

TC
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AZO BOYARMADDELERİNİN FOTOKİMYASAL
PROSESLER İLE GİDERİMİ**

Gülistan Deniz TURHAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

MALATYA
Aralık 2006

Tezin Başılığı: Azo Boyarmaddelerinin Fotokimyasal Prosesler ile Giderimi

Tezi Hazırlayan : Gülistan Deniz TURHAN

Sınav Tarihi : 11.01.2007

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jürisi yeleri

Prof. Dr. Kadim CEYLAN

Yrd. Doç. Dr. Özlem Esen KARTAL

Doç. Dr. Hüseyin KARACA

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof.Dr.Ali şAHİN
Enstitü Müdürü

Onur Sözü

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “ Azo Boyarmaddelerinin Fotokimyasal Prosesler ile Giderimi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynaçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Ad Soyad

Gülistan Deniz TURHAN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

AZO BOYARMADDELERİN FOTOKİMYASAL PROSESLER İLE GİDERİMİ

Gülistan Deniz TURHAN

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

76+ ix sayfa

2006

Danışman : Yrd.Doç. Dr. Özlem Esen KARTAL

Tekstil endüstrisi atık suları arıtılmadan alıcı su ortamlarına verilmeleri durumunda kontrolsüz anaerobik koşullarda toksik veya kanserojen aromatik aminleri oluşturmakta ve ayrıca estetik açıdan da sorunlar yaratmaktadır. Son yıllarda, organik bileşikler CO_2 , H_2O ya da inorganik tuzlara kadar parçalayan ya da biyolojik olarak giderilebilecek ürünlere dönüştüren ileri oksidasyon prosesleri geliştirilmiştir.

Bu çalışmada, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan C.I. Reactive Black 5(RB5) diazo boyarmaddesinin, İleri Oksidasyon Prosesleri'nden, Foto-Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$), Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) ve H_2O_2/UV yöntemleri ile renk(RB5 ve KOİ giderimi araştırılmıştır. RB5 (renk) ve KOİ giderimine etki eden Reactive Black 5 derişimi, H_2O_2 derişimi, Fe^{2+} derişimi ve sıcaklık gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Deneyler normal camdan yapılmış manyetik karıştırılmalı bir reaktörde gerçekleştirilmiş ve ışık kaynağı olarak 254 nm dalga boyunda 8 W'lık Hg lamba kullanılmıştır. Deneyler bir deneysel tasarım yöntemi olan tepki yüzey yöntemine (RSM) göre yapılmıştır. RSM nümerik optimizasyon yöntemi kullanılarak optimum giderim koşulları belirlenmiştir. Yapılan deneyler sonunda H_2O_2 ve Fe^{2+} derişimlerinin artmasıyla renk ve KOİ gideriminin arttığı, boyarmadde derişimin artmasıyla ise her iki giderimin de azaldığı gözlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: İleri oksidasyon yöntemleri, azo boyarmaddeler, Reactive Black 5, KOİ giderimi ve tepki yüzey yöntemi (RSM)

ABSTRACT

Masters Thesis

Removal of Azo Dyes by Photochemical Processes

Gülistan Deniz TURHAN

İnönü University
Graduate School of Natural and Applied Science
Chemical Engineering Department

76+ ix pages

2006

Supervisor: Yrd.Doç. Dr. Özlem Esen KARTAL

The effluents from textile waste waters cause the generation of toxic and carcinogenic aromatic amines in the case of uncontrolled anaerobic conditions in addition to aesthetic problems. In recent years advanced oxidation processes which are capable of mineralizing organic compounds to CO₂, H₂O and inorganic salts or destructing into biodegradable products have been developed.

In this study, the degradation of C.I. Reactive Black 5 diazo dye used widely in textile industry was investigated by Photo-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV), Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) and H₂O₂/UV processes in terms of decolorization and COD removal. The effect of concentrations of Reactive Black 5, H₂O₂, Fe²⁺ and temperature on the color and COD removal have been examined. Experiments were conducted in a magnetic stirred photoreactor and a UV lamp emitting 254 nm wavelength at 8 W was used as a light source. Experiments were planned by response surface methodology (RSM) which is one of the experimental design methods. Optimum conditions were determined by using numerical optimization method of RSM. Color and COD removal increased as H₂O₂ and Fe²⁺ dosages increased but decreased with the increase of initial RB5 concentration.

KEY WORDS: Advanced oxidation processes, azo dyes, Reactive Black 5, COD removal, response surface methodology (RSM)

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmamın her aşamasında, öneri ve desteğini esirgmeden beni yönlendiren danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Özlem Esen KARTAL' a çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında her türlü desteği sağlayan, hocam Doç. Dr. Hüseyin KARACA' ya teşekkür ederim.

Kimya Mühendisliği eğitimim boyunca yetişmemde emeği geçen Kimya Mühendisliği bölüm hocalarımdan başta Prof. Dr. Kadim CEYLAN olmak üzere bütün hocalarıma sonsuz teşekkürler ederim.

Bu çalışma İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2005/67 numaralı proje ile desteklenmiştir. Sağlanan maddi destekten dolayı İnönü Üniversitesi Rektörlüğü'ne teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım için gerekli boyarmaddeyi temin etmemi sağlayan arkadaşım Beril Tekstil İşletme Müh. Meral TATLI' ya çok teşekkür ederim.

Boyarmadde atık suyu temin etmeme yardımcı olan KARAGÖZLÜLER TEKSTİL çalışanlarından Boyahane Müd.Yrd. Hamdi YILDIRIM' a teşekkür ederim.

Ayrıca tüm hayatım boyunca olduğu gibi tez çalışmalarım süresince de benden desteklerini esirgemeyen değerli AİLEM'e ve özellikle de babam Rıza TURHAN'a çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	ÖZET.....	i
	ABSTRACT.....	ii
	TEŞEKKÜR.....	iii
	İÇİNDEKİLER.....	iv
	ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
	ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
	SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
1.	GİRİŞ.....	1
1.1.	Çalışmanın Amacı.....	1
1.2.	Çalışmanın Yöntemi.....	2
1.3.	Kaynak Özetleri.....	2
1.3.1.	Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂) Prosesi ile Yapılan Çalışmalar.....	2
1.3.2.	Foto-Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV) Prosesi ile Yapılan Çalışmalar.....	4
1.3.3.	H ₂ O ₂ /UV Prosesi ile Yapılan Çalışmalar.....	6
2.	KURAMSAL TEMELLER.....	9
2.1.	Tekstil Endüstrisi.....	9
2.2.	Boyarmaddeler.....	9
2.3.	Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması.....	9
2.3.1.	Suda Çözünen Boyarmaddeler.....	9
2.3.1.1.	Anyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler.....	10
2.3.1.2.	Katyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler.....	10
2.3.1.3.	Zwitter İyon Karakterli Boyarmaddeler.....	10
2.3.2.	Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler.....	10
2.3.2.1.	Substratta Çözünen Boyarmaddeler.....	10
2.3.2.2.	Organik Çözücülerde Çözünen Boyarmaddeler.....	10
2.3.2.3.	Geçici Çözünürlüğü Olan Boyarmaddeler.....	10
2.3.2.4.	Polikondensasyon Boyarmaddeler.....	11
2.3.2.5.	Elyaf İçinde Oluşturulan Boyarmaddeler.....	11
2.3.2.6.	Pigmentler.....	11
2.4.	Boyarmaddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması.....	11
2.4.1.	Bazik Boyarmaddeler.....	11
2.4.2.	Asit Boyarmaddeler.....	11
2.4.3.	Direkt Boyarmaddeler.....	12
2.4.4.	Mordan Boyarmaddeler.....	12
2.4.5.	Reaktif Boyarmaddeler.....	13
2.4.6.	Küpe Boyarmaddeler.....	13
2.4.7.	İnkişaf Boyarmaddeler.....	14
2.4.8.	Metal-Kompleks Boyarmaddeler.....	14
2.4.9.	Dispersiyon Boyarmaddeler.....	14
2.4.10.	Pigment Boyarmaddeler.....	14
2.5.	Boyarmaddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması.....	15
2.6.	Azo Boyarmaddeler.....	15
2.7.	Azo Boyarmaddelerin Adlandırılması.....	17
2.7.1.	Molekülündeki Azo Grubu Sayısına Göre Azo Boyarmaddelerinin Sınıflandırılması.....	18
2.7.1.1.	Monoazo Boyarmaddeler.....	18
2.7.1.2.	Diazo Boyarmaddeler.....	18
2.7.1.3.	Trisazo Boyarmaddeler.....	18

2.7.1.4.	Tetrakisazo Boyarmaddeler.....	19
2.7.2.	Uygulama Alanına Göre Azo Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....	19
2.7.2.1.	Anyonik Azo Boyarmaddeler.....	20
2.7.2.2.	Katyonik Azo Boyarmaddeler	20
2.7.2.3.	Azoik Boyarmaddeler.....	20
2.7.2.4.	Dispersiyon Azo Boyarmaddeler	20
2.7.2.5.	Pigment Azo Boyarmaddeler	21
2.7.2.6.	Solvent Boyarmaddeler	21
2.8.	Tekstil Atık Sularının Özellikleri	22
2.9.	Tekstil Atık Sularının Alıcı Ortama Etkileri.....	22
2.10.	Tekstil Endüstrisinde Atık Su Arıtma Yöntemleri.....	23
2.10.1.	Fiziksel Yöntemler.....	23
2.10.1.1.	Havayla Sıyırma	23
2.10.1.2.	Adsorpsiyon	23
2.10.1.3.	Membran Filtrasyon.....	24
2.10.1.4.	İyon Değişimi.....	24
2.10.2.	Kimyasal Yöntemler.....	26
2.10.2.1.	Sodyum Hipoklorit (NaOCl)	26
2.10.2.2.	Elektrokimyasal Yöntem.....	26
2.10.2.3.	Kimyasal Yumaklaştırma ve Çöktürme Yöntemleri	27
2.10.2.4.	Curcubituril ile Giderim	27
2.10.3.	Biyolojik Yöntemler.....	27
2.10.3.1.	Aerobik Yöntem.....	27
2.10.3.2.	Anaerobik Yöntem.....	28
2.10.3.3.	Biyosorpsiyon	29
2.11.	İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)	29
2.11.1.	Homojen Fotokimyasal Oksidasyon Prosesleri.....	31
2.11.1.1.	H ₂ O ₂ /UV Prosesi.....	31
2.11.1.2.	Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂) Prosesi.....	34
2.11.1.3.	Foto-Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV) Prosesi.....	34
2.11.1.4.	O ₃ /UV Prosesi.....	35
2.11.2.	Heterojen Fotokatalitik Oksidasyon	36
2.11.2.1.	Yarı İletkenlerin Özellikleri.....	36
2.11.2.2.	TiO ₂ /UV Prosesi.....	38
3.	MATERYAL VE YÖNTEM.....	39
3.1.	Materyal.....	39
3.2.	Deney Düzenegi.....	39
3.3.	Deney Yöntemi.....	40
3.4.	KOİ Analiz Yöntemi.....	41
3.5.	Deneysel Tasarım (Reponse Surface Method) Yöntemiyle Deney Planının Oluşturulması.....	42
3.5.1.	İki Düzeyli Faktoriyel Noktalar.....	42
3.5.2.	Eksenel Noktalar.....	42
3.5.3.	Merkezi Noktalar	43
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	47
4.1.	Boyarmadde Değişiminin RB5 ve KOİ Giderimine Etkisi.....	47
4.2.	H ₂ O ₂ Değişiminin RB5 ve KOİ Giderimine Etkisi.....	48
4.3.	Fe ²⁺ Değişiminin RB5 ve KOİ Giderimine Etkisi.....	51
4.4.	Diğer Fotokimyasal Proseslerle Yapılan Deneyler.....	53
4.5.	Spektrum Taraması Sonuçları.....	56

4.6.	Deneyisel Tasarım Yöntemiyle Elde Edilen Deneyisel Sonuçlar.....	58
4.7.	Optimizasyon Yöntemi.....	65
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	67
6.	KAYNAKLAR.....	69
EKLER		
EK 1.	Absorbans Ölçümlerinde Kullanılan Kalibrasyon Doğrusu.....	73
EK 2.	Türkiye'nin Toplam Güneş Enerjisi Potansiyeli	74
ÖZGEÇMİŞ	76

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Azosülfonik Asit.....	12
Şekil 2.2.	C.I. Acid Black 1.....	16
Şekil 2.3.	C.I. Acid Red 1.....	18
Şekil 2.4.	C.I. Acid Black 1.....	18
Şekil 2.5.	C.I. Direct Brown 1A.....	18
Şekil 2.6.	C.I. Direct Blue 71.....	19
Şekil 2.7.	C.I. Basic Brown 1.....	19
Şekil 2.8.	C.I. Pigment Yellow 1.....	21
Şekil 2.9.	C.I. Pigment Yellow 3.....	21
Şekil 2.10.	KOİ içeriğine göre atık su arıtım yöntemlerinin uygulanması.....	30
Şekil 2.11.	H ₂ O ₂ /UV prosesinin reaksiyonları.....	32
Şekil 2.12.	İletken, yalıtkan ve yarı iletkenlerin enerji düzeyleri.....	37
Şekil 2.13.	Bir yarı iletken fotokatalizörün fotoaktivasyon mekanizması.....	37
Şekil 3.1.	Deney düzeneği.....	40
Şekil 3.2.	CCD tasarım noktaları.....	43
Şekil 4.1.	Boyarmadde derişiminin RB5 giderimine etkisi.....	47
Şekil 4.2.	Boyarmadde derişiminin KOİ giderimine etkisi.....	48
Şekil 4.3.	H ₂ O ₂ derişiminin RB5 giderimine etkisi.....	49
Şekil 4.4.	H ₂ O ₂ derişiminin KOİ giderimine etkisi.....	50
Şekil 4.5.	Düşük RB5 ve Fe ²⁺ derişimlerinde H ₂ O ₂ derişiminin KOİ giderimine etkisi.....	50
Şekil 4.6.	Fe ²⁺ derişiminin RB5 giderimine etkisi.....	51
Şekil 4.7.	Fe ²⁺ derişiminin KOİ giderimine etkisi.....	52
Şekil 4.8.	Düşük RB5 ve H ₂ O ₂ derişiminde Fe ²⁺ derişiminin KOİ giderimine etkisi.....	53
Şekil 4.9.	UV, H ₂ O ₂ /UV, Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ , Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV proseslerinin karşılaştırılması.....	54
Şekil 4.10.	Güneş ışığının KOİ giderimine etkisi.....	55
Şekil 4.11.	Sıcaklığın KOİ giderimine etkisi.....	56
Şekil 4.12.	Atık su örneğinin % KOİ giderimi.....	56
Şekil 4.13.	RB5'in absorpsiyon spektrumu.....	57
Şekil 4.14.	KOİ giderimindeki deneysel ve tahmin edilen değerlerin karşılaştırılması.....	60
Şekil 4.15.	KOİ giderimine H ₂ O ₂ ve RB5'in etkisi.....	61
Şekil 4.16.	KOİ giderimine H ₂ O ₂ ve RB5'in etkisinin kontur grafiği.....	62
Şekil 4.17.	KOİ giderimine RB5 ve Fe ²⁺ 'in etkisi.....	63
Şekil 4.18.	KOİ giderimine RB5 ve Fe ²⁺ 'in etkisinin kontur grafiği.....	63
Şekil 4.19.	KOİ giderimine H ₂ O ₂ ve Fe ²⁺ 'in etkisi.....	64
Şekil 4.20.	KOİ giderimine H ₂ O ₂ ve Fe ²⁺ 'in etkisinin kontur grafiği.....	64
Şekil 4.21.	KOİ gideriminin optimizasyon grafiği.....	66
Şekil EK1.1	Absorbans ölçümlerinde kullanılan kalibrasyon doğrusu.....	73

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	İleri Oksidasyon Prosesleri.....	31
Çizelge 3.1.	C.I. Reactive Black 5'in özellikleri.....	39
Çizelge 3.2.	Bağımsız değişkenler ve düzeyleri.....	43
Çizelge 3.3.	CCD yöntemine göre belirlenen deneysel ve kodlanmış değerler....	46
Çizelge 4.1.	RSM deney sonuçları.....	58
Çizelge 4.2.	Varyans analiz (ANOVA) sonuçları.....	59
Çizelge 4.3.	Değişkenlerin optimizasyon kombinasyonları.....	65
Çizelge EK 2.1.	Türkiye'nin toplam güneş enerjisi potansiyelinin aylara göre dağılımı.....	74
Çizelge EK 2.2.	Türkiye'nin toplam güneş enerjisi potansiyelinin bölgelere göre dağılımı.....	75

SİMGELER VE KISALTMALAR

A_0	Sabit
A_i	Doğrusal terim sayısı
A_{ii}	İkinci derece terim katsayısı
A_{ij}	Birbiriyle çarpım halindeki terimlerin katsayısı
ε	Hata terimi
BOD	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
C.I.	Color Index
CCD	Merkezi Karma Tasarım
C_0	Başlangıç derişimi
C_{RB5}	RB5 derişimi
KOI	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
KOI_0	Başlangıç Kimyasal Oksijen İhtiyacı değeri
İOP	İleri Oksidasyon Prosesleri
RB5	Reactive Black 5
RSM	Tepki Yüzeyi Yöntemi
λ_{max}	Maksimum dalga boyu
e^-	Elektron
h^+	Boşluk
2^n	Faktoriyel nokta
X_1	Boyarmadde derişimi, mg/L
X_2	H_2O_2 derişimi, mg/L
X_3	Fe^{2+} derişimi, mg/L
$x_1, x_2, x_3, \dots, x_k$	Bağımsız değişkenlerin kodlanmış değerleri
X_i	i değişkeninin kodlanmamış değerleri
X_i^*	i değişkeninin merkezi noktadaki kodlanmamış değeri
ΔX_i	Adım aralığı
Y	Tepki

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Amacı

Yeraltı ve yüzey sularına karışan maddeler; suların fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini değiştirmesi sonucu su kirliliğine neden olmaktadır. Kirlenen su ortamları, hem insan sağlığı hem de aynı ekosistem içinde yaşayan diğer canlılar açısından tehlike oluşturmaktadır. Özellikle endüstriyel prosesler, doğal su sistemine zarar verebilecek atık sular oluşturmaktadır. Bu endüstrilerden biri de tekstil endüstrisidir. Bu endüstride boyama ve bitim işlemleri aşamalarında ortaya çıkan renkli atık sular, hem doğrudan alıcı su ortamlarına verilmeleri durumunda kontrolsüz anaerobik koşullarda toksik ve kanserojen aromatik aminleri oluşturmaları hem de estetik görünümleri bozmaları bakımından çevreye zarar vermektedir. Dünyada yılda yaklaşık olarak 700.000 ton boya üretilmektedir. Bunların yaklaşık % 50'sini azo boyarmaddeler oluşturmaktadır. Tekstil endüstrisinde, doğal ve sentetik malzemeleri boyamada yaygın olarak kullanılan azo boyarmaddeler; azot-azot çift bağ (-N=N-) yapısındadır ve biyolojik olarak aerobik koşullarda giderilememektedir. Anaerobik koşullarda renk giderimi azo bağların kırılması ile sağlanmakta, ancak bu durumda boyarmaddeden daha toksik aminler oluşmaktadır. Biyolojik yöntemler dışında aktif karbon, filtrasyon gibi fiziksel yöntemlerle de organik maddelerin giderilme olanağı vardır; ancak bu yöntemlerde organik maddeler bir fazdan diğer faza aktarılmaktadır. Artan çevre kirliliği nedeniyle organik maddelerin bir fazdan diğer faza aktarılması yerine CO₂, H₂O ya da toksik olmayan bileşiklere ya da biyolojik olarak giderilebilecek bileşiklere kadar parçalanabileceği yeni bir yöntem geliştirilmeye çalışılmaktadır. Geliştirilmekte olan bu yöntem İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) olarak adlandırılmaktadır.

İOP'nin temelini güçlü bir oksitleyici olan OH[•] radikali oluşturur. OH[•] radikalleri bir çok organik bileşiği parçalama özelliğine sahiptir. İOP'leri, Fe²⁺/H₂O₂ (Fenton), Fe²⁺/H₂O₂/UV (Foto-Fenton), H₂O₂/UV, O₃/UV, O₃/H₂O₂/UV ve TiO₂ gibi yarı iletkenlerin katalizör olarak kullanıldığı prosesleri içermektedir.

İOP'nin biyolojik olarak giderilemeyen organik maddelere uygulanma olanağı olduğundan, biyolojik arıtmadan önce bir ön arıtım yöntemi olarak kullanılabilir. Bu proseslerin en büyük üstünlüğü, Foto-Fenton ve TiO₂/UV gibi proseslerde güneş ışığı varlığında OH[•] radikali oluşumunun sağlanabilmesidir. Bu nedenden dolayı gelecek vadeden bir yöntemdir.

Bu çalışmada, günümüz tekstil endüstrisinde pamuklu, keten, yün, ipek gibi maddelerin boyanmasında yaygın olarak kullanılan, ancak su ile hidrolize olmasıyla birlikte atık suya geçme miktarının fazla (% 10-50) olmasından dolayı seçilen, C.I. Reactive Black 5 (RB5) diazo boyarmaddesinin İOP'den Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), Foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) ve $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ prosesleri ile renk giderimi (% RB5) ve KOİ giderimi araştırılmıştır. Ayrıca renk ve KOİ giderimine etki eden boyarmadde derişimi, H_2O_2 derişimi, Fe^{2+} derişimi ve sıcaklık gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir.

Bu çalışma; Giriş, Kuramsal Temeller, Materyal ve Yöntem, Bulgular ve Tartışma, Sonuç ve Öneriler ve Kaynaklar olmak üzere 6 bölümünden oluşmaktadır.

