbook of textile and industrial dyeing, 515-561.
- Clark, M. (Ed.). (2011). *Handbook of textile and industrial dyeing: principles, processes and types of dyes*. Elsevier.
- Deng, Y., & Englehardt, J. D. (2006). *Treatment of landfill leachate by the Fenton process*. Water research, 40(20), 3683-3694.
- Deveoğlu, O., & Karadağ, R. (2011). *Genel bir bakış: doğal boyarmaddeler*. Marmara Fen Bilimleri Dergisi, 23(1), 21-32.
- Dos Santos, A. B., Cervantes, F. J., & Van Lier, J. B. (2007). *Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology*. Bioresource technology, 98(12), 2369-2385.
- El Harfi, S., & El Harfi, A. (2017). *Classifications, properties and applications of textile dyes: A review*. Applied Journal of Environmental Engineering Science, 3(3), 00000-3.
- Erdoğan, M., (2018). *Sulu çözeltilerden reaktif red 45 boyar maddesinin fenton, fenton benzeri ve elektro-fenton prosesleri ile arıtımının incelenmesi*. Y.Lisans Tezi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı. Erzurum.
- Erkurt, E., (2008). *Aktif Karbon Adsorpsiyonu İle Boyarmadde Giderimi*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir.
- Ertugay, N., & Acar, F. N. (2017). *Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study*. Arabian Journal of Chemistry, 10, S1158-S1163.
- Estrada-Arriaga, E. B., Zepeda-Aviles, J. A., & García-Sánchez, L. (2016). *Post-treatment of real oil refinery effluent with high concentrations of phenols using photo-ferrioxalate and Fenton's reactions with membrane process step*. Chemical Engineering Journal, 285, 508-516.
- Federation, W. E., & APH Association. (2005). *Standard methods for the examination of*

water and wastewater. American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA.

Gholami, M., Nasser, S., Alizadehfard, M. R., & Mesdaghinia, A. (2003). *Textile dye removal by membrane technology and biological oxidation*. Water Quality Research Journal, 38(2), 379-391.

Golmohammadi, S., Ahmadpour, M., Mohammadi, A., Alinejad, A., Mirzaei, N., Ghaderpoori, M., & Ghaderpoori, A., (2016). *Removal of blue cat 41 dye from aqueous solutions with ZnO nanoparticles in combination with US and US-H₂O₂ advanced oxidation processes*. Environmental Health Engineering and Management Journal.

Gordon, P. F., & Gregory, P. (2012). *Organic chemistry in colour*. Springer Science & Business Media.

Gulrajani, M. L. (2001). *Present status of natural dyes*.

Gürtekin, E., & Şekerdağ, N. (2008). *Color removal from textile wastewater with fenton process*. Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 26(3), 216-226.

Herbst, W., & Hunger, K. (2006). *Industrial organic pigments: production, properties, applications*. John Wiley & Sons.

Imtiazuddin, S. M., Mumtaz, M., & Ahmed, T. (2016). *Removal Of Color From Textile Wastewater By The Fenton's Reagent*.

Jing, Z., & Cao, S. (2012). *Combined application of UV photolysis and ozonation with biological aerating filter in tertiary wastewater treatment*. International Journal of Photoenergy, 2012.

Joseph, J., Radhakrishnan, R. C., Johnson, J. K., Joy, S. P., & Thomas, J. (2020). *Ion-exchange mediated removal of cationic dye-stuffs from water using ammonium phosphomolybdate*. Materials Chemistry and Physics, 242, 122488.

Kausar, A., Iqbal, M., Javed, A., Aftab, K., Bhatti, H. N., & Nouren, S. (2018). *Dyes adsorption using clay and modified clay: a review*. Journal of Molecular Liquids, 256, 395-407.

Khalid, A., Khan, A. S., Nazlı, Z. I., Mahmood, T., Siddique, M. T., Mahmood, S., & Arshad, M. (2011). *Post-treatment of Aerobically Pretreated Poultry Litter Leachate using Fenton and Photo-Fenton Processes*. International Journal of Agriculture & Biology, 13(3).

Kiernan, J. A. (2001). *Classification and naming of dyes, stains and fluorochromes*. Biotechnic & histochemistry, 76(5-6), 261-278.

Kocaer, F. O., & Alkan, U. (2002). *Boyarmadde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri*. Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 7, 47-55.