1.2. Çalışmanın Yöntemi

Deneyisel çalışmalarda, normal camdan yapılmış manyetik karıştırılmalı bir reaktör ve UV kaynağı olarak 8 W'lık Hg lamba kullanılmıştır. RB5 ve KOİ giderimi için yapılan deneyler, bir deneysel tasarım yöntemi olan Tepki Yüzeyi Yöntemi (Response Surface Method, RSM)'ne göre oluşturulmuştur. Deneylerde absorbans ölçümleri UV-Visible spektrofotometre ile ve KOİ ölçümleri ise KOİ test kitleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

1.3. Kaynak Özetleri

1.3.1. Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) Prosesi ile Yapılan Çalışmalar

Meriç et al. [1] çalışmalarında, Reactive Black 5 (RB5)'in Fenton prosesi ile renk ve KOİ giderimini araştırmışlardır. pH, sıcaklık, RB5 derişimi, FeSO_4 ve H_2O_2 derişimleri, bu çalışmada giderim üzerine etki eden parametreler olarak ele alınmıştır. Başlangıç RB5 derişimleri 100 ve 200 mg/l olarak seçilmiştir. 100 mg/l RB5 için, optimum pH 3 ve optimum sıcaklık 40 °C olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu optimum koşullarda, 100 mg/l FeSO_4 ve 400 mg/l H_2O_2 derişimlerinde yapılan deneylerde, % 99 renk giderimi ve % 71 KOİ giderimi gözlenmiştir. RB5 derişimi 200 mg/l için, 1000 mg/l H_2O_2 ve 225 mg/l FeSO_4 derişimleri alınarak optimum koşullarda yapılan deneylerde ise % 84 KOİ giderimi gerçekleşmiştir. Ayrıca bu çalışmada ürünün toksik değerleri test edilmiştir. RB5 derişimi 75 mg/l iken % 25, 100 mg/l iken ise % 100 toksik etki görülmüştür. Sonuç olarak, derişim arttıkça toksik etkinin arttığı belirlenmiştir.

Meriç et al. [2] yaptıkları çalışmada, 4 reaktif boyarmadde karışımlarının [Remazol Black 5 (RB5), Remazol Red RB (RR), Remazol Yellow 84 (RY), Remazol

Brilliant Blue (RB)] Fenton prosesi ile KOİ ve renk giderimini araştırmışlardır. Deneylerde optimum pH, sıcaklık, FeSO₄ ve H₂O₂ derişimleri belirlenmiştir. 100 mg/l (RB+RY), 200 mg/l (RB+RR), 300 mg/l (RB+RR+RB+RY) ve 400 mg/l (RR+RB+RY) karışımlarında çalışılmıştır. 30 °C ve pH 2.5 değerinde RB5+RR karışımı için FeSO₄ ve H₂O₂ derişimleri sırasıyla 400 mg/l ve 800 mg/l alınarak yapılan deneylerde, % 96 KOİ ve % 99 renk giderimi gözlenmiştir. RB5+RR+RB+RY karışımı için optimum koşullar, 50 °C sıcaklık, pH 4.0, FeSO₄ derişimi 500 mg/l ve H₂O₂ derişimi 1000 mg/l olarak belirlenmiştir. H₂O₂ derişiminin 600 mg/l'den 900 mg/l'ye artırılmasıyla KOİ gideriminin % 88'den % 92'ye arttığı tespit edilmiştir. RB5 boyarmaddesinin KOİ gideriminin, RR boyarmaddesinin KOİ gideriminden çok daha zor olduğu gözlenmiştir. Bu nedenden dolayı RB5+RR karışımının giderimi için gerekli H₂O₂ miktarı artmaktadır. Bu karışım için, optimum H₂O₂ derişiminde (800 mg/l) % 97 renk ve % 90 KOİ giderimi saptanmıştır. Optimum pH'ın 2.5–4 arasında olduğu ve bütün pH değerlerinde % 99'dan daha fazla renk giderildiği ancak maksimum KOİ (% 96) gideriminin pH 2.5'te olduğu gözlenmiştir. Optimum sıcaklıkta (30 °C), % 96 KOİ ve % 99 renk giderimi elde edilmiştir.

Muruganandham et al. [3] çalışmalarında, Reactive Orange 4 (RO4) reaktif azo boyarmaddesinin Fenton ve Foto-Fenton proseslerini kullanarak fotokimyasal olarak giderimini araştırmışlardır. Çözelti pH'ının, H₂O₂ ve Fe²⁺ derişimlerin etkileri incelenmiştir. Boyarmadde derişiminin artmasıyla giderimin azaldığı gözlenmiştir. Bu çalışmada, yalnızca H₂O₂ kullanılarak % 8.55 renk giderimi sağlanırken, ortama Fe²⁺ eklendiğinde 20 dakika sonunda giderim % 56.2 yükselmiştir. H₂O₂ derişiminin 5 mmol'den 15 mmol'e artırılmasıyla renk gideriminin 20 dakika sonunda % 46.74'den % 65.74'e yükseldiği tespit edilmiştir. H₂O₂ eklenmesiyle OH[•] radikali derişiminin artmasından dolayı renk gideriminin arttığı, fakat H₂O₂'nin yüksek miktarlarında, H₂O₂'in hidroksil radikalleri ile reaksiyona girmesinden dolayı renk gideriminin azaldığı saptanmıştır. Fenton prosesini etkileyen önemli parametrelerden biri Fe²⁺ iyonları miktarıdır. Fenton prosesinde Fe²⁺ derişiminin 0.001 mmol'den 0.1 mmol'e artırıldığında, 20 dakikada sonunda renk giderimi % 77.1'den % 83.53'e artmıştır. Renk giderimi için optimum Fe²⁺ miktarının 0.075 mmol olduğu belirlenmiştir. Foto-Fenton prosesinde ise UV ışığının gücü, 16 W'dan 64 W'a çıkarıldığında 20 dakika sonunda giderim % 56.81'den % 81.36'ya yükselmiştir.

Ramirez et al. [4] çalışmalarında, Orange II azo boyarmaddesinin Fenton prosesi ile giderimini, deneysel tasarım yöntemi kullanarak gerçekleştirmişlerdir. H₂O₂

derişimi, sıcaklık, Fe^{2+} : H_2O_2 oranı ve pH etkileri incelenmiştir. Bu çalışmada, optimum pH 3 ve boyarmadde derişimi 0.3 mM olarak belirlenmiştir. Renk giderimi yanında Toplam Organik Karbon (TOC) ölçümleride yapılmıştır. Deneyler, 0.3 l kapasiteli magnetik karıştırırmalı normal camdan yapılmış ceketli kesikli bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. 50 °C’de, 15.0 mM H_2O_2 derişiminde ve Fe^{2+} : H_2O_2 = 0.05 oranında yapılan deneylerde, renk giderimi % 99.0 ve TOC giderimi ise % 72.3 olarak belirlenmiştir.

1.3.2. Foto-Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$) Yöntemi İle Yapılan Çalışmalar

Neamtu et al. [5] çalışmalarında, C.I. Reactive Yellow 84 (RY84) ve C.I. Reactive Red 120 (RR120) azo boyarmaddelerinin Foto-Fenton prosesi ile TOC, KOİ ve renk giderimini incelemişlerdir. pH, UV lambasının gücü ve H_2O_2 derişimi gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Ayrıca Vibrio Fisheri bakterisi kullanılarak toksisite testi gerçekleştirilmiştir. Deneyler farklı pH (2, 3, 6.5 ve 9.7) aralıklarında ve farklı $FeSO_4/H_2O_2$ (1:10, 1:15, 1:20) oranlarında ve 15 W’lık UV ışığı kullanılarak yapılmıştır. pH’ın 3 ve $FeSO_4/H_2O_2$ oranının 1:20 olduğu koşullar, optimum koşullar olarak belirlenmiştir. H_2O_2 miktarı arttıkça renk gideriminin arttığı gözlenmiştir. $FeSO_4/H_2O_2$ = 1:20 oranında RY84 ve RR120 için renk giderimi, sırasıyla % 97.53 ve % 98.02 ve KOİ giderimi ise sırasıyla % 81.34 ve % 85.05’dir. TOC giderimi RY84 için % 49.32 ve RR120 için % 73.52’dir. Diğer yöntemlerle yapılan kıyaslamalar sonucunda Foto-Fenton prosesinin daha etkili olduğu gözlenmiştir.

Ruppert et al. [6] çalışmalarında, 4-Clorophenol (4CP) çözeltisinin 320 nm’de Foto-Fenton prosesi ile fotokimyasal bozunmasını araştırmışlardır. Bu çalışmada başlangıç boyarmadde derişiminin ve ışık şiddetinin etkisi incelenmiş ve ayrıca TOC ölçümleri yapılmıştır. Çözeltinin başlangıç pH’ı 3.3 olarak alınmıştır. Işık şiddeti arttıkça TOC giderimi artmaktadır. Başlangıç 4CP derişimi artırıldığında ise TOC gideriminin azaldığı gözlenmiştir. Bu bileşiğin mineralizasyona uğrayarak CO_2 ’e dönüşümü 4.5 saatlik reaksiyon süresi sonunda olmuştur.

Ravina et al. [7] çalışmalarında, Foto-Fenton prosesini kullanarak Diclofenac (2-[(2,6-dichlorophenly)amino]benzene-aseticacid) çözeltisinin giderimini araştırmışlardır. 254 nm (400 W) dalga boyunda 1 saat boyunca TOC giderimi incelenmiştir. Işık kaynağının çeşidi, şiddeti ve Fe^{3+} derişimi gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Diclofenac bozunması sırasında KOİ değerlerinde azalma gözlenmiştir. Mineralizasyon için aktivasyon enerjisi 4.02 kcal/mol olarak tespit edilmiştir. Ayrıca

254 nm ve 366 nm olmak üzere iki farklı dalga boyunda çalışılmıştır. Işık şiddetinin Diclofenac bozunmasını etkilediği belirlenmiştir.

Bali et al. [8] çalışmalarında, Direct Yellow 12 (DY12) ve Direct Red 28 (DR28) boyarmaddelerinin Foto-Fenton prosesi kullanarak giderimini incelemiştir. Deneyler, 2 l'lik normal camdan yapılmış reaktörde gerçekleştirilmiştir. Işık kaynağı olarak 16 W gücünde 254 nm dalga boyunda düşük basınçlı monokromatik civa lambası kullanılmıştır. Çözeltiye katalizör olarak Fe^{2+} iyonlarının eklenmesiyle renk giderim hızının önemli ölçüde artırdığı belirlenmiştir. Sadece 5 dakikalık bir reaksiyon süresi sonunda DY12 ve DR28 için elde edilen renk giderimi sırasıyla % 88 ve % 85 olarak gözlenmiştir. Elde edilen KOİ giderimi, DY12 için 60 dakika sonunda % 100 ve DR28 için 90 dakika sonunda % 98 olarak tespit edilmiştir. Her iki boyarmaddenin fotokimyasal parçalanmasının birinci derece reaksiyon kinetiğine uyduğu belirlenmiştir. Giderime en dirençli boyarmadde DR28 olarak gözlenmiştir. Foto-Fenton prosesinde renk giderimindeki artış Fe^{2+} iyonlarının eklenmesiyle OH⁻ radikallerinin miktarının artması ile açıklanabilir. Fakat Fe^{2+} miktarının fazla olması inhibisyon etkisi yapabilmektedir. DY12 boyarmaddesinin Foto-Fenton prosesi ile gideriminde Fe^{2+} miktarı 5 mg/l'den 25 mg/l'ye artırılmasıyla giderimin 5 dakikalık reaksiyon süresi sonunda % 88'den % 64'e düştüğü gözlenmiştir. DY12 için maksimum giderim 30 dakika sonunda % 97 olarak saptanmıştır. H_2O_2/UV prosesinde ise bu süre 45 dakikadır. DR28 boyarmaddesi için H_2O_2/UV prosesinde 120 dakika sonunda % 70 renk giderimi elde edilirken, Foto-Fenton prosesi ile 45 dakikada % 97 renk giderimi elde edilmiştir. Foto-Fenton prosesi, tam mineralizasyonu ve renk giderimi için gerekli olan reaksiyon süresini H_2O_2/UV prosesine göre önemli ölçüde kısaltmaktadır.

Malato et al. [9] klorfenol bileşiklerinin giderimi için, solar Foto-Fenton ve solar fotokatalitik yöntemlerin uygulandığı bir pilot tesis kurmuşlardır. Güneş ışığından yararlanmak için parabolik kollektörler kullanılmıştır. Parabolik kollektörlerin yüzeyi 32 m² ve toplam hacmi 260 l'dir. Bu yöntem sonunda % 90'lık bir renk giderimi elde edilmiştir.

Sarria et al. [10] çalışmalarında, 5-amino-6-metil-2-benzindiazo bileşiğinin giderimini incelemiştir. Solar Foto-Fenton prosesi ile biyolojik arıtmanın birlikte kullanıldığı bir pilot tesis kurmuşlardır. Bu sistemde parabolik kollektörler kullanılmıştır. Bu kollektörler 3 parçadan ve 8 tüpten oluşmaktadır. Bu çalışma sonunda % 90 mineralizasyon elde edilmiştir.

1.3.3. H₂O₂/UV Yöntemi İle Yapılan Çalışmalar

Ince [11] çalışmasında, H₂O₂/UV prosesi ile Remazol Black B boyarmaddesinin renk giderimini incelemiştir. Deneyler, 1 kW orta basınçlı Hg lambasının yerleştirildiği silindirik bir fotoreaktörde, boyarmadde derişimi 35-37.5 mg/l ve H₂O₂ derişimi 0-13.12 mg/l aralıklarında alınarak gerçekleştirilmiştir. 596 nm dalga boyunda UV ışık kaynağı kullanılarak H₂O₂ derişimin etkisi araştırılmıştır. Sonuçta H₂O₂ miktarının artması ile renk gideriminin arttığı gözlenmiştir. Yapılan kinetik çalışma sonucu, $k = \frac{\alpha + \beta H}{1 + \gamma H + E}$

şeklinde bir hız sabiti eşitliği türetilmiştir. Burada k= birinci derece renk giderim hız sabitini, H=H₂O₂ derişimini, E=hata ve α, β, γ =model parametrelerini göstermektedir.

Galindo et al. [12] monoazo boyarmadde çözeltilerinin, H₂O₂ varlığında fotooksidasyonu üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmada H₂O₂ ve boyarmadde derişiminin, sıcaklığın, pH'ın ve boyarmaddelerin kimyasal yapılarının etkileri incelenmiştir. Boyarmadde olarak C.I. Acid Orange 5, 6, 7, 20 ve 52 kullanılmıştır. Deneyler, 15 W'lık 253.7 nm dalda boyunda düşük basınçlı Hg lambasının yerleştirildiği bir fotoreaktörde gerçekleştirilmiştir. Düşük sıcaklık aralıklarında reaksiyonun etkilenmediği, H₂O₂'in asitli ortamlarda daha etkili olduğu ve düşük pH'larda giderimin artarak boyarmaddenin molekül yapısındaki değişikliklere neden olduğu gözlenmiştir. Boyarmadde derişiminin artmasıyla renk ve KOİ gideriminin zorlaştığı, H₂O₂ derişiminin artmasıyla ise renk ve KOİ gideriminin arttığı belirtilmiştir.

Georgiou et al. [13] çalışmalarında, birkaç çeşit azo reaktif boyarmaddelerin (Levafix ve Remazol) ve pamuklu tekstil atık sularının H₂O₂ varlığında ve UV ışığı altında bozunmalarını incelemişlerdir. Boyarmadde derişimi, 100 mg/l'dir. Işık kaynağı olarak dalga boyu 253.7 nm'de 120 W'lık UV lambası kullanılmıştır. İlk 20 dakika sonunda boyarmadde renginin giderildiği gözlenmiştir. Tekstil atık suyunda bulunan aromatik zincirlerin birçoğunun, 2 saat reaksiyon süresi sonunda bozunduğu ve TOC gideriminin % 80 olduğu tespit edilmiştir. Yüksek H₂O₂ (0.5-2 g/l) değerlerinde 1.5 saatten daha kısa sürede giderim gerçekleşmektedir. H₂O₂ kullanılmadığında, UV ışığı altında bir renk giderimi gözlenmemiştir. Azoreaktif boyarmaddelerin başlangıçta ara ürünlere, sonra benzen ürünlerine ve en son olarakta CO₂, H₂O ve inorganik tuzlara kadar bozunduğu belirlenmiştir. Optimum pH'ın 3-3.5 olduğu tespit edilmiştir. UV ışığı kullanılmadan yapılan deneyde 48 saat sonunda bir renk giderimi gözlenmemiştir. UV ışığı kullanıldığı zaman 2 saat sonunda % 70 KOİ elde edilmiştir.

Muruganandham et al. [14] çalışmalarında, Reaktif Orange 4 azo boyarmaddesinin H_2O_2 varlığında UV ışığı altında fotooksidasyonunu incelemişlerdir. Bu çalışmada reaksiyon pH'ının, H_2O_2 miktarının ve UV lamba gücünün etkileri araştırılmıştır. Ayrıca NaOH, NaCl ve Na_2CO_3 gibi boyamada kullanılan yardımcı kimyasal maddelerin renk giderimine etkilerini incelemişlerdir. Boyarmadde derişiminin artmasıyla bozunma hızının azaldığı ve bozunma hız reaksiyonunun birinci derece olduğu gözlenmiştir. Deneylerde 8 adet orta basınçlı Hg lambası (8 W) fotoreaktöre paralel olarak bağlanmıştır. Çalışmalar 365 nm' de gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, deneyler H_2O_2 varlığında hem UV ışığı kullanılarak hemde kullanılmadan yapılmıştır. UV ışığı kullanılmadan gerçekleştirilen deneyde % 8.55'lik renk giderimi ve % 3'lük KOİ giderimi gözlenmiştir. H_2O_2 /UV prosesinde ise 150 dakika sonunda % 88.68 renk giderimi ve % 59.85 KOİ giderimi elde edilmiştir. Bunun nedeni, UV ışığı etkisiyle OH⁻ radikali oluşumunun sağlanmasıdır. H_2O_2 etkisi çözelti pH'ına bağlıdır. Bu etkiyi incelemek için pH =1-8 aralığında deneyler yapılmış ve asidik ortamda (pH=2-4) H_2O_2 /UV prosesinin daha etkin olduğu gözlenmiştir. Ayrıca bu çalışmada H_2O_2 derişiminin etkileride araştırılmıştır. H_2O_2 derişiminin 5 mmol'den 20 mmol'e artırılmasıyla 150 dakika sonunda renk giderimi % 83.6'dan % 93.3'e ve % KOİ giderimi % 50.12'den % 75.6'ya yükselmiştir. H_2O_2 'in miktarı 20'den 25 mmol'a artırıldığında renk gideriminin % 98.3'ten % 94.3'e ve KOİ gideriminin ise % 75.62'den % 68.83'e azaldığı belirlenmiştir. Böylece 20 mmol H_2O_2 derişiminin fotooksidasyon için optimum değer olduğu gözlenmiştir. Çünkü düşük H_2O_2 derişiminde yeterince hidroksil radikali oluşmamakta ve bunun sonucunda da giderim azalmaktadır. UV lambanın gücünün 16 W'dan 64 W'a çıkarılmasıyla, 60 dakika reaksiyon süresi sonunda renk giderimi % 50.69'dan % 79.86'ya ve % KOİ gideriminin ise % 18.66'dan % 45.69'a yükseldiği belirlenmiştir. Bu çalışmada, ayrıca % KOİ ve renk giderimine boyarmadde derişiminin etkileri de araştırılmıştır. Boyarmaddenin başlangıç derişimi 1×10^{-4} mol/L'den 5×10^{-4} mol/L'ye artırıldığında renk gideriminin % 93.47'den % 60.97'ye ve KOİ gideriminin % 62.9'dan % 24.62'ye azaldığı gözlenmiştir. Eklenen Na_2CO_3 'ın, giderim hızını önemli ölçüde geciktirdiği belirlenmiştir. NaCl eklenmesiyle giderimde önemli bir değişim gözlenmemiştir. NaOH'in eklenmesinin de giderim hızına etki ettiği gözlenmiştir. Bunun nedenin ise; H_2O_2 derişiminin, NaOH'in ile H_2O_2 reaksiyonundan dolayı azalması ve NaOH eklenmesiyle alkali çözeltinin oluşmasıdır.

Bali [15] çalışmasında, Chrysophenine Yellow (DY12), Congo Red (DR28) ve Remazol Black B (RB5) azo boyarmaddelerinin H₂O₂/UV prosesinde giderimini araştırmıştır. Deneyle silindirik normal camdan yapılmış bir fotoreaktörde gerçekleştirilmiştir. 16 W'lık düşük basınçlı Hg buhar lambası (254 nm) UV kaynağı olarak kullanılmıştır. 100 mg/l derişimindeki DY12, RB5 ve DR28 boyarmaddeler için optimum H₂O₂ derişiminde, 58 dakika için % 45 ve 120 dakika için % 60 olarak gözlenmiştir. Bu çalışmada Box-Wilson deneysel tasarım yöntemi kullanılmıştır. % renk giderim değerleri DR28, DY12 ve RB5 boyarmaddeleri için sırasıyla % 85, % 100 ve % 100'dür. DR28, DY12 ve RB5 boyarmaddeleri için TOC giderim değerleri sırasıyla % 13, % 30 ve % 34'dür. H₂O₂ derişiminin artması ile giderimin arttığı, DR28 azo boyarmaddenin diğer boyarmaddelere göre daha zor bozunduğu ve renk giderim etkilerinin boyarmadde derişiminin artması ile azaldığı gözlenmiştir.

Shu et al. [16] çalışmalarında, C.I. Acid Black 1 (AB1) azo boyarmaddesinin fotokimyasal yöntemle renk giderimi sonuçlarından bir kinetik hız ifadesi geliştirmişlerdir. Ayrıca H₂O₂ ve UV ışığı varlığında renk giderimi incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda, 16 adet Hg basınçlı UV lambası (253.7 nm, 35 W/lamba)'nın yerleştirildiği bir fotokimyasal reaktör kullanılmıştır. Hız ifadesi çıkarmak için AB1 azo boyarmaddenin renk giderim kinetiği araştırılmıştır.

Shu et al. [17] çalışmalarında, Acid Orange 10 mono azo boyarmaddesinin H₂O₂/UV ile giderimini pilot tesiste incelemişlerdir. Akış hızı, UV ışık şiddeti, pH, H₂O₂ ve boyarmadde derişimi gibi parametrelerin etkileri incelenmiş ve kinetik hız katsayısını hesaplanmıştır. Bu çalışmada 3124 W ve 5000 W'lık UV ışığı kullanılarak yapılan deneylerde 26.9 dakika sonunda 5000 W'lık UV kaynağı için % 99'luk bir renk giderimi elde edilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Tekstil Endüstrisi

Tekstil sözcüğü, elyafın elde edilmesinden dokunmuş kumaş haline gelinceye kadar geçirdiği aşamalarla ilgili bir terimdir. Elyaf, genellikle tekstil hammaddeleri için kullanılan, gerilebilme ve kopma dayanıklılığı ile bükülebilme ve birbiri üzerine yapışma yeteneği olan uzun ince iplik ya da lifçiklere denir [18].