Koç, E., (2019). *Ultrasonik ve Fenton yöntemleri kullanılarak sulardan renk giderimi*. Y.Lisans Tezi. Eskişehir Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Teknolojisi Ana Bilim Dalı. Eskişehir.

Kuo, W. S., & Chen, W. Y. (2012). *Solar photocatalytic degradation of azo dye in aqueous suspension assisted by fresnel lens*. International Journal of Photoenergy, 2012.

Lee, Y. H., Matthews, R. D., & Pavlostathis, S. G. (2006). *Biological decolorization of reactive anthraquinone and phthalocyanine dyes under various oxidation– reduction conditions*. Water environment research, 78(2), 156-169.

Majumdar, A., Das, A., Alagirusamy, R., & Kothari, V. K. (Eds.). (2012). *Process control in textile manufacturing*. Elsevier.

Medel, A., Bustos, E., Esquivel, K., Godínez, L. A., & Meas, Y. (2012). *Electrochemical incineration of phenolic compounds from the hydrocarbon industry using boron-doped diamond electrodes*. International Journal of Photoenergy, 2012.

Moghaddam, S. S., Moghaddam, M. A., & Arami, M. (2010). *Coagulation/flocculation*

process for dye removal using sludge from water treatment plant: optimization through response surface methodology. Journal of hazardous materials, 175(1- 3), 651-657.

Naddeo, V., Ricco, D., Scannapieco, D., & Belgiorno, V., (2012). *Degradation of antibiotics in wastewater during sonolysis, ozonation, and their simultaneous application: operating conditions effects and processes evaluation.* International Journal of Photoenergy, 2012.

Özdemir, C., Öden, M. K., Şahinkaya, S., & Kalipçi, E. (2011). *Color removal from synthetic textile wastewater by sono-fenton process.* Clean–Soil, Air, Water, 39(1), 60-67.

Polat M. (2018). *Atıksularda renk ölçüm parametrelerinin karşılaştırılması.* Y.Lisans Tezi. Hasan Kalyoncu Üniversitesi Çevre Bilimleri ve Enerji Yönetimi. Gaziantep.

Poyatos, J. M., Muño, M. M., Almecija, M. C., Torres, J. C., Hontoria, E., & Osorio, F., (2010). *Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art.* Water, Air, and Soil Pollution, 205(1), 187-204.

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.* Bioresource technology, 77(3), 247-255.

Saiful Azhar, S., Abdul Ghaniey Liew, A., Suhady, D., Farizul Hafiz, K., & Hatim, M. I. (2005). *Dye removal from aqueous solution by using adsorption on treated sugarcane bagasse.*

Sektörel atık kılavuzları tekstil ve hazım giyim sektörü. (2016). Ankara: Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü.

Sevimli, M. F., & Sarıkaya, H. Z. (2002). *Ozone treatment of textile effluents and dyes: effect of applied ozone dose, pH and dye concentration.* Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology, 77(7), 842-850.

Sreeja, P. H., & Sosamony, K. J. (2016). *A comparative study of homogeneous and heterogeneous photo-Fenton process for textile wastewater treatment.* Procedia Technology, 24, 217-223.

Sirés, I., & Brillas, E. (2017). *Electro-Fenton process: fundamentals and reactivity.* In Electro-Fenton Process (pp. 1-28). Springer, Singapore.

Kaya, Ş., & Aşçı, Y. (2019). *Evaluation of Color and COD Removal by Fenton and Photo-Fenton Processes from Industrial Paper Wastewater.* Journal of the Institute of Science and Technology, 9(3), 1539- 1550.

Toprak, D., (2015). *Ultrases-Fenton oksidasyon yöntemi ile acid blue 264 boyar maddesinin oksitlenerek renk gideriminin araştırılması.* Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı. Mersin

Uyanık, S., & Çelikel, D. C. (2019). *Türk tekstil endüstrisi genel durumu.* Teknik Bilimler Dergisi, 9(1), 32-41.

Vankar, P. S. (2000). *Chemistry of natural dyes.* Resonance, 5(10), 73-80.

Yıldız, A. (2014). *Aktive edilmiş ceviz kabuğuna boyar madde adsorpsiyonu.* Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Welham, A., (2000). *The theory of dyeing (and the secret of life).* J. Soc. Dyers Colour. 116, 140–143

Zollinger, H., (1987). *Color Chemistry – Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes Pigments.* VCH, New York, NY.