Tekstil endüstrisi, ham elyafı temizleme, dokuma, boyama, baskı ve apre gibi ana işlemlerden oluşmaktadır. Bu işlemlerin bir bölümü mekanik olup su gerektirmez. Ancak tekstil işlemlerinin çoğu ham elyafa çeşitli inorganik maddelerin, organik maddelerin ve suyun eklenmesini gerektirir. Özellikle tekstil ürünlerine daha çekici bir görünüm vermek için yapılan boyama işlemlerinde, elyaf molekülleriyle kimyasal bağlar yapan çok karmaşık organik yapıda kimyasal boyarmaddeler kullanılmaktadır. Kullanılan bu boyarmaddelerden dolayı da giderilmesi zor olan atık sular oluşmaktadır.

2.2. Boyarmaddeler

Kumaş, elyaf vb. ürünleri renkli hale getirmede uygulanan maddelere “boyarmadde” denir. Ancak her renk veren ya da renkli olan madde boyarmadde değildir. Boyarmaddelerle yapılan renklendirme, boyalarla yapılan renklendirme işlemine benzemez. Genellikle çözeltiler ya da süspansiyonlar halinde birçok boyama yöntemleriyle uygulanırlar. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Boyanacak maddeler boyarmadde ile devamlı ve dayanıklı bir şekilde birleşerek cismin yüzeyini yapı bakımından değiştirirler. Boyarmadde, cismin yüzeyi ile kimyasal bir etkileşmeye girerler. Boyanan yüzey kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumu alamaz [19].

Boyarmaddeler, kimyasal yapı, çözünürlük, boyama özellikleri gibi çeşitli özellikler göz önüne alınarak sınıflandırılmaktadır [19]. Bu çalışmada boyarmaddeler çözünürlüklerine, kimyasal yapılarına ve boyama özelliklerine göre sınıflandırılmıştır.

2.3. Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

2.3.1. Suda Çözünen Boyarmaddeler

Boyarmadde molekülü, en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyarmaddelerin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözüldürücü grup içermiyorsa bu grubu boyarmadde molekülüne sonradan eklenerek de çözünürlük sağlanabilir. Bu sınıfa giren boyarmaddeler 3 aşamada incelenir [19]:

2.3.1.1. Anyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler

Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ($-\text{SO}_3^-$) kısmen de karboksilik ($-\text{COO}^-$) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler.

2.3.1.2. Katyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler

Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak, bir bazik grup, örneğin $-\text{NH}_2$ asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunurlar.

2.3.1.3. Zwitter İyon Karakterli Boyarmaddeler

Bunların molekülünde hem asidik hem de bazik gruplar bulunur. Bunlar bir iç tuz oluştururlar. Boyama sırasında bazik ya da nötral ortamda anyonik boyarmadde gibi davranışlar gösterirler.

2.3.2. Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler

Tekstilde kullanılan ve suda çözünmeyen boyarmaddeleri altı grupta incelenmektedir [19].

2.3.2.1. Substratta Çözünen Boyarmaddeler

Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtılarak, özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu gruba girmektedir.

2.3.2.2. Organik Çözücülerde Çözünen Boyarmaddeler

Bu grupta olan boyarmaddeler her çeşit organik çözücüde çözünürler. Solvent boyarmaddeleri de denilen bu boyarmaddeler, spray halinde uygulanabilirler.

2.3.2.3. Geçici Çözünürlüğü Olan Boyarmaddeler

Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilirler. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri bu prensibe göre uygulanırlar.

2.3.2.4. Polikondensasyon Boyarmaddeleri

Elyaf üzerine uygulanırken ya da uygulandıktan sonra birbiri ile ya da başka moleküllerle kondanse olarak büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir.

2.3.2.5. Elyaf İçinde Oluşturulan Boyarmaddeler

İki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyarmaddeler bu gruba girer. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Örnek olarak Azoik boyarmaddeler gösterilebilir.

2.3.2.6. Pigmentler

Elyafa ve diğer enzimlere etki eden maddelere karşı affinitesi olmayan, boyarmaddelerden farklı yapıda bileşiklerdir. Pigmentler süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanırlar.

2.4. Boyarmaddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

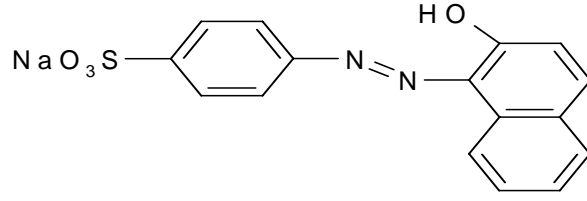
Genellikle boyama uygulayıcıları, boyarmaddenin kimyasal yapısı ile değil, onun hangi yöntemle elyafı boyayabildiğine bakarlar. Bu nedenle, bu yöntemlere göre boyarmaddeler aşağıdaki şekilde sınıflandırılır [19]:

2.4.1. Bazik Boyarmaddeler

Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak N ya da S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar. Elyaf-boyarmadde ilişkisi iyoniktir. Boyarmadde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturur. Bu boyama işlemi artık önemini yitirmiştir. Işık ve yıkama haslıkları düşüktür [19].

2.4.2. Asit Boyarmaddeler

Asit boyarmaddeler yün, ipek, poliamid elyafı boyamada kullanılır. Boyama işleminin asidik (pH=2-6) banyoda gerçekleştirilebilmesi nedeniyle bu ismi alan asit boyarmaddelerinin çoğu, molekül ağırlıkları 300-500 arasında olan sülfonik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Moleküllerinde 4'e kadar sülfonik asit grubu bulunur (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Azosulfonik Asit

Yukarıda bir örnek formül verilen, basit azosulfonik asitler bilinen ilk asit boyarmaddelerdir ve sülfürik asit gibi bir mineral (anorganik) asitle asitlendirilmiş banyoda, yünü renklendirmek için kullanılmışlardır. Ancak, bunun gibi basit boyarmaddelerin yıkama haslıkları istenilen haslık değerlerinden daha düşüktür. Bu boyarmaddeler, daha az sayıda çözüldürücü gruba sahiptir ve daha karmaşık büyük molekülüdür. Yüne kuvvetle adsorplanmaktadırlar. Daha iyi bir adsorpsiyon için sülfürik asit yerine asetik asit kullanılır. Daha sonraları çok yüksek haslığa sahip boyarmaddeler elde edilmiştir. Süper dink boyarmaddeleri adı verilen bu boyarmaddeler, amonyum asetat içeren nötral banyolarda uygulanabilir. Amonyum asetatın sıcakta açığa çıkan amonyağın ortamdan uzaklaştırılması ile , banyoya asidik karakter kazandırılır [19].

2.4.3. Direkt Boyarmaddeler

Bu boyarmaddeler genellikle sulfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarını içerirler. Yapı bakımından direkt ve asit boyarmaddeler birbirlerine benzerler. Direkt boyarmaddeler önceden bir işlem yapılmaksızın boyarmadde çözeltisinden selüloz ya da yüne doğrudan doğruya çekilirler. Elyafın iç kısımlarında hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler. Renkli kısımda bazik grup içeren direkt boyarmaddeler, sulu çözeltide zwitter iyon şeklinde bulunurlar. Suyu karşı dayanıklılığı (yaş haslıkları) sınırlıdır. Fakat boyama sonrası yapılan ek işlemlerle yaş haslıkları düzeltilebilir [19].

2.4.4. Mordan Boyarmaddeler

Birçok doğal ve sentetik boyarmadde bu sınıfa girer. Bunlar asidik ya da bazik fonksiyonel gruplar içerirler. Bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Bu nedenden dolayı hem elyaf hem de boyarmaddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan, boyarmaddeyi elyafa tesbit eden madde ya da bileşim) önce elyafa yerleştirilir; daha sonra elyaf ile boyarmadde suda çözünmeyen bir

bileşik vermek üzere reaksiyona sokulur. Böylece boyarmaddenin elyaf üzerinde tutunması sağlanır. Mordan olarak suda çözünmeyen hidroksitler oluşturan Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılır. Bu tuzların katyonları ile boyarmadde molekülleri elyaf üzerinde suda çözünmeyen kompleksler oluşturur. Günümüzde yalnız krom tuzları yün boyamada önem taşımaktadır [19].

2.4.5. Reaktif Boyarmaddeler

Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile kovalent bağ oluşturabilen reaktif gruplar içeren boyarmaddelerdir. Selülozik elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılan ve son yıllarda geliştirilen bu boyarmaddeler ayrıca yün, ipek ve poliamit boyanmasında da kullanılırlar. Kovalent bağ nedeniyle elyaf üzerine kuvvetle tutunurlar. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Bütün reaktif boyarmaddeler kromofor taşıyan renkli grup içerirler. Reaktif boyarmaddeler, genel olarak reaktif grubun kimyasal yapısına göre ya da bu grubun kimyasal reaktivitesinin derecesine göre asit kloritler, vinilsülfonlar, antrakınon türevleri gibi sınıflara ayrılır. Boyarmaddenin elyafı yaptığı bağın çok kuvvetli olması nedeniyle haslığı ve boyarmadde verimi üzerine etki eden önemli etkilere sahiptir. Reaktif boyamada istenmeyen yan reaksiyon ise boyarmaddenin % 15-40'a kadar hidrolize olmasıdır.

Yıkama haslıkları ve ışığa haslıkları iyi olması, parlak ve canlı renklere sahip olması, yüksek ölçüde tekrarlanabilirliğinin mümkün olması, hemen hemen tüm yarı ve tam kontinü yöntemlere göre uygulanabilir olması reaktif boyarmaddelerin üstünlüklerindedir. Reaktif boyarmaddelerin sakıncaları ise, klor haslıkları ve bazik çözeltilere haslıkları iyi olmaması, merserize, ağartma gibi işlemlere dayanıklı olmadıklarından terbiye görecektir, ipliğı boyalı kumaş dokumada kullanılmaması, bazik işlemlerde özellikle sıcaklık da yüksekse, liflere kovalent bağlanan boyarmaddenin bir kısmının koparak lifle reaksiyona girme yeteneğini kaybetmesidir [19].

2.4.6. Küpe Boyarmaddeleri

Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Bunlar indirgeme ile suda çözünür hale getirilirler ve bu halde iken elyafa çektirildikten sonra oksidasyonla yeniden çözünmez hale getirilirler. İndirgeme aracı olarak sodyum ditiyonit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) ve oksidasyon içinde oksijen kullanılır. Daha çok selülozik kısmen de protein elyafın boyanması ve baskısında kullanılırlar. Doğal kökenli olanları, indigo olarak bilinmektedir [19].

2.4.7. İnkışaf Boyarmaddeleri

Elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilen bütün boyarmaddeler bu sınıfa girer. Azoik boyarmaddeler bu sınıftandır. Bunlarda elyaf affinitesi olan bileşen önce elyafa emdirilir. Daha sonra ikinci bileşenle reaksiyona sokularak suda çözünmeyen boyarmaddeye dönüştürülerek hemen hemen bütün renk çeşitlemeleri elde edilir [19].

2.4.8. Metal-kompleks Boyarmaddeler

Belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdukları boyarmaddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynar. Metal katyonu olarak, Cr, Co, Cu ve Ni iyonları kullanılır. Cr kompleksleri daha çok yün, poliamid, Cu kompleksleri ise pamuk ve deri boyacılığında kullanılır. Işık ve yıkama haslıkları yüksektir.

2.4.9. Dispersiyon Boyarmaddeleri

Suda çözünebilme özelliğinden dolayı sudaki süspansiyonları halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir. Boyarmadde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilerek boyama, boyarmaddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşir. Dispersiyon boyarmaddeleri başlıca poliester elyafın boyanmasında kullanılır [19].

2.4.10. Pigment Boyarmaddeleri

Tekstil elyafı, organik ve anorganik pigmentlerle de boyanabilir. Daha çok organik olanları tercih edilir. Kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmazlar. Bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile elyaf yüzeyine bağlanırlar. Suda çözünmediklerinden dolayı sudaki yağ ve yağdaki su emülsiyonları şeklinde ince dağılmış olarak kullanılırlar. Emülsiyon, elyaf ya da kumaşa emdirildikten sonra bozular. Pigment, kumaş yüzeyinde ince dağılmış halde kalır. Özellikle açık renklerde yıkama ve ışık haslıkları iyidir. Sürtünme haslığının yüksek olmayışı, koyu renklerin elde edilememesi, bağlayıcı filmin hava etkisiyle parçalanması, bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi gibi sakıncaları vardır [19].

2.5. Boyarmaddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması

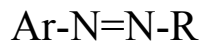
Boyarmaddeleri molekülün temel yapısı ya da molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı esas alınarak sınıflandırılabilir. Aşağıda boyarmaddelerin sentez ve pratik uygulamaları göz önüne alınarak yapılan bir kimyasal sınıflandırma verilmiştir [19]. Buna göre boyarmaddeler;

1. Azo boyarmaddeleri
2. Polimetin boyarmaddeleri
3. Nitrat ve nitrozo boyarmaddeleri
4. Arilmetin boyarmaddeleri
5. Aza annulen boyarmaddeleri
6. Karbonil boyarmaddeleri
7. Kükürt boyarmaddeleri

olmak üzere yedi gruba ayrılır.

2.6. Azo Boyarmaddeler

Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını oluşturan azo boyarmaddelerinin sayısı, diğer bütün boyarmaddelerin toplamına eşittir. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri dışında, diğer tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyarmaddelerin yapısında azo grubuna rastlanır. Bunlar, yapılarındaki kromofor grup olan azo ($-N = N-$) grubu ile karakterize edilir. Bu gruptaki azot atomları, sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomlarına bağlanır. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik (benzen naftalen ve türevleri) ya da heterosiklik halka, diğeri ise enolleşebilen alifatik zincire bağlı bir grup olabilir. Bu nedenle molekülde en az bir aril grubu bulunur. Azo boyarmaddeleri şu şekilde formüllendirebilir [19]:

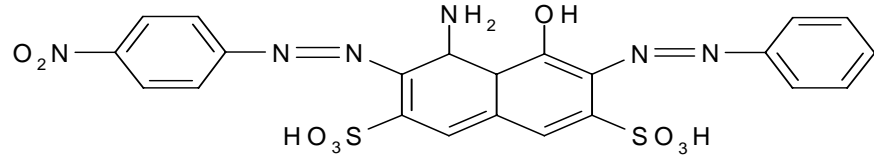


Burada R: Aril, heteroaril ya da enolleşebilen alkildir.

Alifatik grup içeren azo boyarmaddelerinin renk şiddetleri düşüktür. Renk tonları geniş bir spektruma sahiptir. Doğal boyarmaddelerin hiçbirinde azo grubuna rastlanmaz. Bu sınıf boyarmaddelerin hepsi sentetik olarak elde edilir. Sentezlerinin sulu çözelti içinde yapılması yanında, başlangıç maddelerinin sınırsız olarak değiştirilebilmesi çok sayıda azo boyarmaddesinin elde edilebilmesini sağlar.

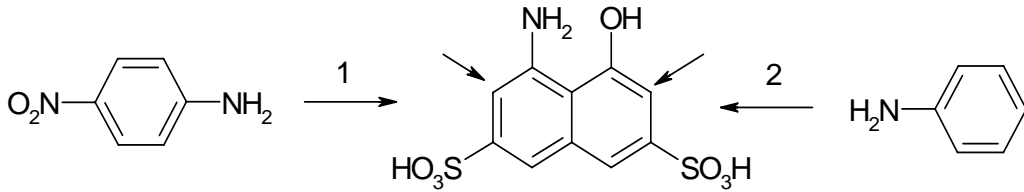
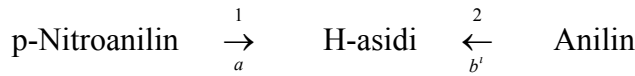
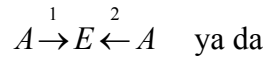
Moleküldeki azo grubuna göre mono-, dis-, tris-, tetrakis ... azo boyarmaddeleri olarak tanımlanırlar. Azo grubunu üç ya da daha fazla içerenlere poliazo boyarmaddesi de denilir. Bir azo boyarmaddesi a. formülü, b. sistematik adı ve c. pratik tanımlama yöntemi olmak üzere üç şekilde belirtilebilir.

a. Formülü:



b. Sistematik adı: 1-hidroksi 2-fenilazo-7 -8- amino-naftalin-3,6-disülfonik asid

c. Pratik Tanımlama Yöntemi: A: diazo bileşeni, E: kenetleme bileşeni olmak üzere aşağıdaki gibi bir genel formüllendirme yapılır.



Şekil 2.2. C.I.Acid Black 1

b. şıkında gösterilen sistematik adlandırma çok az kullanılır, ilk bakışta anlamlandırılmadığı gibi çok uzun bir söyleyiş tarzı vardır.

Pratik tanımlama yöntemi (c) genellikle çok kullanılır (Şekil 2.2). Bu yöntemde uygulanan genel sentezin bir şeması verilmektedir. Başlangıç maddeleri ve bağlanma yönlerinin yerleri genel hatları ile hemen göze çarpmaktadır. Bu tanımlama hem teknikte hem de literatürde yerleşmiştir. Dis- ve poliazo boyarmaddelerde oklar, kenetlenme yönünü, ok üstündeki rakamlar reaksiyon sırasını, harfler ise ortamın hangi şartlarda olması gerektiğini gösterir (a: asit, b: bazik gibi). Bütün önemli boyarmaddeler için pratik tanımlamanın yanı sıra Color Index'de ayrıca bir sınıflandırma yapılmıştır.

Boyarmaddenin ticari ismi, boyama özellikleri olduğu kadar açıklanarak hem kimyasal yapıları hem de boyama yöntemine göre tanımlaması Color Index içinde ayrıntılı bir şekilde verilmiştir. Örneğin (a) formülü ile verdiğimiz boyarmadde Color Index'de C.I. Acid Black 1 adı ile ya da C.I. 20470 referans numarası ile bulunabilir.

2.7. Azo Boyarmaddelerinin Adlandırılması

Azo boyarmaddelerinin adlandırılmaları ve sınıflandırılabilmeleri için bunların üretiminde kullanılan başlangıç maddeleri beş ana grupta toplanarak aşağıda belirtildiği gibi harflerle gösterilir [19].

A: Diazolanabilen primer amin

D: Tetrazolanabilen diammin

E: Kenetleme bileşeni (bir tek diazo bileşiğine eşdeğer)

M: Bir amino azo bileşiği şeklinde ikinci kez diazolanıp kenetlenebilecek yapıda bir primer aromatik amin

Z: iki ya da daha fazla diazonyum bileşiğine eşdeğer yapıda kenetleme bileşeni

Bu harfler, oklarla birlikte kullanıldığında azo boyarmaddelerinin değişik tiplerini gösterebilmek için çok uygundur. Örneğin, bir amin ve bir kenetleme bileşeninden elde edilen monazo boyarmaddesi, A→E şeklinde gösterilebilir. Her boyarmadde buna benzer bir şekilde, başlangıç maddelerinin geleneksel isimleri ile de daha açık bir şekilde gösterilebilir: Anilin→ β naftol gibi Poliazo boyarmaddelerinde kenetlenmenin sırasını belirtmek üzere ayrıca oklar numaralandırılır. Bunun yanında kenetleme ortamının asidliği ya da bazikliği belirtilir. Örneğin; C.I. Direct Black 4 boyarmaddesi şu şekilde şematize edilir.

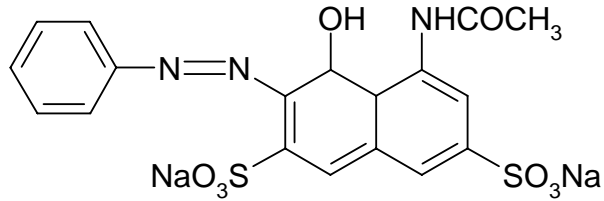


Yukarıdaki şekilde sembolize edilen azo boyarmaddeleri, moleküllerinde yer alan azo grubu sayısına ve uygulama alanlarına göre iki şekilde sınıflandırılır.

2.7.1. Molekülündeki Azo Grubu Sayısına Göre Azo Boyarmaddelerinin Sınıflandırılması

2.7.1.1. Monoazo Boyarmaddeler

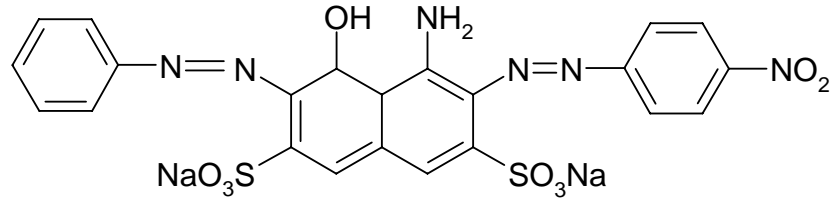
A→E şeklinde sembolize edilebilen boyarmaddelerin tümü bu sınıftandır. Diazo ve kenetleme bileşenlerinin farklı türlerine göre alt sınıflara ayrılabilir. Bu grupta Color Index'te kayıtlı 35 kadar boyarmadde vardır. Bu sınıfa örnek olarak, parlak kırmızı renkli Azo Geranine 2G (C.I. Acid Red 1) boyarmaddesi verilebilir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. C.I. Acid Red 1

2.7.1.2. Diazo Boyarmaddeler

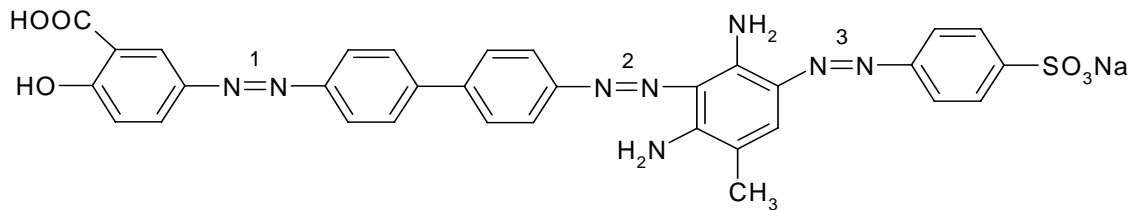
Örnek olarak Naphtalene Black 12B (C.I. Acid Black 1) verilebilir (Şekil 2.4).



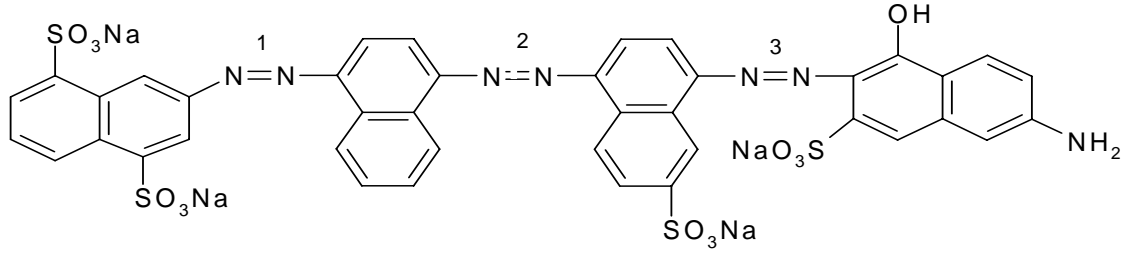
Şekil 2.4. C.I. Acid Black 1

2.7.1.3. Trisazo Boyarmaddeleri

C.I. Direct Brown 1A'yı (Şekil 2.5) ve C.I. Direct Blue 71 (Şekil 2.6) bu sınıfa örnek olarak gösterebiliriz.



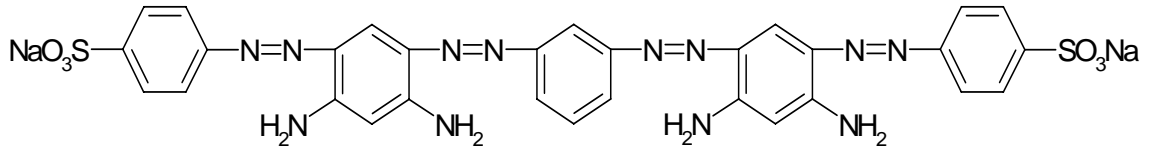
Şekil 2.5. C.I. Direct Brown 1A



Şekil 2.6. C.I. Direct Blue 71

2.7.1.4. Tetrakisazo Boyarmaddeler

Molekülündeki azo gruplarının sayısı arttıkça boyarmaddenin saf halde elde edilmesi gittikçe zorlaşır. Bu zorlaşma kısmen kenetlenmenin birden fazla yerde meydana gelmesi her kademedeki diazo bozunmasının olmasından dolayıdır. Tetrakisazo boyarmaddelerinin çoğunda molekül çok büyük olduğundan üretim kademeleri gösterilerek şematize edilir. Bunların çoğu kahverengi ve siyah renklerde olup selüloz ve deri boyarmaddesi olarak kullanılırlar. Diazolanmış sulfanilik asit iki molekülünün kenetlenmesi ile oluşan kahverengi boyarmadde Color Index’de C.I. Basic Brown 1 21000 ile kayıtlıdır. Bu madde aşağıdaki yapının bir karışımıdır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7.C.I. Basic Brown 1

2.7.2. Uygulama Alanına Göre Azo Boyarmaddelerinin Sınıflandırılması

Bu sınıflandırma altı grupta incelenir [19].

- 1- Anyonik azo boyarmaddeler
- 2- Katyonik azo boyarmaddeler
- 3- Azoik boyarmaddeler
- 4- Dispersiyon azo boyarmaddeleri
- 5- Pigment azo boyarmaddeleri
- 6- Solvent azo boyarmaddeleri

2.7.2.1. Anyonik Azo Boyarmaddeler

Molekülüne bağlı olarak bir anyonik grup taşıyan tüm boyarmaddelere anyonik boyarmaddeler denilmektedir. Çok sayıda boyarmadde içeren bu sınıfta renklilik veren grup olarak azo-, antrakinon, trifenilmetan- ve nitro- gruplarına rastlanır.

Çoğunlukla boyarmadde molekülüne anyonik karakter sağlayan hidrofil sülfonik asit grubudur. Nadiren karboksilik asit grubu da olabilir. Anyonik yapıdaki azo boyarmaddeler boyadığı materyalin türüne ve boyama yöntemine göre değişik sınıflara ayrılabilir. Örneğin, protein ve poliamid elyafı asidik ortamda boyayanlara asit boyarmaddeler, selülozik elyafa karşı substantivitesi yüksek olanlara direkt boyarmaddeler, boyarmadde molekülünde anyonik grup yanında elyaf ile kimyasal bir bağ oluşturabilen bir reaktif grup taşıyanları ise reaktif boyarmaddeler denilmektedir.

2.7.2.2. Katyonik Azo Boyarmaddeler

Moleküllerinde (+) yük taşıyan boyarmaddelere "katyonik boyarmaddeler" ya da "bazik boyarmaddeler" denilmektedir. Bu boyarmaddelerin kimyasal yapıları triaril karbonyum ve bunların azo analogları şeklindedir. Katyonik azo boyarmaddelerinin yapısında (+) yüklü grup olarak genellikle amonyum katyonu bulunmaktadır [19].

2.7.2.3. Azoik Boyarmaddeler

Azoik boyarmaddeler elyafa emdirilen kenetlenme bileşenlerine naftoller denilir. Suda çözünmediklerinden naftoller, ancak suda çözünebilen sodyum tuzları şeklinde uygulanabilirler [19].

2.7.2.4. Dispersiyon Azo Boyarmaddeler

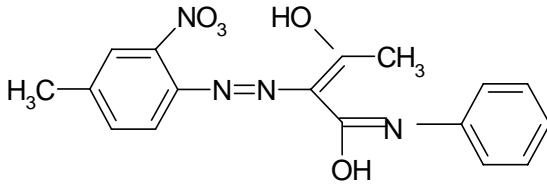
Tüm sentetik elyaf ile asetat ipeğini boyayabilen dispersiyon boyarmaddeleri suda çok az çözünürler. Elyafın boyanması boyarmaddenin sulu süspansiyonları içinde yapılır. Pigment boyarmaddeler gibi tamamıyla çözünmez olmadıklarından, boyama sırasında banyoda eser miktarda çözülmüş halde bulunur. Boyarmadde elyaf tarafından çekildiğinde, aynı miktar boyarmadde yeniden dispersiyondan çözeltiye geçer. Bu olay boyama işlemi boyunca devam eder. Bu boyarmaddelerin sudaki bu az miktardaki çözünürlükleri, moleküllerinde iyonik olmayan fakat su ile ilişkiye girebilen OH⁻ ya da NH₂⁻ gibi grupların bulunmasından ileri gelir.

Dispersiyon boyarmaddelerinin (% 50'si mono-, % 10'u dis- olmak üzere) % 60'ı azo ve % 25'i antrakinon bileşikleridir. Bunlardan sarı kırmızı ve turuncu olanları

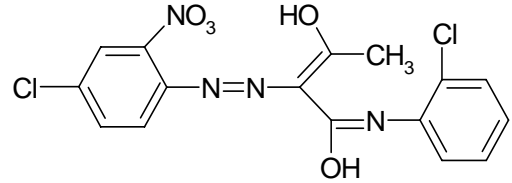
azobenzen türevleridir. Anyonik monoazo boyarmaddelerinin tersine, dispersiyon boyarmaddelerinde benzen türevleri kenetleme bileşeni olarak kullanılmaktadır. Bunlardan N-(2- hidroksietil-) ve N-(2-metoksietil) anilinler özellikle uygundur. Çünkü bunlardan elde edilen maddelerin boyama için gerekli eser çözünürlükleri vardır. Diazo bileşeni olarak, nitrodiazobenzenler kullanılsa da bu bileşiklerin yüksek sıcaklıklarda patlama tehlikeleri söz konusudur [19].

2.7.2.5. Pigment Azo Boyarmaddeleri

Suda çözünmeyen üç boyarmadde sınıfından biri olan pigment boyarmaddelerin organik yapıda olanları birkaç kimyasal sınıfa girer, örneğin başlıca sarı, turuncu, kırmızı ve kahverengi olanları azo yapısındadır. Azo pigmentlerinin çoğu bir azo grubu içerir. İki den fazla azo grubu içeren pigment bilinmemektedir. Asetoasetarilamidlerden türeyen sarı azo pigmentlerine bir örnek olarak C.I. Pigment Yellow 1 11680 ve C.I. Pigment Yellow 3 11710 boyarmaddelerini verebiliriz (sırasıyla Şekil 2.8 ve Şekil 2.9).



Şekil 2.8. C.I. Pigment Yellow 1



Şekil 2.9. C.I. Pigment Yellow 3

2.7.2.6. Solvent Boyarmaddeleri

Suda çözünmeyen boyarmaddelerden bir kısmına da solvent boyarmaddeler denir. Bunlar hidrokarbon ve diğer düşük polaritedeki solventlerde çözünenler ile polar çözücülerde çözünenler olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Birinci grup yağ ve vakslar, ikinci grup alkol ve esterde çözünen boyarmaddelerdir. Kimyasal yapı bakımından ise azo, azo metal-kompleks, triaril-metan, antrakinon gibi farklı sınıflardadır. Bunların azo yapısında olanları basit bileşenlerden oluşmuştur. Sarı turuncu ve kırmızı renklerdedir. Alkol, ester, glikol ve ketonda çözünebilir ve metal folyoları, kağıt ve selofanı şeffaf olarak boyayabilen bir azo metal- kompleks boyarmaddesi C.I. Solvent Red 8, 12715 dir [19].

Arıtmada en önemli sorun atık suların içerdiği bu boyarmaddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Renk giderimi yapılmadan alıcı ortamlara

verilen bu atık sular önemli çevre sorunlarına neden olmaktadır. Bu sorunların başında da estetik ve toksik etkiler gelmektedir [20].

2.8. Tekstil Atık Sularının Özellikleri

Su, hava ve toprakta çevre kirliliği, biyolojik ve kimyasal etkenler tarafından oluşur. Endüstriyel, evsel, tarımsal ve hayvancılık uygulamaları sonucu açığa çıkan ve içinde sağlığa zararlı biyolojik ve kimyasal maddeleri barındıran sulara ATIK SU denir [20]. Tekstil endüstrisinde, işlenen ham maddeler, kullanılan kimyasal ve yardımcı maddeler ile üretilen ara ürün özelliklerinin çeşitlilik göstermesinden dolayı farklı özellikte atık sular oluşmaktadır [21]. Bundan dolayı bir tekstil atık suyu arıtımında ayrıntılı bir karakterizasyon çalışması son derece önemlidir [20]. Tekstil endüstrisi atık sularını özgün biçiminin oluşmasında en önemli etken olan birimlerin başında gelen boyahanelerin atık suları; önemli derecede renk, sıcaklık, KOİ; içeren alkali karakterdeki atık sulardır. Bunun nedeni ise boyama işleme sırasında boyarmaddeler dışında yardımcı birçok kimyasal maddeler kullanılmasıdır. Aşağıda bu kimyasal maddeler sıralanmıştır:

- Tuzlar (sodyum klorür)
- Asit ve bazlar (Asitik asit, sülfirik asit, kostik, sodyum karbonat)
- pH tamponlayıcılar (trisodyum fosfat)
- Kompleks yapıcılar (EDTA)
- Dispersantlar (anyonik, katyonik ve iyonik olmayan deterjanlar)
- Oksidantlar, ağartıcılar (hidrojen peroksit, sodyum nitrit)
- İndirgenler [22]

Boya teknelerinde kullanılan boyarmaddeler ve kimyasal maddelerin fazlası, tekstilin istenen özellikte olması için yıkanarak tekstil malzemesinden uzaklaştırılır. Bu yıkama işi için oldukça fazla hacimli su tüketilmekte ve atık su oluşturulmaktadır [22].

2.9. Tekstil Atık Sularının Alıcı Ortama Etkileri

Tekstil atık sularının ortak özellikleri, yüksek BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı), yüksek sıcaklık, yüksek pH, çok fazla miktarda sızdaki katı maddeler ve çeşitli boyarmaddelerin neden olduğu renkliliktir. Bunlardan yüksek pH ve sıcaklık, atık suyun boşaltıldığı su kaynağında ekolojik dengeyi bozduğu için canlı organizmalara son derece zararlıdır. Organik madde miktarının bir göstergesi olan BOİ ise alıcı ortamda

kimyasal ve biyolojik değişmeler sonucunda ortamın çözülmüş oksijenini tüketerek canlıların ölmesine, kokuların oluşmasına ve su kalitesinin genel olarak bozulmasına neden olmaktadır. İnorganik maddeler de çok yüksek derişimlerdeki çözülmüş tuzlar nedeniyle suyun çeşitli amaçlar için kullanımını engellemekte, çözünmeyen tuzlar ise su kaynaklarının tabanına çökerek canlıların yaşamını zorlaştıran tabakalar oluşturmaktadırlar [23]. Askıda katı maddeler, sularda bulanıklığı artırmakta ve ışık geçirgenliğini azaltmaktadır. Bunun sonucunda sağlıklı bir ekosistem için gerekli olan fotosentez dengeleri bozulmaktadır [20]. Tekstil atık sularındaki boyarmaddeler ve deterjanlar gibi organik maddeler, kimyasal ve biyolojik değişimler sonucu döküldükleri suyun çözülmüş oksijeni tüketmektedirler. Ayrıca, boyamalardan ileri gelen renklilikte içme suyu temin edilen, dinlenme ve eğlenme amaçları ile kullanılan suyun estetik görünüşünü bozmaktadır.

2.10. Tekstil Endüstrisinde Atık Su Arıtma Yöntemleri

Tekstil endüstrisi atık suları için uygulanan arıtım yöntemleri üç gruba ayrılır.

1. Fiziksel Yöntemler
2. Kimyasal Yöntemler
3. Biyolojik Yöntemler

2.10.1. Fiziksel Yöntemler

2.10.1.1. Havayla Sıyırma

Bu yöntem atık suda çözülmüş uçucu organik bileşikleri gidermek için kullanılır. Bu işlem tank ve havuzlarda uygulanabildiği gibi dolgulu kolon ve kulelerde de gerçekleştirilmektedir. Genelde uygulanan ters akışlı kule sisteminde alttan hava ve yukarıdan da atık su beslenmektedir. Ayrıca uygulanan çapraz akışlı sistemde yanlardan hava girişleri de söz konusudur. Sıcaklık değişimi sistemin veriminde önemli değişiklik yapabilmektedir. Örneğin sıcaklığın 20 °C'den 10 °C'ye düşmesi ile verim % 90'dan % 75'e düşebilmektedir. Kulenin üst kısmından çıkan uçucu organikleri içeren hava akımı, bu organikleri tutmak üzere ayrı bir işleme (aktif karbon) tabi tutulur. Kulenin altından ayrılan arıtılmış sıvı kısmı ise ya tekrar kullanılır ya da deşarj edilir [22].

2.10.1.2. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözülmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorbent yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüze tutunma

olayıdır. Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözeltilerdeki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde çözeltilerdeki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir.

Ayrıca adsorpsiyon prosesi, atık sularındaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerine tutularak giderilmesi işleminde de sıklıkla kullanılmaktadır. Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç tür adsorpsiyon işlemi vardır.

a. Fiziksel Adsorpsiyon: Katı yüzeyi ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. İşlem tersinirdir. Adsorpsiyon sonucu yoğunlaşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar.

b. Kimyasal Adsorpsiyon: Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorpsiyon tersinmezdir. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı reaksiyon ısısından daha büyüktür.

c. İyonik Adsorpsiyon: Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeyindeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihli olarak yüzeye tutulur. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler, pH, sıcaklık, yüzey alanıdır [24].

2.10.1.3. Membran Filtrasyon

Bu yöntemle boyanın sürekli olarak arıtılması mümkün olmaktadır. Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal olaya ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır. Ters osmoz membranları çoğu iyonik türler için % 90'nın üzerinde verim gösterir. Boya banyoları çıkış sularındaki boyarmaddeler ve yardımcı kimyasallar tek bir basamakta giderilmiş olur. Nanofiltrasyon membranları negatif yüzeysel yüklerinden dolayı iyon seçicidirler. Membranların bu karakteristiğine bağlı olarak boyarmadde içeren atık sularda bulunan bir kısım yardımcı kimyasal maddeler membrandan geçebilmektedir. Bu yöntem suyun yeniden kullanımı açısından önemli bir parametre olan çözünmüş katı madde içeriğini düşürmez [25].

2.10.1.4. İyon Değişimi

İyon değişimi atık suda istenmeyen anyon ve katyonların giderilmesi için kullanılır. Katyonlar H^+ ya da Na^+ , anyonlarda OH^- ile yer değiştirir. Katyon değiştirici

reçinelerin çoğu aktif grup olarak SO_3H^- içeren sentetik polimerik bileşikleridir. Anyon değiştirici olarak kullanılan reçineler ise sentetik reğine aminleridir. Reaksiyon, aktif merkezin herhangi bir iyonla seğici olarak yer değiştirmesi esasına dayanan kimyasal denge sonucunda meydana gelir. Katyon değişimini genel olarak Eşitlik 2.1'deki gibi gösterilir.



Burada R reğineyi temsil etmektedir. Reğinenin tüm aktif merkezlerindeki Na^+ iyonları, Ca^{++} iyonları ile yer değiştirdiği zaman reğine; Na^+ iyonları içeren derişik bir çözeltinin reğine yatağından geğirilmesi ile rejenere edilir. Bu denge diğer değişimin tersine olarak Na^+ iyonlarının Ca^{++} iyonları ile yer değiştirmesi şeklinde geręekleřir (Eşitlik 2.2).



Eğer kullanılan katyon değiştirici reğine H^+ iğeriyorsa reaksiyon



eşitliğine göre meydana gelir.

Rejenereasyon aşağıdaki eşitlik şeklinde yazılır.



Anyon değişimini de OH^- iyonlarının katyon değişimine benzer şekilde anyonların yer değiştirmesi ile geręekleřir. Reaksiyon eşitliği řőyledir [26]:



Bu yőntem çok yaygın olarak kullanılan bir yőntem deđildir. Bu yőntemle iyonik boyarmaddeler ve katyonik boyarmaddeler giderilebilir. Bu yőntemin űstűnlűđü rejenereasyonda absorbant kaybı olmaması [27], çőzűcűnűn kullanıldıktan sonra tekrar kazanılabilmesi ve çőzűnebilir boyarmaddelerin etkin řekilde giderilebilmesidir [25].

Bu prosesin sakıncası ise maliyetidir. Organik çözücüler pahalıdır ve dispers boyarmaddeler için çok etkili değildir [26].

2.10.2. Kimyasal Yöntemler

Tekstil atık sularının kimyasal yöntemlerle arıtılması uzun yıllardan beri en çok kullanılan yöntem olmuştur. Bunun nedeni kullanılan kimyasal maddelerin ya da uygulanan dozların değiştirilerek atık su kalitesinde meydana gelen değişiklikleri etkisiz hale getirme olanağını sağlamasıdır [25].

2.10.2.1. Sodyum Hipoklorit (NaOCl)

Renkli atık suların kimyasal oksidasyonu, klorlu bileşiklerle de mümkündür [28]. Bu bileşik, Cl⁻ iyonları ile boya moleküllerinin amino grubuna etki eder. Dispers boyarmaddelerde etkili değildir [27]. Reaktif boyarmaddelerin giderimi için uzun zaman gerektirir. Renk giderim hızı Cl derişiminin artmasıyla artar ve bu durumda ortamın pH'ı azalır. Bu yöntemin sakıncası ise aromatik aminlerin ortaya çıkmasına neden olmasıdır [28].

2.10.2.2. Elektrokimyasal Yöntem

Bu yöntem gelişmekte olan yeni bir yöntemdir. Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük, elektrot ile iletken sıvı içindeki reaktif türler arasındaki arayüzeyde transfer olur. Elektrokimyasal bir reaktör bir anot, bir katot, bir iletken elektrolit ve güç kaynağından oluşmaktadır. Katotta yük reaksiyona giren türlere geçerek oksidasyon durumunda azalmaya neden olur. Anotta ise yük reaktif türlerden elektroda geçerek oksidasyon durumunu artırır. Oksidasyon durumundaki değişimler türlerin kimyasal özelliklerinin ve yapılarının değişmesine yol açar.

Bu yöntemin, kimyasal madde tüketiminin çok az olması, çökme ürünü oluşumu gözlenmemesi, oldukça etkili ve ekonomik bir boyarmadde giderimi sağlaması, renk gideriminde ve dirençli kirleticilerin parçalanmasında yüksek verim göstermesi gibi üstünlükleri vardır. Organik bileşiklerin elektrokimyasal yöntemlerle arıtımında söz konusu bileşikler anot üzerinde H₂O ve CO₂'e dönüşmektedir. Önceleri anot olarak sıklıkla grafit kullanılmakta iken son yıllarda yapılan çalışmalar, elektro-oksidasyon için ince tabaka halinde soy metallerle (Platin, rutenyum,...) kaplanmış titanyum elektrotlarının kullanımı üzerinde yoğunlaşmıştır. Yöntemin, toksik bileşiklerin oluşma

olasılığı, yüksek akım hızlarının renk gideriminde doğrudan bir azalmaya neden olması gibi sakıncaları vardır [25].

2.10.2.3. Kimyasal Yumaklaştırma ve Çöktürme Yöntemi

Bu yöntemde yumaklaştırma ve çökeltme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır. Atık suya katılan kimyasal maddeler yardımıyla meydana gelen yumaklaşma ile çözünmüş maddeler ve kolloidler giderilirler. En çok kullanılan kimyasal maddeler arasında, $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$ ve $FeSO_4$ sayılabilir [25].

2.10.2.4. Cucurbituril ile Giderim

Cucurbituril, glikokuril ve formaldehitten oluşan bir polimerdir [25]. İsmi, cucurbitaceae bitki ailesinin bir üyesi olan kabağa benzemesinden dolayı almıştır [29]. İsmindeki “uril” bu bileşiğin üre monomerini de içerdiğini ifade etmektedir. Bu yöntem, bileşiğin çeşitli tekstil boyarmaddeleri için oldukça iyi bir sorpsiyon kapasitesine sahiptir. Cucurbituril aromatik bileşiklerle kompleks bir yapı oluşturmaktadır. Bu prosesin endüstriyel açıdan uygulanabilmesi için sabit yataklı sorpsiyon filtrelerine ihtiyaç vardır. Böylece adsorbanın fiziksel kuvvetlerle yıkanması ve cucurbiturilin kationların varlığıyla bozunması engellenebilir [25]. Bu prosesin en önemli üstünlüğü organik maddelerin suda kompleks ara ürünlere parçalanmasının önlenmesidir. Bu yöntemin en büyük sakıncası maliyetinin yüksek olmasıdır [29].

Diğer bir kimyasal yöntem olan İleri Oksidasyon Prosesleri, Bölüm 2.11’de ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

2.10.3. Biyolojik Yöntemler

Biyolojik yöntem, endüstriyel proseslerden alıcı ortamlara aktarılan organik kirleticiler için en önemli giderim yöntemidir. Son yıllarda yapılan çalışmalar birçok boyarmadde türünü atık sudan giderebilme yeteneğine sahip mikroorganizma türleri geliştirilmiş ve biyoteknolojik yöntemler ön plana çıkartılmaya başlamıştır [25]. Biyolojik yöntemler üç ana başlık altında incelenir.

2.10.3.1. Aerobik Arıtma

Bu yöntemde yumak halindeki bakteriyel kültür, karıştırılan ve havalandırılan bir havuzda atık su ile beslenerek organik maddeler CO_2 ve H_2O ’a dönüştürülür. Verimli bir arıtma için $BOI_5/N/P/100/5/1$ oranı sağlanmalıdır. Atık sular

mikroorganizmaların çoğalması için gerekli temel besi maddelerinden olan azot ve fosfor yönünden yoksun ise bu maddeler aktif çamur havuzuna dışarıdan eklenmek zorundadır. Tipik bir aktif çamur arıtımında, 0.2-0.4 kg BOİ/kg biyokütle organik yüklemelerinde, 4-8 saatlik havalandırma süresinde % 90 kadar verim elde edilmektedir. Organik yükü fazla olan atık sular için doğrudan aktif çamur prosesi kullanmak aşırı enerji ihtiyacından dolayı mümkün olmamaktadır. Bu durumda, aktif çamur prosesi anaerobik arıtmadan sonra ikinci kademe arıtma olarak kullanılmaktadır [30].

Aerobik sistemlerde renk giderimi boyarmaddenin bakteri üzerine adsorpsiyonuna dayandığından dolayı etkili bir yöntem değildir. *Phanerachyta crysosporium*, *coriolus versicolor* gibi beyaz çürükçül küflerle yüksek renk giderim verimleri elde edilmesine karşın özel besi gereksinimleri, çevre koşullarına karşı hassas olmaları ve düşük pH değerlerinde (pH=4.5) renk giderimi yapmalarından dolayı gerçek arıtma tesislerinde uygulanabilirliği zordur [31].

Azo boyarmaddeler (reaktif, direkt vb.) aerobik şartlar altında mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli olduğundan aerobik proseslerde arıtılabilirliğinin mümkün olmaması anaerobik arıtmaya ön arıtım olarak kullanılmasını gerektirir [25].

2.10.3.2. Anaerobik Yöntem

Bu arıtımda ilk olarak asidojenik bakteriler, karbonhidratlar, yağlar ya da proteinler gibi organik bileşikleri düşük moleküler ağırlıklı ara ürünlere dönüştürürler. Bu fermentasyon ürünleri daha sonra asetojenik bakteri tarafından kullanılır ve asetat bileşikleri, CO₂ ve moleküler H₂ açığa çıkar. CH₄ ve CO₂ içeren biyogaz, anaerobik parçalanma testlerinde parçalanmanın düzeyini belirleme amacıyla kullanılabilir [25].

Boyarmaddelerle yapılan anaerobik parçalanma çalışmaları, özellikle aerobik ortamda parçalanamayan suda çözünebilir reaktif azo boyarmaddeler üzerinde yoğunlaşmıştır. Aerobik yöntemlerle arıtılabilirliğinin mümkün olmaması anaerobik arıtmanın ön arıtma olarak kullanılmasını gerektirmektedir. Anaerobik olarak renk gideriminin gerçekleşebilmesi için ek karbon kaynağına gerek vardır. Ek karbon, metan ve karbondioksite dönüştürülmekte ve elektronlar açığa çıkmaktadır. Bu elektronlar elektron taşıma zincirinden son elektron alıcısına yani azo reaktif boyarmaddeye taşınmakta ve boyarmaddeyle reaksiyona girerek azo bağı kırılmaktadır. Böylece renk giderimi sağlanmaktadır. Bu olay oksijen tarafından engellenmektedir. Bu nedenle boyarmadde atık sularının renksizleştirmek için ilk adım, azo köprüsünün indirgenerek parçalandığı anaerobik

koşullar altında arıtım olmalıdır. Azo bağının kırılmasıyla, anaerobik olarak parçalanamayan aromatik aminler de oluşabilmektedir. Boyarmaddeler normalde sitotoksik, mutajenik ya da kanserojenik değilken, anaerobik parçalanma sonucu oluşan aminler bu özellikleri gösterebilmektedir. Aromatik aminler, aromatik bileşiğin halkasının açılması ve hidroksilasyonla aerobik ortamda mineralize olabilmektedirler. Böylece boyarmadde içeren atık suların birleşik anaerobik-aerobik proseslerle arıtılması sonucu ilk basamakta etkili bir renk giderimi sağlanmakta ve anaerobik ortamda dirençli olan aromatik aminler aerobik basamakta giderilebilmektedir [25].

2.10.3.3. Biyosorpsiyon

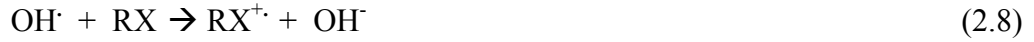
Bu yöntemde kimyasal maddelerin mikrobiyal kütle tarafından adsorpsiyonu ya da küttelede birikimi söz konusudur. Ölü bakteriler, maya ve mantarlar boyarmadde içeren atık suların renginin giderilmesinde kullanılabilir. Tekstil boyarmaddelerinin kimyası geniş bir farklılık gösterdiği için mikroorganizmalarla olan etkileşimler boyarmaddenin kimyasına dayanmaktadır. Bu nedenle kullanılan mikroorganizmanın cinsine ve boyarmaddeye bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri söz konusudur [25].

2.11. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)

İOP, atık su arıtımına yönelik son yıllarda geliştirilmekte olan bir arıtım yöntemidir. İOP, atık su arıtımında birçok organik bileşik (aromatik halkalı bileşikler, sentetik polimerler, birçok kompleks oluşturucular, klorlanmış organik çözücüler, fenol ve difenil türevleri gibi) için uygulanabilir. Özellikle de biyolojik olarak giderilemeyen (refrakter) bileşiklerin ya tamamen mineralizasyonunu sağlayarak CO₂ ve H₂O gibi toksik olmayan ürünlere ya da biyolojik olarak giderilebilen ara ürünlere dönüştürülmesi bu yöntemle mümkündür.

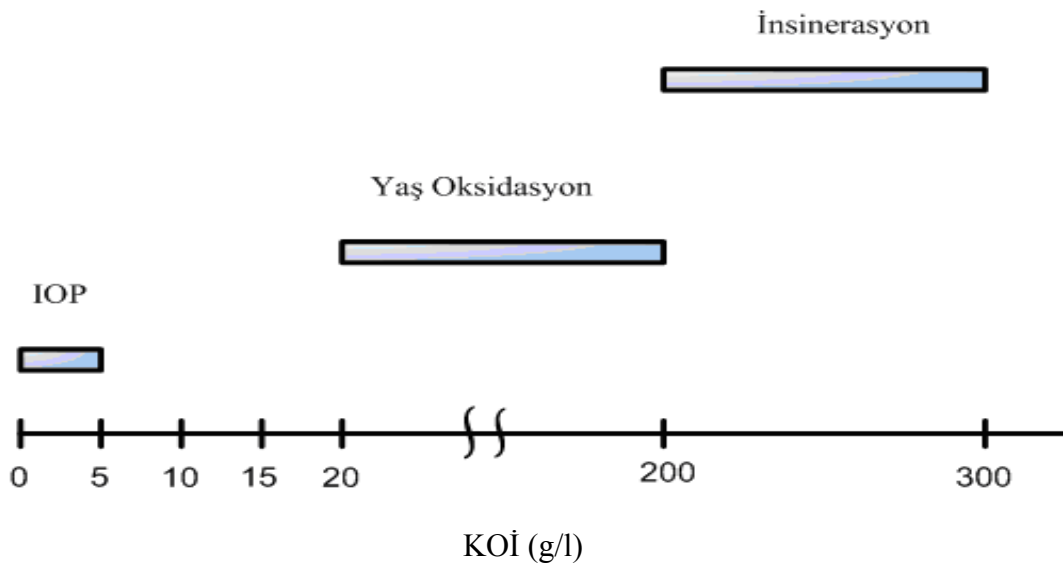
İOP'in temeli, OH[•] radikalleri oluşumuna dayanır. OH[•] radikali, yüksek oksidasyon potansiyeliyle sahip (2.8 V) güçlü bir oksidanttır. OH[•] radikalleri, hidrojen ayrılması ile organik maddeleri parçalar (Eşitlik 2.6). Bu parçalanma sonucu oluşan organik radikaller (R[•]), moleküler oksijen ile peroksi radikalini (RO₂[•]) oluşturur. Daha sonra oluşan bu ara ürünler oksidatif bozunma sonucu reaksiyon başlangıç zincirini başlatır (Eşitlik 2.7). Sonuç olarak CO₂, H₂O ve inorganik tuzlar gibi toksik olmayan

ürünler oluşur. Hidrojen ayrılması yanında OH[·] radikalleri elektron transferi (Eşitlik 2.8) yöntemi ile de oksidatif bozunma gerçekleştirir [33].



Mineralizasyon, organik maddelerin kimyasal yapılarına bağlı olarak CO₂, H₂O, NO₃⁻, HCl, HBr gibi inorganik maddelere parçalanması olayıdır. Mineralizasyon sonucunda organik bileşiğin yapısında bulunan; C, CO₂'e; Cl⁻ ve Br⁻, HCl - HBr'e; N, NH₄⁺ - NO₂⁻ - NO₃⁻'a; H, H₂O'ya dönüşür [34].

KOİ içeriğine göre atıksu arıtımında uygulanacak yöntemler belirlenmektedir (Şekil 2.10). İOP, düşük KOİ değerine (≤ 5.0 g/l) sahip atık sulara uygulanabilmektedir. Yüksek KOİ değerlerinde İOP giderimi ekonomik olmamaktadır. 20-200 g/l aralıklarındaki KOİ değerlerinde sulu ortamda oksidasyon yöntemi (yaş oksidasyon) ve daha yüksek KOİ değerlerinde (≥200 g/l) ise insinerasyon (yakma) yöntemi uygulanabilir. İnsinerasyon yöntemi atıksuların buharlaştırılarak organik maddelerin yaklaşık olarak 1000 °C sıcaklıkta yakılması işlemidir. Bu yöntem özellikle biyolojik olarak giderilemeyen ve yüksek tuzluluk oranına sahip atıksular için kullanılmaktadır [32].



Şekil 2.10. KOİ içeriğine göre atık su arıtma yöntemlerinin uygulanması [32]

İOP iki gruba ayrılır. Çizelge 2.1’de de görüldüğü gibi birinci grup; H₂O₂, O₃ gibi oksitleyicilerin kullanıldığı homojen fotokimyasal oksidasyon prosesleridir. İkinci grup ise; TiO₂, ZnO, CdS gibi yarı iletkenlerin katalizör olarak kullanıldıkları heterojen fotokatalitik oksidasyon prosesleridir [34].

Çizelge 2.1. İleri Oksidasyon Prosesleri

<p>1.Homojen fotokimyasal oksidasyon</p> <ul style="list-style-type: none">➤ H₂O₂/UV➤ Fe²⁺/H₂O₂ (Fenton)➤ Fe²⁺/H₂O₂/UV (Foto-Fenton)➤ O₃/UV➤ O₃/H₂O₂ <p>2.Heterojen Fotokatalitik Oksidasyon</p> <ul style="list-style-type: none">➤ Yarı iletkenler /O₂/UV (TiO₂/ZnO/CdS...)

2.11.1. Homojen Fotokimyasal Oksidasyon Prosesleri

H₂O₂/UV, O₃/UV, O₃/H₂O₂ ve Fenton (Fe²⁺/H₂O₂), Fe²⁺/H₂O₂/UV (Foto-Fenton) prosesleri homojen fotokimyasal oksidasyon proseslerini oluşturmaktadır.

2.11.1.1. H₂O₂/UV Prosesi

H₂O₂, UV ışını ile etkileştiğinde fotoliz (ışıl bozunma) tepkimesi vererek (Eşitlik 2.9) OH[•] radikali oluşturur. Oluşan OH[•] radikalleri organik bileşikleri parçalar.



Bu tepkime pH’a bağlıdır ve alkali koşullarda fotoliz hızı artmaktadır. Bunun nedeni alkali koşullarda peroksit anyonunun (HO₂⁻) 253.7 nm dalga boyunda yüksek molar absorpsiyon katsayısından dolayıdır (Eşitlik 2.10) [33].



Hidroksil radikallerinin reaksiyonları organik bileşiklerin varlığında üç farklı şekilde oluşur [33]:

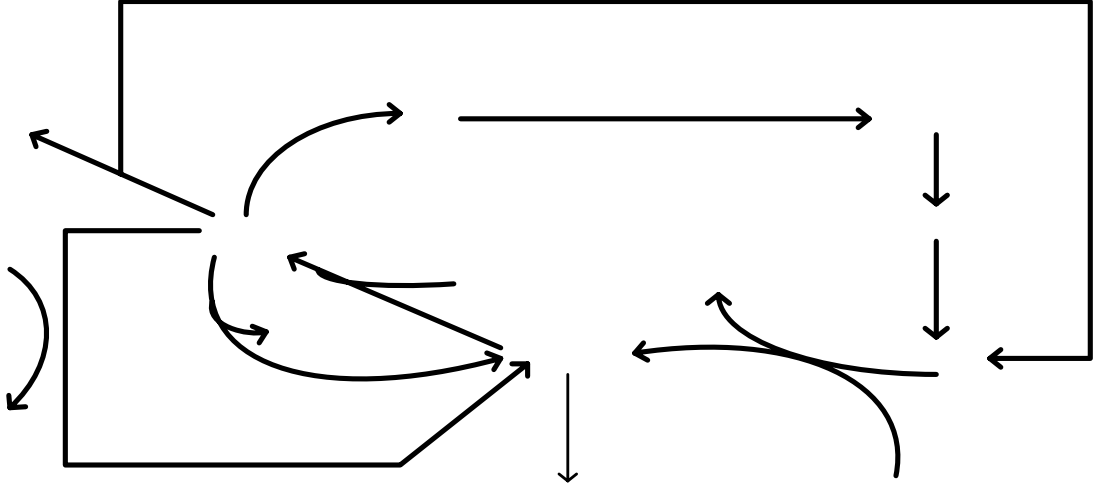
1. Hidrojen ayrılması



Organik bileşiklerin $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ prosesi ile giderimi sırasında oluşan reaksiyonlar Şekil 2.11’ de gösterilmiştir [33].

Burada; önce H_2O_2 ’in fotolizi ile $\text{OH}\cdot$ radikalleri oluşur (a, Eşitlik 2.9). Oluşan $\text{OH}\cdot$ radikali organik bileşiklerle (RH) hidrojen ayrılması reaksiyonunu vererek organik radikalini ($\text{R}\cdot$) oluşturur (b, Eşitlik 2.11). Oluşan bu radikal, çözülmüş oksijen ile reaksiyona girerek organik peroksi radikalini ($\text{RHO}_2\cdot$) oluşturur (c, Eşitlik 2.7). Bu radikal ısıl oksidasyon tepkimesini başlatır. Burada peroksi radikali ya da onun tetraoksit dimerleri için üç farklı reaksiyon önerilmektedir.

1. Organik katyonlar yanında süperoksit anyonunun oluşumu (d)
2. Hidroksil radikali ve karbonil bileşiklerin oluşumu (e)
3. Geri reaksiyon ile O_2 ve $\text{R}\cdot$ oluşumu (f).



Şekil 2.11. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ prosesinin reaksiyonları [33]

$\text{RHO}_2\cdot$ ile hidrojen ayrılması proses zincirlerinin ısıl oksidasyon reaksiyonlarını başlatır (g). Sulu sistemlerde katyonlar tepkimeye girer ve süperoksit anyonunu ($\text{O}_2\cdot^-$) parçalayarak H_2O_2 ’i oluşturur (i).

Yüksek derişimlerde oluşan $\text{OH}\cdot$ radikalleri H_2O_2 oluşturmak üzere dimerize olurlar (Eşitlik 2.12). Eğer aşırı H_2O_2 kullanılırsa $\text{OH}\cdot$ radikalleri kendisinden daha az

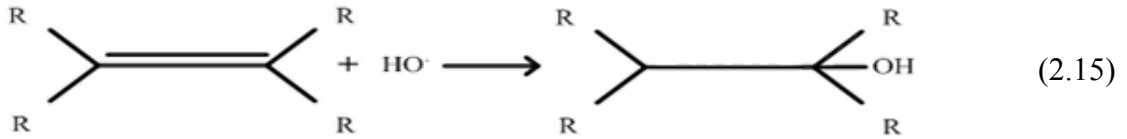
reaktif olan hidroperoksil radikalini (HO_2^\cdot) oluşturur (Eşitlik 2.13). Hidroperoksil radikallerinin derişimi reaksiyon sisteminin pH'ı ile kontrol edilir [33].



2. Elektrofilik ekleme



Organik π sistemlerine, OH^\cdot radikali eklenerek organik radikal oluşmaktadır (Eşitlik 2.15).



3. Elektron transferi

Hidroksil radikallerinin hidroksil anyonuna organik bileşik ile indirgenmesi hidrojen ayrılması ya da elektrophilik ekleme reaksiyonlarının tercih edilmediği durumlarda geçerlidir (Eşitlik 2.16).



$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ prosesi için uygun dalga boyu aralıkları 200-280 nm'dir. Maksimum absorpsiyon 254 nm dalga boyunda gerçekleşir. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ prosesi, H_2O_2 'in suda kolay çözünür olması, ısıl kararlılığı, minimum yatırım maliyeti ve işlemler sırasında herhangi bir çökme ürününün oluşmaması gibi üstünlüklere sahiptir [33].

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

H_2O_2 ve Fe^{2+} tuzları karışımının yüksek oksidasyon özelliği ilk defa Fenton tarafından gözlenmiştir. Bu yöntemde Fe^{2+} tuzlarına H_2O_2 eklenmesiyle OH^\cdot radikalleri oluşur (Eşitlik 2.17).



Bu reaksiyon Fenton tepkimesi olarak bilinir. Reaksiyon düşük pH'larda (2.7-2.8) gerçekleştirilir [32]. OH[·] radikalinin oluşmasıyla organik maddelerin giderim reaksiyonları başlar (Eşitlik 2.18). Bazen ortamdaki Fe³⁺ iyonları oluşan organik radikalle reaksiyona girebilir (Eşitlik 2.19). Ayrıca ortamdaki fazla Fe²⁺ iyonu OH[·] radikalleriyle yeniden reaksiyona girerek çökme ürününü oluşturabilir (Eşitlik 2.20) [2].



Fenton prosesinin, OH[·] radikalinin oluşumu için özel kimyasal maddeler gerektirmemesi, oksidant olarak kullanılan demirin hem kolay elde edilebilir hem de toksik etki yapmaması ve ucuz olması gibi üstünlükleri vardır [5]. Ancak bu prosesin en önemli sakıncası çökme ürünü oluşmasıdır [27].

2.11.1.3. Foto-Fenton Prosesi (Fe²⁺/H₂O₂/UV)

Foto-Fenton prosesi, UV ışığı varlığında organik bileşiklerin giderilmesinde Fe²⁺ tuzuna H₂O₂'in katılmasıyla OH[·] radikal oluşumunun gerçekleştiği bir yöntemdir [35].

Eşitlik 2.21'deki reaksiyon Fenton reaksiyonu olarak bilinir. Oluşan Fe³⁺ iyonu UV ışığı varlığında reaksiyona girerek tekrar bir OH[·] radikali oluşturur (Eşitlik 2.22).

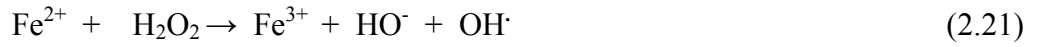


Foto-Fenton yöntemi Fenton yöntemine göre daha hızlıdır. Ayrıca çökme ürünü oluşmaz. En önemli üstünlüğü, 200-400 nm dalga boyları arasında bu yöntemle çalışılabilir olmasıdır [32]. Bu nedenden dolayı güneş ışığında bile OH[·] radikali oluşumu sağlanabilmektedir [36]. Güneş ışığı tükenmeyen, yenilenebilir ve temiz bir enerji kaynağıdır. Bu enerjiden yararlanabilmek için kullanılan güneş kolektörleri üç grupta sınıflandırılır. Birinci grup, düz yüzeyli kolektörler olup güneş ışığını odaklamazlar. İkinci grup, odaklamalı kolektörlerdir. Güneş ışınlarını sürekli olarak bir

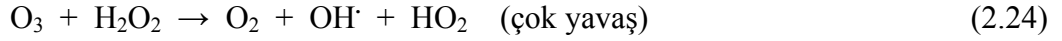
odak noktasında toplarlar. Üçüncü grup ise hem düz yüzeyli hemde odaklamalı kollektörlerdir [37].

Ülkemizin coğrafi konumu nedeniyle sahip olduğu yıllık toplam güneşlenme süresi 2640 saat (günlük toplam 7.2 saat) ve ortalama ışınım şiddeti $1.311 \text{ kWh/m}^2\text{-yıl}$ (günlük toplam 3.6 kW/m^2)'dir. Çizelge EK 2.1'de, Türkiye güneş enerjisi potansiyeli ve güneşlenme süresi değerlerinin aylara göre, Çizelge EK 2.2'de ise bölgelere göre dağılımı gösterilmiştir [38].

Sonuç olarak, ülkemizde güneş enerjisi kullanımında kaynak anlamında bir sorun olmamakla beraber kullanılacak yöntemler açısından bölgesel farklılıklar bulunmaktadır. Bu nedenden dolayı kurulacak bir Solar Foto-Fenton tesisi için en uygun bölgeler Güneydoğu Anadolu ve Akdeniz bölgeleridir.

2.11.1.4. O₃/UV Prosesi

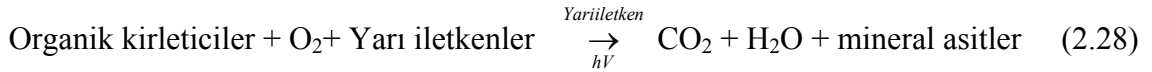
O₃/UV Prosesi, su teknolojisi alanında iyi bilinmesinden dolayı birçok organik bileşiğin gideriminde kullanılmaktadır. Atık sudaki toksik ve parçalanamayan organik maddelerin bozunmasında oldukça etkili bir yöntemdir [33]. Özellikle, klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasında oldukça etkilidir. Boyarmadde içeren atık sulara uygulanan dozaj, toplam renge bağlıdır ve giderilecek KOİ bir kalıntı ya da çamur oluşumuna ya da toksik ara ürünlerin oluşumuna neden olmaz. Boyarmadde içeren atık suların ozonlanmasında hız sınırlayıcı basamak, ozonun gaz fazından atık suya olan kütle aktarımıdır. Bu yöntemin önemli üstünlüğü ise ozonun gaz durumunda uygulanabilir olması ve dolayısıyla diğer bazı yöntemlerin tersine atık çamur oluşmamasıdır. Boyarmaddeki kromofor grupları genellikle konjuge çift bağlı organik bileşiklerdir. Bu bağlar kırılarak daha küçük moleküller oluşturabilir ve renkte azalmaya neden olabilirler. Bu küçük moleküller atık suyun kanserojenik ya da toksik özelliklerini arttırabilmektedir. Bu durumun önlenmesinde ozonlama ek bir arıtım yöntemi olarak da uygulanabilmektedir. Alkali şartlarda ozonun bozunması hız kazandığı için atık suyun pH'ı dikkatle izlenmelidir. Bu yöntemin sakıncası maliyetinin yüksek olmasıdır [25]. Ayrıca ozon kullanılarak gerçekleştirilen oksidasyon prosesine H₂O₂ eklenmesi ile OH[•] radikal oluşumu artmakta ve böylece organik bileşiklerin giderimi daha kolay olmaktadır. Bu proseste OH[•] radikal oluşumu aşağıdaki eşitliklerle gösterilmektedir:



$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ prosesinde hidroksil radikal oluşumu $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ prosesinden daha fazladır [33].

2.11.2. Heterojen Fotokatalitik Oksidasyon

Heterojen fotokatalitik oksidasyon yöntemi ile organik kirleticilerin giderimi Eşitlik 2.28 ile verilebilir. Bu yöntemde organik kirleticiler UV ışığı varlığında ve yarı iletkenlerin katalizörlüğünde CO_2 , H_2O ve mineral asitler gibi maddelere dönüşür.



2.11.2.1. Yarı İletkenler ve Özellikleri

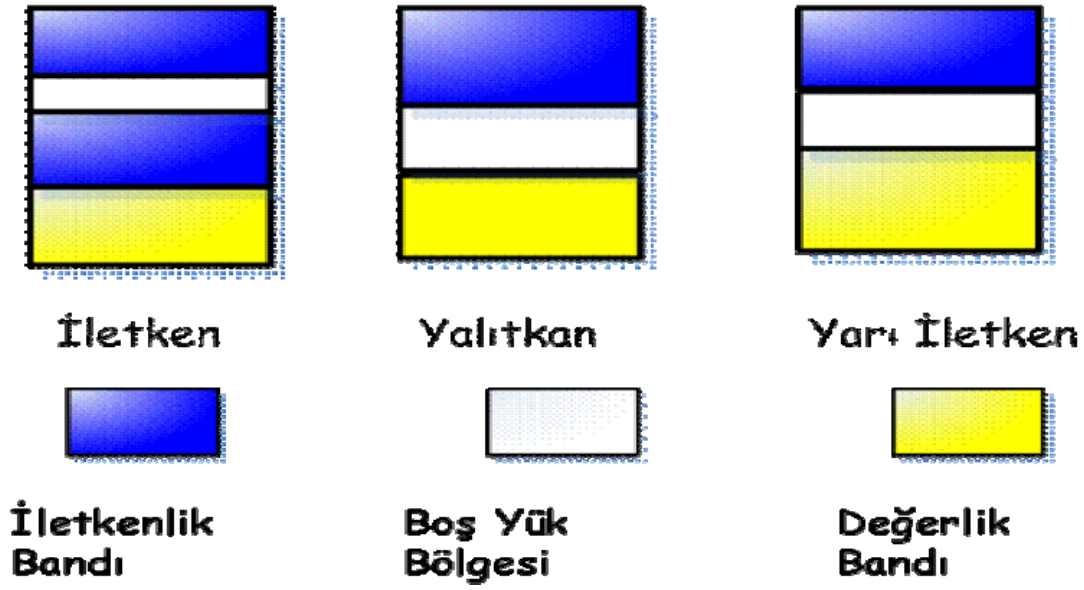
Yarı iletkenlerin molekül orbitalleri band yapısındadır. Elektronlarla dolu olan düşük enerjili bölgelere değerlik bandı, tümüyle boş ya da elektronlarla kısmen dolu olan yüksek enerjili bölgelere ise iletkenlik bandı denir (Şekil 2.12). Bu iki band arasında enerji aralığı adı verilen bir bölge bulunmaktadır [39]. Bir iletkende kısmen dolu olan değerlik bandı boş bir iletkenlik bandıyla üst üste gelir. Bantlar birbirine yakın olduğundan bir elektron değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesi için oldukça küçük miktarda enerjinin alınması yeterlidir.

Böylece bir iletkenin değerlik elektronları geniş bir dalga boyu aralığındaki ışığı absorbe ederek daha yüksek enerji seviyesindeki iletkenlik bandına geçebilir. Bu şekilde serbestçe hareket eden elektronlar, metallerde yüksek düzeyde ısı ve elektrik iletkenliği sağlar [32].

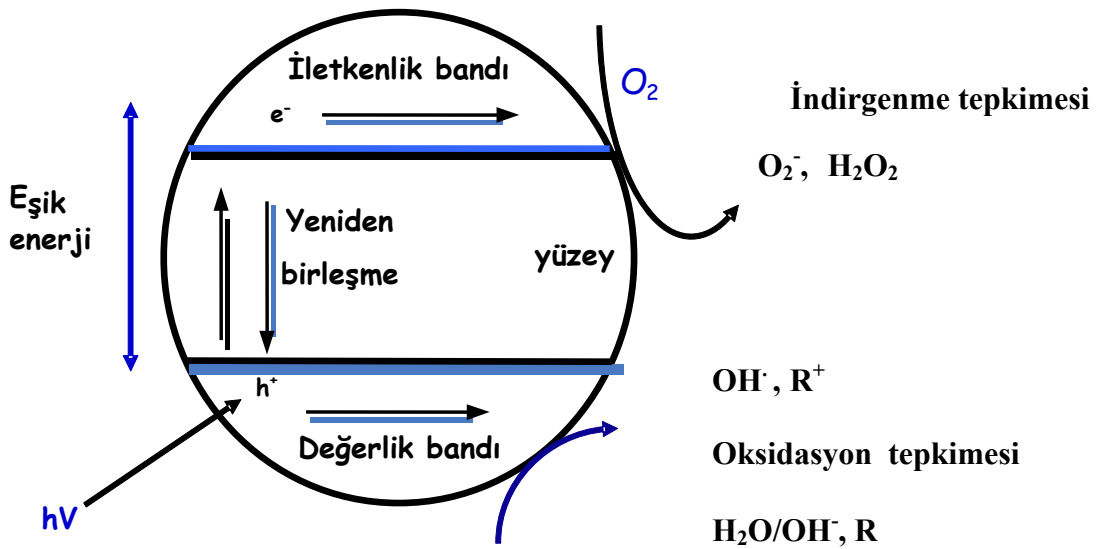
Bir yalıtıkta değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında büyükçe bir boş yük bölgesinin üzerindeki iletkenlik bandını uarmaya yetecek kadar büyük bir uyarma meydana gelmeyeceği için yalıtkanların iletkenliği son derece düşüktür.

Bir yarı iletkende ise değerlik bandı küçük bir boş yük bölgesi ile iletkenlik bandından ayrıldığından elektronlar kolayca iletkenlik bandına uyarılabilir (Şekil 2.13). Elektronların iletkenlik bandına uyarılması için gerekli minimum enerjiye eşik enerjisi

denir. Bir yarı iletken eşik enerjisine eşit ya da daha büyük bir enerji ile uyarıldığında elektronlar değerlik bandından iletkenlik bandına geçerler. Böylece değerlik bandında boşluklar oluşur. Yarı iletkende elektron (e^-) ve boşluk (h^+) çiftleri meydana gelir. Sonuçta iletkenlik her iki bandta da sağlanmış olur. Oluşan $e^- - h^+$ çiftlerinden bazıları tekrar birleşebilir. Bazıları da yüzeyde H_2O , O_2 ve OH^- gibi maddelerle reaksiyona girerek OH^\cdot radikallerini oluşturur [34].



Şekil 2.12. İletken, Yalıtkan ve Yarı İletkenlerin Enerji Düzeyleri [32]

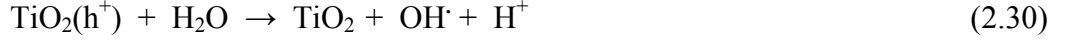


Şekil 2.13. Bir yarı iletken fotokatalizörün fotoaktivasyon mekanizması [32]

2.11.2.2. TiO₂/UV Prosesi

Fotokatalitik oksidasyonla ilgili yapılan çalışmalarda en yaygın kullanılan yarı iletken TiO₂'dir. TiO₂'in tercih edilmesinin nedenleri, geniş bir pH aralığında kararlı olması, ucuz olması, toksik olmaması ve güneş ışığı ile uyarılabilmesidir.

TiO₂/UV redoks tepkimeleri ve radikal oluşumu aşağıdaki eşitliklerle gösterilebilir [34]:



TiO₂'in UV ışığı ile uyarılması sonucu e⁻ ve h⁺ çiftleri oluşur (Eşitlik 2.29). Oluşan h⁺ yüzeyde adsorplanmış olan H₂O ve OH⁻ ile reaksiyona girerek OH[·] radikalini oluştururlar (Eşitlik 2.30 ve Eşitlik 2.31). e⁻ ise yüzeyde adsorplanmış olan O₂ ile reaksiyona girerek süperoksit radikalini (O₂[·]) oluşturur (Eşitlik 2.32).

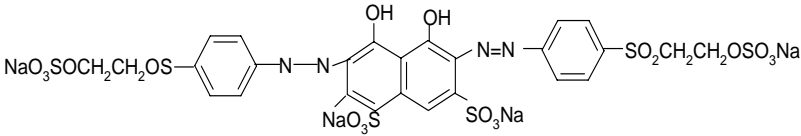
TiO₂/UV prosesinin en önemli üstünlükleri, birçok organik bileşiği parçalayabilmesi, katalizörü uyarmak için yapay ışık kaynakları yanında güneş ışığında kullanılabilmesidir [34]. En önemli sakıncası ise TiO₂'in süspansiyon olarak kullanılması durumunda süzme işleminin gerekmesidir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Fenton, Foto-Fenton ve H₂O₂/UV deneylerinde boyarmadde olarak C.I. Reactive Black 5 (RB5, DyStar) kullanılmıştır. Bu boyarmaddenin özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

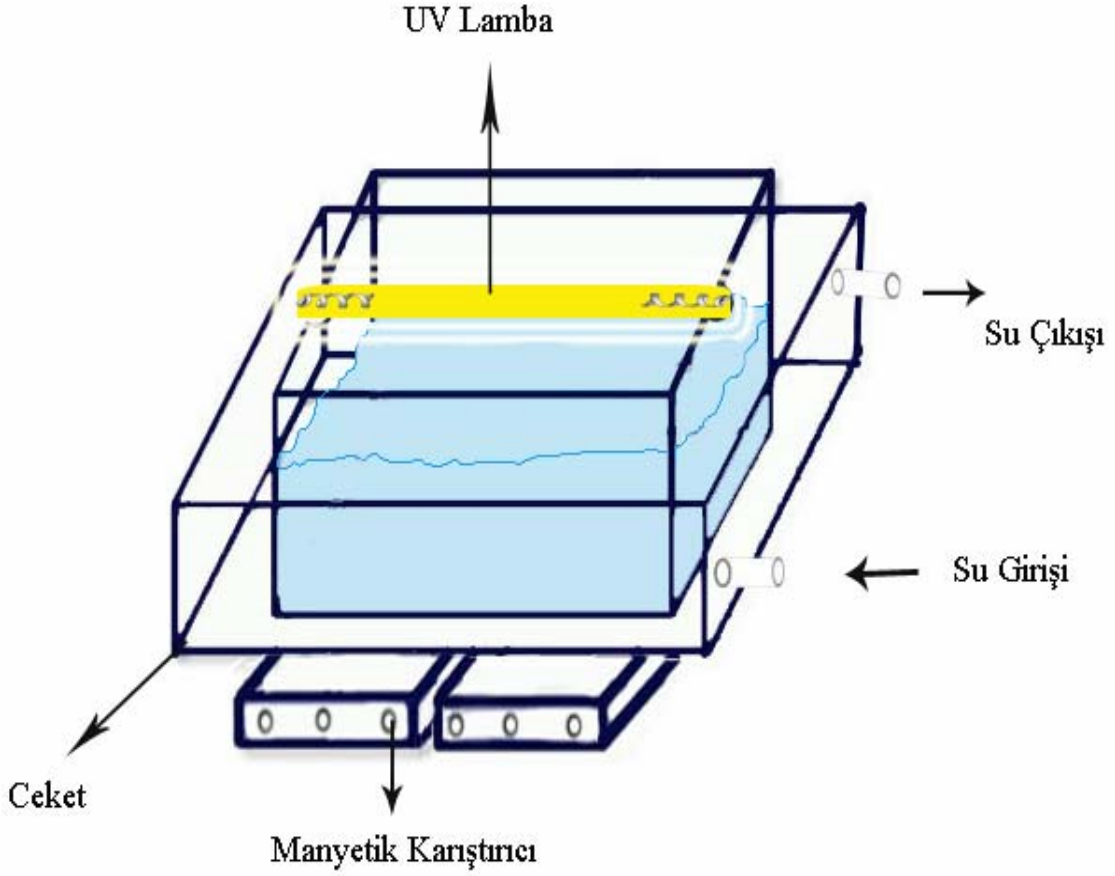
Çizelge 3.1. C.I. Reactive Black 5’in Özellikleri

Adı	C.I. Reactive Black 5
Açık Formülü	
Kapalı Formülü	C ₂₆ H ₂₅ N ₅ O ₁₉ S ₆
Mol Kütlesi (g/mol)	991.82
Dalga Boyu (nm)	596.5

Belirtilen İOP’ inde, FeSO₄.7H₂O (Surechem Products) ve H₂O₂ (% 35 w/w, Merck) kullanılmıştır. Hazırlanan boyarmadde çözeltisinin pH’ı, H₂SO₄ (% 96 w/w, Merck) ve NaOH (Sigma) çözeltileri ile ayarlanmış ve ölçümler pH metre (HANNA pH-221) ile yapılmıştır. KOİ analizleri için KOİ test kitleri (Matriks) kullanılmış ve ölçümler termoreaktör (AQUALYTIC) ve fotometre (AQUALYTIC – KOİ VARIO) ile gerçekleştirilmiştir. Deneylerdeki absorbans ölçümleri için Shimadzu UV-2100S UV-Visible Spektrofotometre kullanılmıştır.

3.2. Deney Düzenegi

RB5’in fotokimyasal giderimi Şekil 3.1’de gösterilen sistemde gerçekleştirilmiştir. Reaktör normal camdan yapılmış olup genişliği 10.5 cm, yüksekliği 11.5 cm ve boyu 29.5 cm’dir. Deneyler sırasında sabit sıcaklıkta çalışabilmek için reaktör bir su ceketini ile çevrelenmiştir. Reaktör 2 adet manyetik karıştırıcı (IKA-RH KTC) üzerine yerleştirilmiştir. Işık kaynağı olarak PHILIPS TUV 8W-Hg UV lamba kullanılmıştır. Bu lambanın yaydığı ışığın dalga boyu 254 nm’dir.



Şekil 3.1. Deney Düzeneği

3.3. Deney Yöntemi

Foto-Fenton deneyinde, 100 mg/l-300 mg/l derişimlerinde RB5 çözeltisi hazırlanıp reaktöre konularak manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Daha sonra çözelti pH'ı 3'e ayarlanır. Çözeltiye önce $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ daha sonra H_2O_2 eklenerek karıştırılır. Lamba açılarak deney başlatılır. Deneyler sırasında belirli aralıklarda absorbans ve KOİ analizleri için örnekler alınır. Deneyler 294 K'de gerçekleştirilmiştir. Ayrıca 333 K ve güneş ışığı varlığında da deneyler yapılmıştır.

Ölçülen absorbans değerlerinden EK 1'de verilen çalışma doğrusu kullanılarak 596.5 nm dalga boyunda, boyarmadde derişimleri belirlenmiş ve Eşitlik 3.1'e göre % RB5 (renk) giderimi hesaplanmıştır. Ayrıca, 100 mg/l RB5, 450 mg/l H_2O_2 ve 28 mg/l Fe^{2+} derişimlerinde gerçekleştirilen Foto-Fenton deneyinde, belirli zaman aralıklarında alınan örneklerin 200-600 nm dalga boyu aralığında spektrum taraması yapılmıştır.

$$\% \text{RB5 Giderimi} = \frac{C_{O, \text{RB5}} - C_{\text{RB5}}}{C_{O, \text{RB5}}} \times 100 \quad (3.1)$$

KOİ ölçümlerinden elde edilen değerler kullanılarak % KOİ giderimi Eşitlik 3.2'ye göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{KOİ Giderimi} = \frac{KOI_o - KOI}{KOI_o} \times 100 \quad (3.2)$$

Fenton deneyi, Foto-Fenton deneyinden farklı olarak UV ışığı kullanılmadan gerçekleştirilmiş ve deneyler H₂O₂ eklenmesiyle başlatılmıştır. Alınan örneklerin pH'ı 7.5 olarak ayarlanmıştır. 2 saat bekleme süresinden sonra analizler yapılmıştır.

H₂O₂/UV deneyinde, RB5 çözeltisinin pH'ı ayarlandıktan sonra H₂O₂ eklenmiş ve lamba açılarak deney başlatılmıştır.

Benzetim atık su kullanılarak yapılan deneyde, 1l saf suya 10 g RB5 eklenerek çözelti oluşturulmuştur. Bu çözeltiden 40 ml tüplere alınarak içerisine, enzim (Ewredish ATP, 0.5 g/l), iyon tutucu (Polarin DC, 0.5 g/l), % 30'luk NaCl çözeltisi (28 ml) ve % 20'lik Na₂CO₃ çözeltisi (10 ml) eklenmiştir. % 100 pamuklu kumaşlar su ile ıslatılmış ve bu kumaşların yaklaşık 8 ml su çektiği belirlenmiştir. Tüp içerisine eklenecek su miktarı aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$$\text{Su Miktarı} = 100 - (40 \text{ ml} + 8 \text{ ml} + 28 \text{ ml} + 10 \text{ ml}) = 14 \text{ ml}$$

Her bir tüpe 14 ml su eklenerek, ıslatılan kumaşlar tüplere yerleştirilmiştir. Tüplerin ağızları kapatılarak 60⁰C sıcaklıktaki boya fırınına bırakılarak 1.5 saat süreyle bekletilmiştir. Bu süre sonunda tüplerdeki atık sular alınarak, 450 mg/l H₂O₂ ve 28 mg/l Fe²⁺ değerlerinde Foto-Fenton deneyi gerçekleştirilmiştir.

Güneş ışığı kullanılarak gerçekleştirilen deney, Foto-Fenton deneyinden farklı olarak UV ışığı yerine güneş ışığının kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Deney Temmuz ayında, saat 12.00'da ve 305 K sıcaklıkta yapılmıştır.

3.4. KOİ Analiz Yöntemi

Deneyler sırasında alınan örneklerden 2 ml KOİ test kit tüplerine konur. Tüplerin kapakları sıkıca kapatılarak iyice karıştırılır. Karışma işleminden sonra test tüpleri termoreaktöre yerleştirilerek 148⁰C'de 2 saat bekletilir. Daha sonra tüpler alınıp

bir tüplükte 10 dakika bekletilir. Bu süre sonunda tüpler karıştırılıp tüplüğe yerleştirilir. Daha sonra oda sıcaklığında soğuyana kadar bekletilir. Soğuyan tüpler fotometre içerisine alınarak şahit numuneye karşı okunur.

3.5. Deneysel Tasarım (Response Surface Method) Yöntemiyle Deney Planının Oluşturulması

Bu çalışmada Foto-Fenton yöntemiyle RB5 giderimi için yapılan deneyler, bir deneysel tasarım yöntemi olan Tepki Yüzeyi Yöntemi (Response Surface Methodology, RSM)'ne göre tasarlanmıştır. Bu yöntem, düzeyleri önceden belirlenmiş birden fazla bağımsız değişkenin, bağımlı değişken (tepki) üzerindeki etkilerini ortaya koymak için kullanılır. En yaygın kullanılan Tepki Yüzeyi Yöntemleri'nden biri Merkezi Karma Tasarım (Central Composite Design, CCD) yöntemidir [40].

Bu tasarım yönteminde, Şekil 3.2'de görüldüğü gibi üç tür tasarım noktası vardır [41].

1. İki düzeyli faktoriyel ya da parçalı faktoriyel noktalar
2. Eksenel noktalar
3. Merkezi noktalar

3.5.1. İki Düzeyli Faktoriyel Noktalar

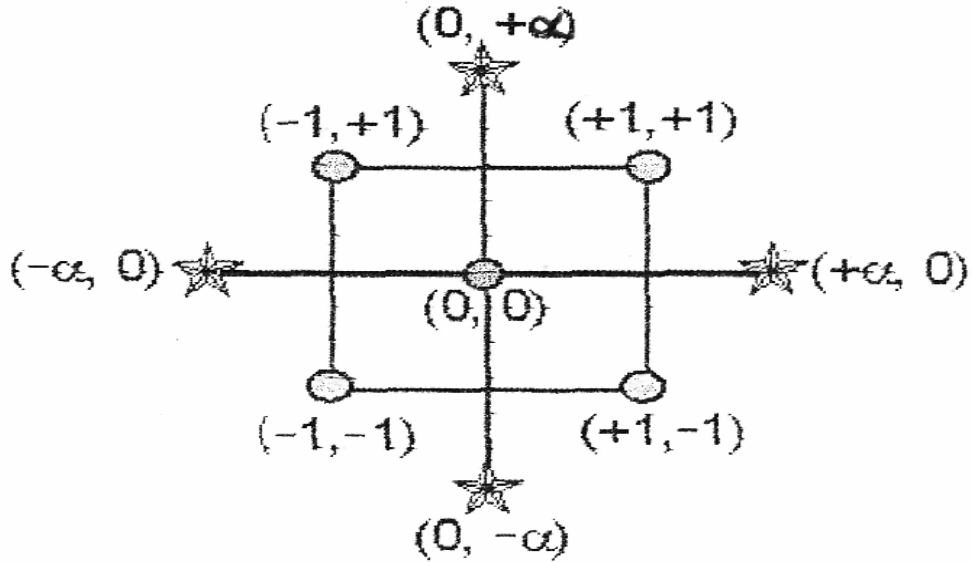
İki düzeyli faktoriyel nokta, -1 ve +1 düzeylerinin tüm olası kombinasyonlarını içerir. Bu noktalar 2^n ile gösterilir. Burada n bağımsız değişken sayısıdır. -1 ve +1 ile gösterilen düzeyler, bağımsız değişkenin sırasıyla minimum ve maksimum değerlerini gösterir. İki bağımsız değişkenin olduğu durumda 4 faktoriyel tasarım noktası vardır. Bu noktalar, (-1,-1) (+1,-1) (-1,+1) (+1,+1) şeklinde gösterilir.

3.5.2. Eksenel Noktalar

Eksenel noktalar, merkezi nokta (0) ve $-/+ \alpha$ değerlerini alarak oluşturulan noktalardır. Bu nokta $2n$ ile gösterilir. Eksenel noktalar 2 bağımsız değişken için $(-\alpha, 0)$ $(+\alpha, 0)$ $(0, -\alpha)$ $(0, +\alpha)$ şeklinde yazılabilir. $(2^n)^{1/4}$ eşitliği ile elde edilen α , minimum ve maksimum değerlerin dışında bir değerdir ve genellikle 1'den büyüktür. α 'nın değeri eksenel noktaların konumunu belirler. Bu noktalar modelin eğriliğini belirlemede kullanılır.

3.5.3. Merkezi Noktalar

Seçilen bağımsız değişkenlerin 0 seviyesindeki noktalarıdır. 0 ile gösterilen düzey, bağımsız değişkenler için belirlenen minimum ve maksimum değerlerin ortalaması alınarak bulunur. Merkezi noktalar (0,0), genellikle 4 ya da 6 kez, deneysel hataları tesbit etmek için tekrarlanır.



Şekil 3.2. CCD tasarım noktaları

Bu çalışmada, Merkezi Karma Tasarım'ın 2^n tam faktoriyel yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde ilk adım, bağımlı (tepki) değişken üzerinde etkisi olduğu düşünülen bağımsız değişkenleri ve bunların düzeylerini belirlemektir. Boyarmadde derişimi (X_1 , mg/l), H_2O_2 derişimi (X_2 , mg/l) ve Fe^{2+} derişimi (X_3 , mg/l) olmak üzere 3 bağımsız değişken seçildiğinden 2^3 tam faktöriyel yöntemi uygulanmıştır. KOİ giderimi de bağımlı değişken (tepki, Y) olarak alınmıştır. Bağımsız değişkenlerin çalışma aralıkları ve 5 farklı düzeydeki değerleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Bağımsız Değişkenler ve Düzeyleri

Bağımsız Değişken	Düzy				
	-1.682 (- α)	-1	0	1	+1.682(+ α)
Boyar Madde Derişimi(X_1)	31.80	100	200	300	368.20
H_2O_2 Derişimi (X_2)	47.70	150	300	450	552.30
Fe^{2+} Derişimi (X_3)	3.86	10	19	28	34.14

$\alpha = (2^n)^{1/4}$ eşitliğinden

$\alpha = (2^3)^{1/4} = 1.682$ olarak hesaplanmıştır. Burada 2^n faktoriyel noktaları göstermektedir.

Bu çalışmada, regresyon analizi ve varyans analizi (ANOVA), Design Expert Yazılımı (Version 7.0.2, Stat-Ease Inc., Minneapolis, ABD) ile yapılmıştır.

Regresyon modelinde kullanılan 1.derece eşitlik;

$$Y = A_0 + \sum_{i=1}^k A_i x_i + \sum_{i=1}^k A_{ij} x_i x_{ij} + \epsilon \quad (3.3)$$

2.derece eşitlik ise;

$$Y = A_0 + \sum_{i=1}^k A_i x_i + \sum_{i=1}^k A_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k A_{ij} x_i x_{ij} + \epsilon \quad (3.4)$$

şeklinde yazılır. Burada,

Y	: Tepki
$x_1, x_2, x_3, \dots, x_k$: Kodlanmış değerler
A_0	: Sabit
A_i	: Doğrusal terim katsayısı
A_{ii}	: İkinci derece terim katsayısı
A_{ij}	: Birbiriyle çarpım halindeki terimlerin katsayısı
ϵ	: Rastgele hata

2^3 faktoriyel düzeninde, faktörlerin her birisi ikişer düzeyli olup $(-1,+1)$, $2 \times 2 \times 2 = 2^3 = 8$ deneme kombinasyonu söz konusudur. Bu çalışmada 3 bağımsız değişken olduğundan 8 (2^3) faktoriyel nokta $[(-1,+1,+1), (+1,-1,-1), (+1,-1,+1), (-1,+1,-1), (+1,+1,-1), (-1,-1,-1), (-1,-1,+1)$ ve $(+1,+1,+1)]$ ve 6 (2×3) aksenal nokta $[(-\alpha,0,0), (0,0,-\alpha), (0,-\alpha,0), (0,0,+\alpha), (0,+\alpha,0)$ ve $(+\alpha,0,0)]$ vardır. Merkezi noktada $(0,0,0)$ yapılacak deney sayısı 6 seçilerek toplam deney sayısı 20 ($8+6+6$) olarak belirlenmiş olup, oluşturulan deney planı Çizelge 3.3'de gösterilmiştir.

Seçilen bağımsız değişkenler, aşağıdaki eşitlik yardımıyla kodlanmış değerler halinde yazılır.

$$x_i = \frac{X_i - X_i^*}{\Delta X_i} \quad (3.5)$$

Burada;

x_i : i değişkeninin kodlanmış değeri

- X_i : i değişkeninin kodlanmamış değeri
 X_i^* : i değişkeninin merkezi noktadaki kodlanmamış değeri
 ΔX_i : Adım aralığı

Örneğin, boyarmadde derişimi (X_1) için Çizelge 3.2’de gösterilen kodlanmış değerler şöyle hesaplanır:

X_1 için, minumum değer = 100 mg/l ve maksimum değer = 300 mg/l’dir.

$$X_1^* = \frac{100 + 300}{2} = 200$$

$$\Delta X_1 = \frac{300 - 100}{2} = 100$$

Eşitlik 3.5’te yerine yazılarak,

$$x_1 = \frac{X_1 - 200}{100} \Rightarrow x_1 = \frac{100 - 200}{100} = -1 \quad \text{ve} \quad x_1 = \frac{300 - 200}{100} = 1$$

x_2 ve x_3 için benzer şekilde;

$$x_2 = \frac{X_2 - 300}{150}$$

$$x_3 = \frac{X_3 - 19}{9} \quad \text{eşitlikleri ile kodlanmış değerler hesaplanır.}$$

Çizelge 3.3. CCD yöntemine göre belirlenen deneysel ve kodlanmış değerler

Deney No	Deneysel Değerler			Kodlanmış Değerler			Tasarım Noktaları
	Boyarmadde Derişimi (X ₁ , mg/l)	H ₂ O ₂ Derişimi (X ₂ ,mg/l)	Fe ²⁺ Derişimi (X ₃ ,mg/l)	Boyarmadde Derişimi (x ₁)	H ₂ O ₂ Derişimi (x ₂)	Fe ²⁺ Derişimi (x ₃)	
1	100	450	28	-1	+1	+1	F
2	300	150	10	+1	-1	-1	F
3	200	300	19	0	0	0	M
4	300	150	28	+1	-1	+1	F
5	100	450	10	-1	+1	-1	F
6	200	300	19	0	0	0	M
7	31.80	300	19	-α	0	0	E
8	300	450	10	+1	+1	-1	F
9	200	300	19	0	0	0	M
10	200	300	19	0	0	0	M
11	200	300	3.86	0	0	-α	E
12	100	150	10	-1	-1	-1	F
13	200	47.70	19	0	-α	0	E
14	200	300	34.14	0	0	+α	E
15	200	552.30	19	0	+α	0	E
16	200	300	19	0	0	0	M
17	100	150	28	-1	-1	+1	F
18	368.20	300	19	+α	0	0	E
19	300	450	28	+1	+1	+1	F
20	200	300	19	0	0	0	M

F : Faktoriyel Nokta

M : Merkezi Nokta

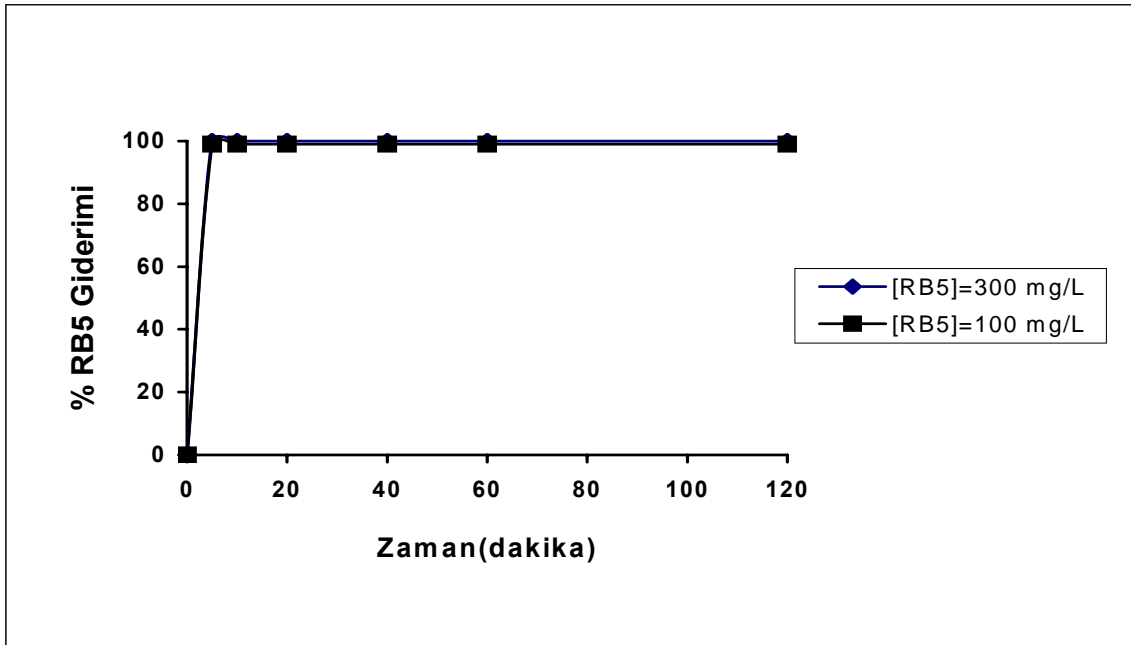
E : Eksenel Nokta

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Boyarmadde Derişiminin RB5 ve KOİ Giderimine Etkisi

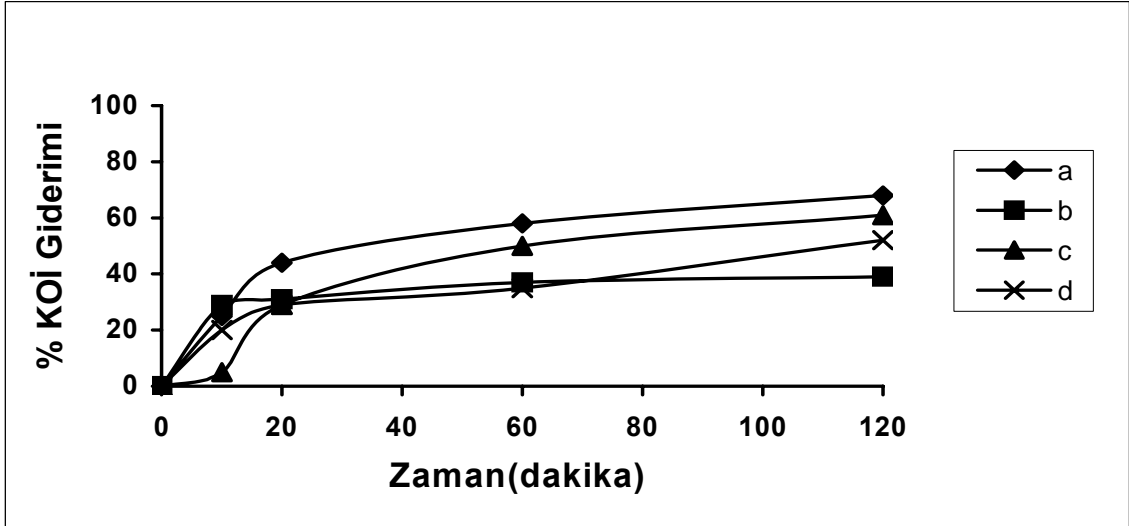
Foto-Fenton yöntemiyle yapılan deneyler, boyarmadde derişimi 100-300 mg/l, H₂O₂ derişimi 150-450 mg/l, Fe²⁺ derişimi 10-28 mg/l aralıklarında 294 K sıcaklıkta ve pH 3'te gerçekleştirilmiştir. Deneylerden elde edilen sonuçlar, Şekil 4.1-4.2'te grafiksel olarak verilmiştir.

Boyarmadde derişiminin etkisini inceleyebilmek için, Çizelge 3.3'de gösterilen 2 ve 12 numaralı deneyler karşılaştırılmıştır. RB5 derişiminin artmasıyla % RB5 (% renk giderimi) gideriminde bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Şekil 4.1'de görüldüğü gibi reaksiyon süresinin 10. dakikasından itibaren % 100 RB5 giderimi elde edilmiştir.



Şekil 4.1. Boyarmadde derişiminin RB5 giderimine etkisi
[H₂O₂]=150 mg/l, [Fe²⁺]=10 mg/l, pH=3

Boyarmadde derişimi 100 mg/l ve 300 mg/l alınarak yapılan 12 ile 2 ve 5 ile 8 numaralı deneyler karşılaştırıldığında KOİ gideriminin sırasıyla % 66'dan % 43'e ve % 61'den % 49'a azaldığı gözlenmiştir. Şekil 4.2'de görüldüğü gibi boyarmadde derişiminin azalmasıyla (a, b) KOİ giderimi artmıştır.



Şekil 4.2. Boyarmadde derişiminin KOİ giderimine etkisi

- [RB5]=100 mg/l, [H₂O₂]=150 mg/l, [Fe²⁺]=10 mg/l (Deney no:12)
- [RB5]=300 mg/l, [H₂O₂]=150 mg/l, [Fe²⁺]=10 mg/l (Deney no: 2)
- [RB5]=100 mg/l, [H₂O₂]=450 mg/l, [Fe²⁺]=10 mg/l (Deney no: 5)
- [RB5]=300 mg/l, [H₂O₂]=450 mg/l, [Fe²⁺]=10 mg/l (Deney no: 8)

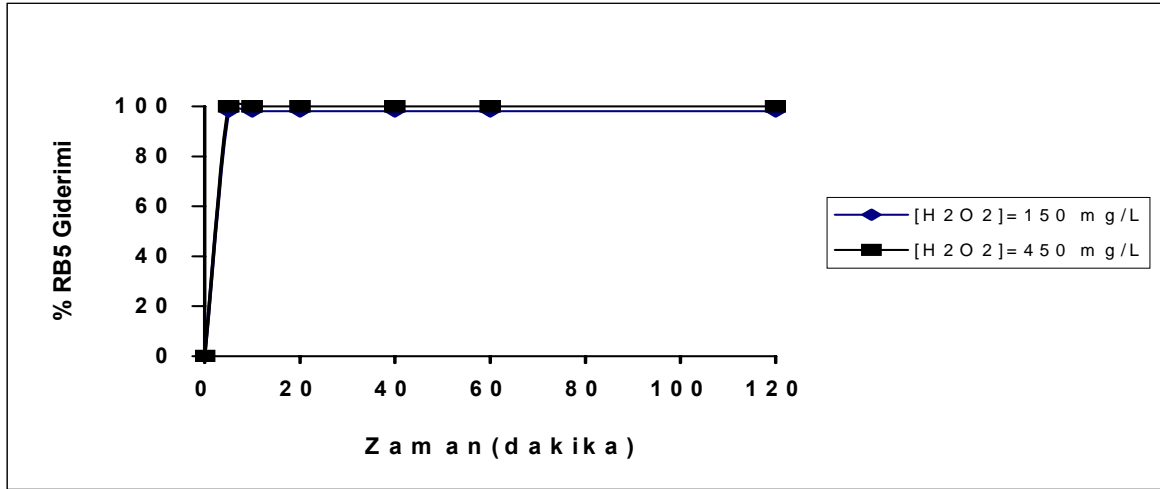
Sonuç olarak, boyarmadde derişiminin artmasıyla % KOİ gideriminde bir azalma olduğu gözlenmiştir. Literatürde boyarmadde derişiminin etkisi için benzer sonuçlar elde edilmiştir. Dutta et al. çalışmalarında Methylene Blue boyarmaddesinin giderimini araştırmışlardır. Farklı boyarmadde derişimlerinin etkilerinin incelendiği bu çalışmada, boyarmadde derişimi 3.16×10^{-5} mol/dm³ olduğunda % 90, 6.26×10^{-5} mol/dm³ olduğunda % 80 ve 9.39×10^{-5} mol/dm³ alındığında % 68'lik renk giderimi gözlenmiştir. Sonuçta boyarmadde derişiminin artmasıyla giderimin azaldığı belirlenmiştir [42]. Muruganandham et al. Reaktive Orange 4 azo boyarmaddesinin giderimi üzerine yaptığı çalışmalarda, boyarmadde derişiminin 1×10^{-4} 'ten 5×10^{-4} mol/l'ye artırıldığında % renk gideriminin sırasıyla % 93.47'den % 60.97'ye, % KOİ gideriminin ise % 62.9'dan % 24.62'ye azaldığı belirlenmiştir [3].

4.2. H₂O₂ Derişiminin RB5 ve KOİ Giderimine Etkisi

Foto-Fenton yöntemiyle yapılan deneyler, H₂O₂ derişimi 150-450 mg/l, boyarmadde derişimi 100-300 mg/l, Fe²⁺ derişimi 10-28 mg/l aralıklarında, 294 K sıcaklıkta ve pH 3'te gerçekleştirilmiştir. Deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.3-4.5'de grafiksel olarak verilmiştir.

Çizelge 3.3'de belirtilen 4 ve 19 numaralı deneyler karşılaştırıldığında H₂O₂ derişiminin artmasıyla % RB5 gideriminde bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Şekil

4.3'de görüldüğü gibi reaksiyon süresinin 10. dakikasından itibaren % 100 RB5 giderimi elde edilmiştir.



Şekil 4.3. H₂O₂ derişiminin RB5 giderimine etkisi
[RB5]=300 mg/l, [Fe²⁺]=28 mg/l, pH=3

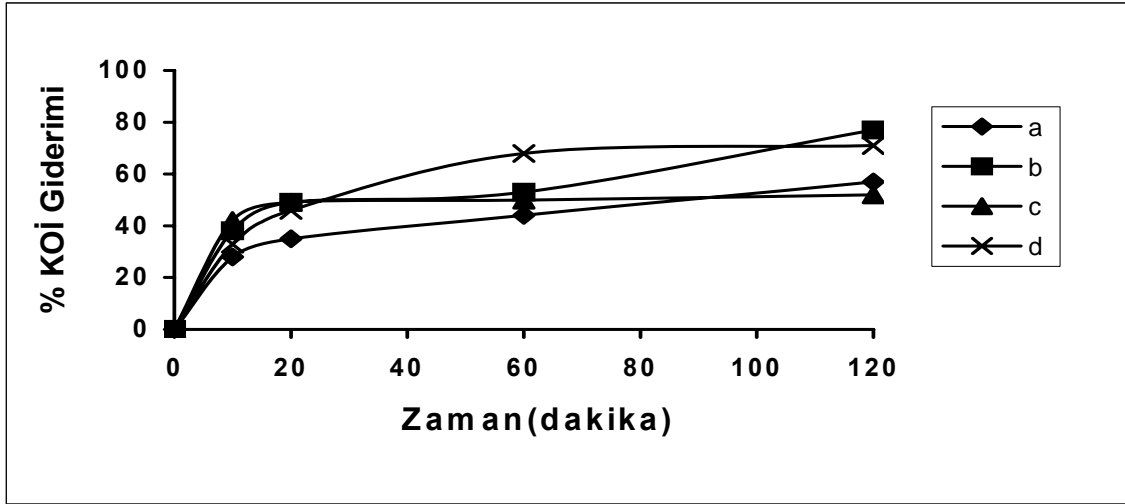
17 ile 1 numaralı ve 4 ile 19 numaralı deneyler karşılaştırdığında, H₂O₂ derişiminin 150 mg/l'den 450 mg/l'ye artırılmasıyla, % KOİ gideriminin sırasıyla % 57'den % 79'a ve % 52'den % 75'e arttığı belirlenmiştir. Şekil 4.4'te boyarmadde derişimi artırılrsa bile H₂O₂ derişiminin artmasıyla KOİ gideriminin arttığı gösterilmiştir. Şekil 4.4'de (c) ve (d) koşullarında ilk 60 dakikadan itibaren giderimde bir değişme gözlenmemiştir.

Ancak boyarmadde derişimi 100 mg/l ve Fe²⁺ derişimi 10 mg/l alınarak yapılan 12 ve 5 numaralı deneyler karşılaştırdığında H₂O₂ miktarının 150 mg/l'den 450 mg/l'ye artırılmasıyla KOİ gideriminin % 68'den % 62'ye düştüğü gözlenmiştir (Şekil 4.5). H₂O₂ derişiminin artmasıyla OH[•] radikal oluşumu artacağından % RB5 ve % KOİ gideriminde artma beklenmektedir. Ancak yüksek H₂O₂ derişiminin kullanılması, inhibisyon etkisi yaratmaktadır. Çünkü ortamda bulunan fazla H₂O₂, düşük Fe²⁺ ve düşük boyarmadde derişimlerinde, OH[•] radikalleri ile tekrar reaksiyona girerek, ortamdaki OH[•] radikallerinin azalmasına neden olmaktadır (Eşitlik 4.1-4.2). Ayrıca ortamdaki OH[•] radikalleri H₂O₂ oluşturmak üzere dimerize olabilmekte (Eşitlik 4.3) ve bunun sonucunda da giderim oranı azalmaktadır.





(4.3)



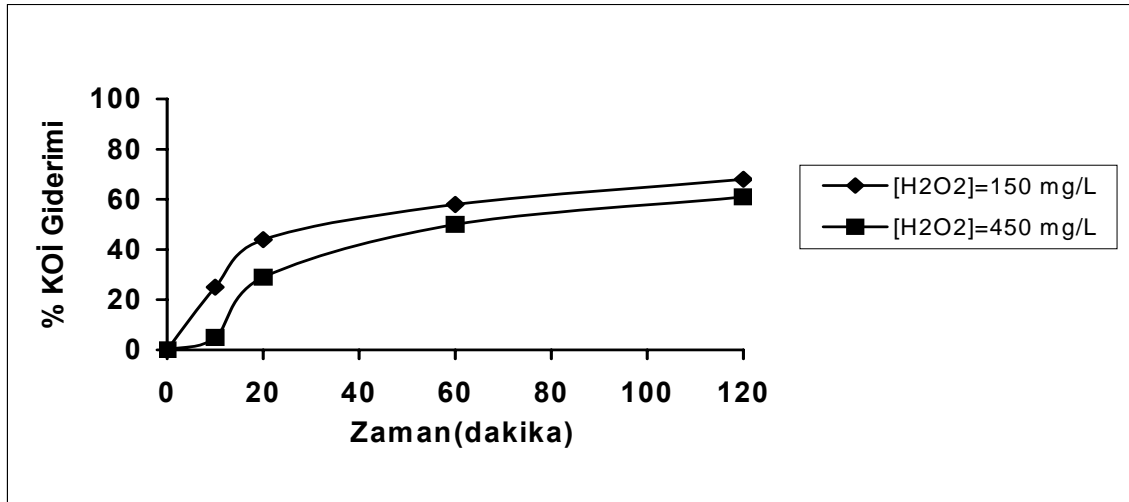
Şekil 4.4. H₂O₂ derişiminin KOİ giderimine etkisi

a. [RB5]=100 mg/l, [H₂O₂]=150 mg/l, [Fe²⁺]=28 mg/l (Deney no:17)

b. [RB5]=100 mg/l, [H₂O₂]=450 mg/l, [Fe²⁺]=28 mg/l (Deney no: 1)

c. [RB5]=300 mg/l, [H₂O₂]=150 mg/l, [Fe²⁺]=28 mg/l (Deney no: 4)

d. [RB5]=300 mg/l, [H₂O₂]=450 mg/l, [Fe²⁺]=28 mg/l (Deney no:19)



Şekil 4.5. Düşük RB5 ve Fe²⁺ derişimlerinde H₂O₂ derişiminin KOİ giderimine etkisi
[RB5]=100 mg/l, [Fe²⁺]=10 mg/l, pH=3

Literatürde farklı boyarmaddelerle yapılan çalışmalarda H₂O₂ derişiminin etkisi için benzer sonuçlar elde edilmiştir. Swaminatham et al. çalışmalarında Red M5B, Blue MR ve H-acid boyarmaddelerin giderimini araştırmışlardır. H₂O₂ derişimi 100 mg/l iken Fe²⁺ derişiminin 10 mg/l ve tüm boyarmadde derişimleri 500 mg/l alındığında %

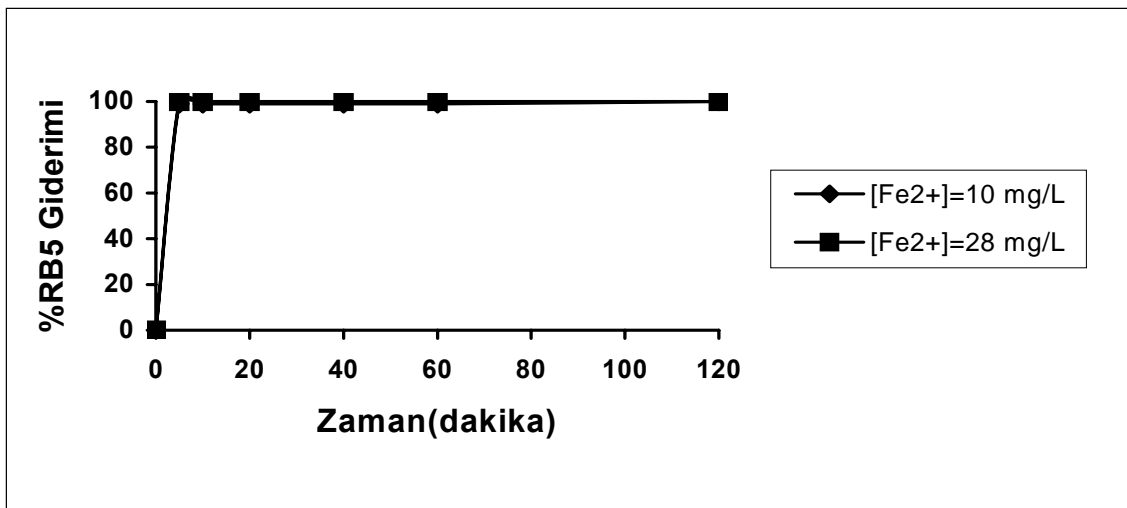
KOİ giderim değerlerinin Red M5B için % 36, H-acid için % 9 ve Blue MR için % 5 olduğu görülmüştür. H₂O₂ derişimi 500 mg/l'ye arttırıldığında ise sırasıyla giderimlerin % 78, % 81 ve % 71 olduğu gözlenmiştir [43]. Bali et al.'in Direct Yellow 12 ve Direct Red 28 azo boyarmaddelerin ile yaptığı çalışmada boyarmadde derişimleri 100 mg/l, Fe²⁺ derişimi 5 mg/l iken H₂O₂ miktarı 10 mM dan 50 mM'a arttırıldığında H₂O₂'in inhibisyon etkisi gözlenmiştir [6].

4.3. Fe²⁺ Derişiminin RB5 ve KOİ Giderimine Etkisi

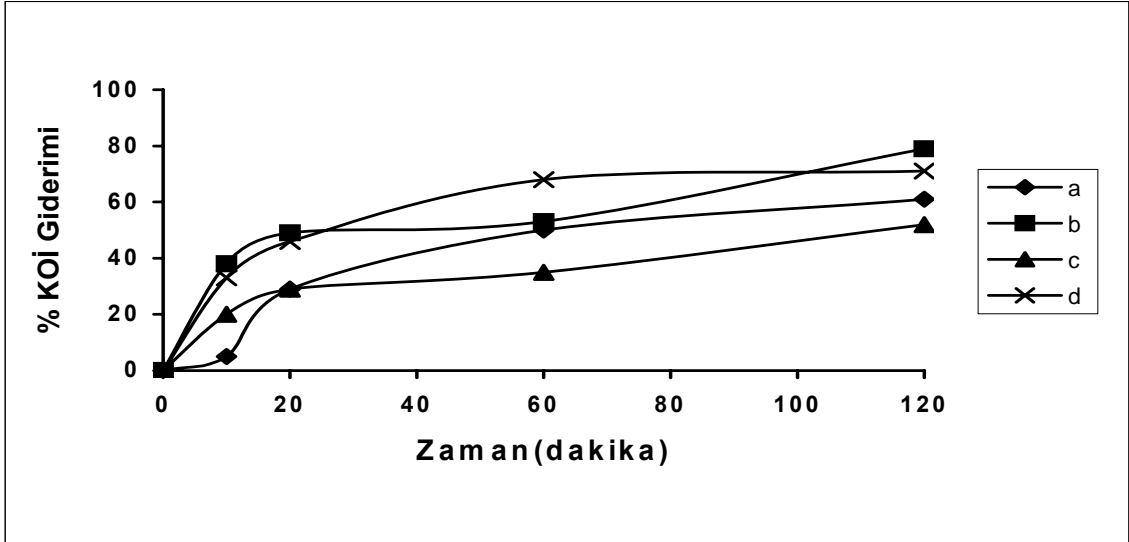
Foto-Fenton yöntemiyle yapılan deneyler, Fe²⁺ derişimi 10-28 mg/l, H₂O₂ derişimi 150-450 mg/l, boyarmadde derişimi 100-300 mg/l aralıklarında 294 K sıcaklıkta ve pH 3'te gerçekleştirilmiştir. Deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.6-Şekil 4.8'de grafiksel olarak verilmiştir.

Çizelge 3.3'de gösterilen 8 ve 19 numaralı deneyler karşılaştırıldığında Fe²⁺ derişiminin artırılması ile % RB5 gideriminde bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Şekil 4.6'de görüldüğü gibi reaksiyon süresinin 10. dakikasından itibaren % 100 RB5 giderimi elde edilmiştir.

Fe²⁺ derişiminin 10 mg/l'dan 28 mg/l'ye arttırıldığı 5 ile 1 numaralı ve 8 ile 19 numaralı deneyler karşılaştırıldığında, % KOİ gideriminin sırasıyla % 61'den % 79'a ve % 49'dan % 75'e arttığı belirlenmiştir (Şekil 4.7). 120 dakika sonunda 19 numaralı deneyde % KOİ giderimi tamamlanırken diğer deneylerde giderim devam etmektedir.



Şekil 4.6. Fe²⁺ derişiminin RB5 giderimine etkisi
[RB5]=300 mg/l, [H₂O₂]=450 mg/l, pH=3



Şekil 4.7. Fe^{2+} derişiminin KOİ giderimine etkisi

- [RB5]=100 mg/l, $[H_2O_2]$ =450 mg/l, $[Fe^{2+}]$ =10 mg/l (Deney no: 5)
- [RB5]=100 mg/l, $[H_2O_2]$ =450 mg/l, $[Fe^{2+}]$ =28 mg/l (Deney no: 1)
- [RB5]=300 mg/l, $[H_2O_2]$ =450 mg/l, $[Fe^{2+}]$ =10 mg/l (Deney no: 8)
- [RB5]=300 mg/l, $[H_2O_2]$ =450 mg/l, $[Fe^{2+}]$ =28mg/l (Deney no:19)

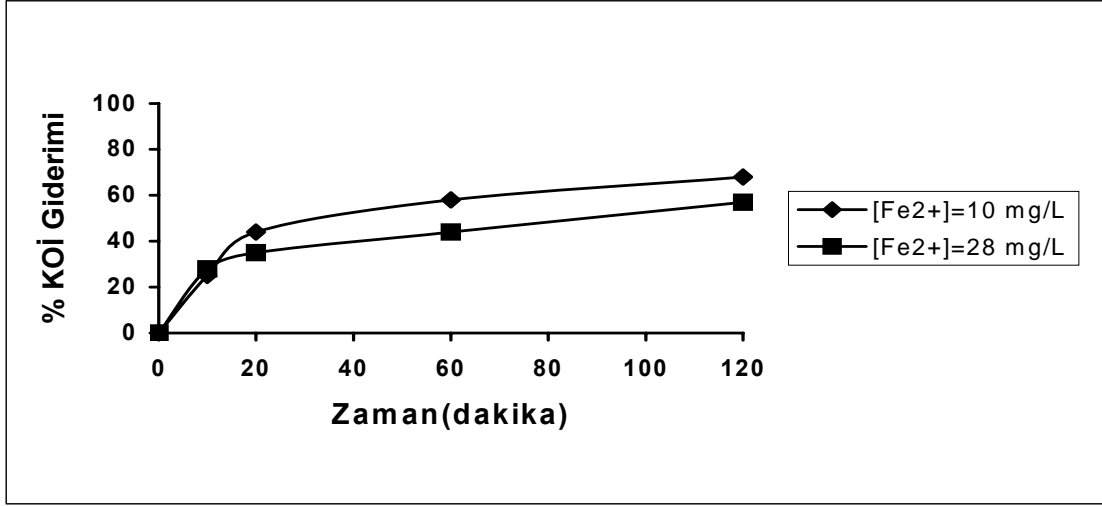
Şekil 4.8’de yüksek Fe^{2+} derişimlerinde inhibisyon etkisi görülmektedir. Bunun nedeni ortamda bulunan Fe^{2+} ’in $OH\cdot$ radikalleri ile reaksiyona girmesidir (Eşitlik 4.4).



Sonuç olarak, yüksek Fe^{2+} derişimi ortamdaki $OH\cdot$ radikallerini artıracığından % RB5 ve % KOİ giderim oranları artar. Ancak reaksiyon sırasında fazla miktardaki Fe^{2+} iyonlarının $OH\cdot$ radikalleri ile tekrar reaksiyona girmesi sonucu ortamdaki $OH\cdot$ radikallerinin azalmasıyla % RB5 ve % KOİ giderim oranları da azalmaktadır.

Literatürde farklı bileşiklerle yapılan çalışmalarda Fe^{2+} miktarının etkisi için benzer sonuçlar elde edilmiştir. Kang et al. çalışmalarında, Fe^{2+} derişiminin artmasıyla renk giderimin arttığını gözlenmişlerdir [44]. Bali et al.’in Direct Yellow 12 ve Direct Red 28 boyarmaddelerini kullanarak yaptığı çalışmada, her iki boyarmadde için başlangıç derişimleri 100 mg/l ve H_2O_2 derişimi 25 mM iken Fe^{2+} derişiminin 5 mg/l’den 25 mg/l’ye artmasıyla renk gideriminin arttığı ancak KOİ gideriminin % 88’den % 64’e düştüğü gözlenmiştir [6]. Çatalkaya et al. çalışmalarında maya mineralizasyonunu araştırmış ve H_2O_2 derişiminin 100 mM alındığı koşullarda yapılan deneylerde Fe^{2+} derişiminin artırılmasıyla renk giderimin arttığı belirlenmiştir. Fe^{2+}

derişiminin 1 mM'dan 5 mM'a artırılmasıyla % KOİ gideriminin % 47.5'ten % 8.02'ye azaldığı gözlenmiştir [45].



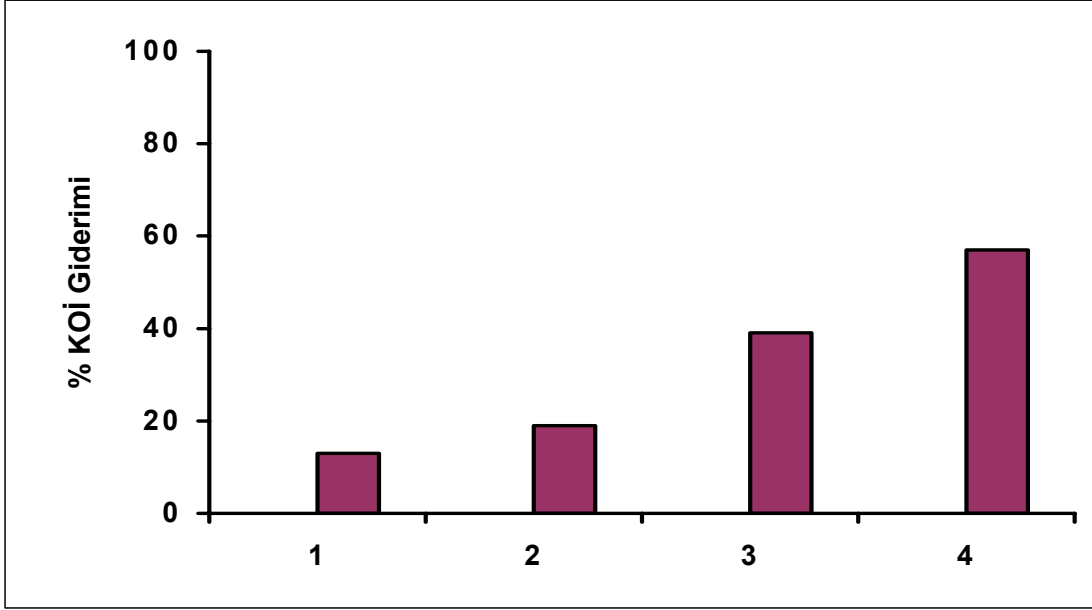
Şekil 4.8. Düşük RB5 ve H₂O₂ derişimlerinde Fe²⁺ derişiminin KOİ giderimine etkisi [RB5]=100 mg/l, [H₂O₂]=150 mg/l, pH=3

4.4. Diğer Fotokimyasal Proseslerle Yapılan Deneyler

Şekil 4.9'de yalnızca UV ışığı varlığında, H₂O₂/UV, Fenton ve Foto-Fenton prosesleri ile yapılan deneylerin sonuçları karşılaştırılmaktadır. Boyarmadde derişimi 100 mg/l iken yalnızca UV ışığı kullanılarak yapılan deneyde, % RB5 giderimi % 6.32 ve % KOİ giderimi de % 13.1'dir. Ortama 150 mg/l derişiminde H₂O₂ eklendiğinde, % RB5 giderimi % 99.5'e ve % KOİ giderimi ise % 19.5'e yükselmiştir. H₂O₂'in ortama eklenmesiyle OH⁻ radikali oluşumu arttığından her iki giderim de artmaktadır.

Boyarmadde derişimi 100 mg/l, H₂O₂ ve Fe²⁺ derişimi sırasıyla 150 mg/l ve 28 mg/l alınarak yapılan Fenton deneyinde 120 dakika sonunda % 41.1% KOİ giderimi elde edilirken, aynı koşullarda gerçekleştirilen Foto-Fenton deneyinde bu giderim değerinin % 57'e yükseldiği gözlenmiştir. Fenton prosesinde Eşitlik 4.5'de görüldüğü gibi OH⁻ radikalleri yalnızca Fe²⁺ ile H₂O₂ reaksiyonu sonucu oluşur. Foto-Fenton prosesinde ise ilk aşamada bir Fenton reaksiyonu meydana gelmekle birlikte daha sonra Eşitlik 4.6'da gösterildiği gibi oluşan Fe³⁺ iyonları UV ışını etkisiyle tekrar OH⁻ radikali oluşturmaktadır. Bu nedenden dolayı giderim artmaktadır.

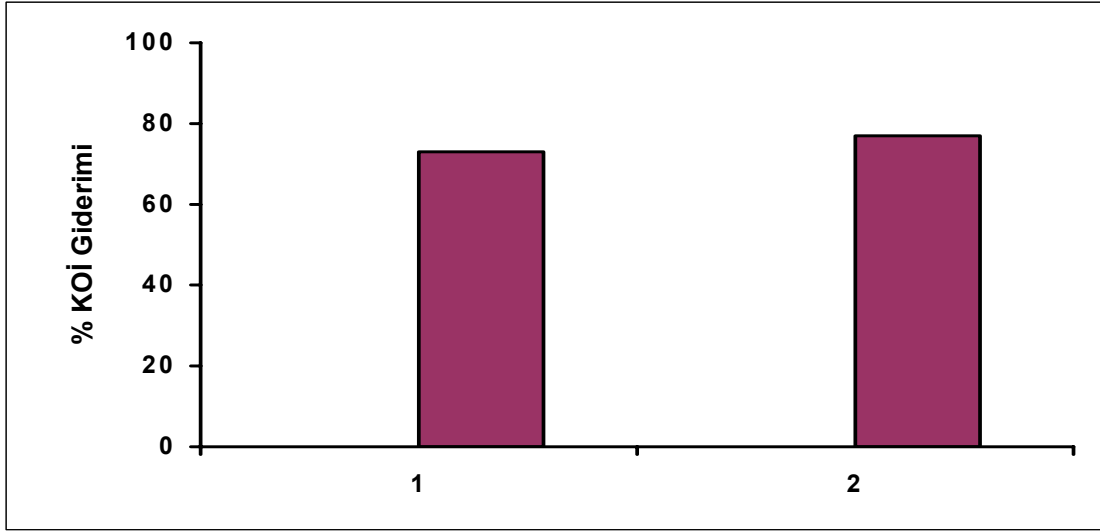




Şekil 4.9. UV, H₂O₂/UV, Fe²⁺/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂/UV proseslerinin karşılaştırılması
 1. Yalnızca UV ışığı kullanılarak 2. H₂O₂/UV prosesi, 3. Fe²⁺/H₂O₂ prosesi
 4. Fe²⁺/H₂O₂/UV prosesi,
 [RB5]=100 mg/l, [H₂O₂]=150 mg/l, [Fe²⁺]=28 mg/l, pH=3, t=120 dakika

UV ışığı yerine güneş ışığı kullanılarak yapılan deneyde, % 73'lük KOİ giderimi elde edilmiştir (Şekil 4.10). Aynı koşullarda UV ışığı varlığında yapılan deneyde ise % 79'lük KOİ giderimi sağlanmıştır. Literatürde de buna benzer sonuçlar bulunmaktadır. Malato et al. çalışmalarında organik bileşikleri giderebilmek için güneş ışığının kullanıldığı bir pilot Foto-Fenton tesisi kurmuşlardır. Bu çalışmada ≤600 nm boylarında yapılan deneyde % 90'a yakın renk giderim sonuçları elde edilmiştir [9].

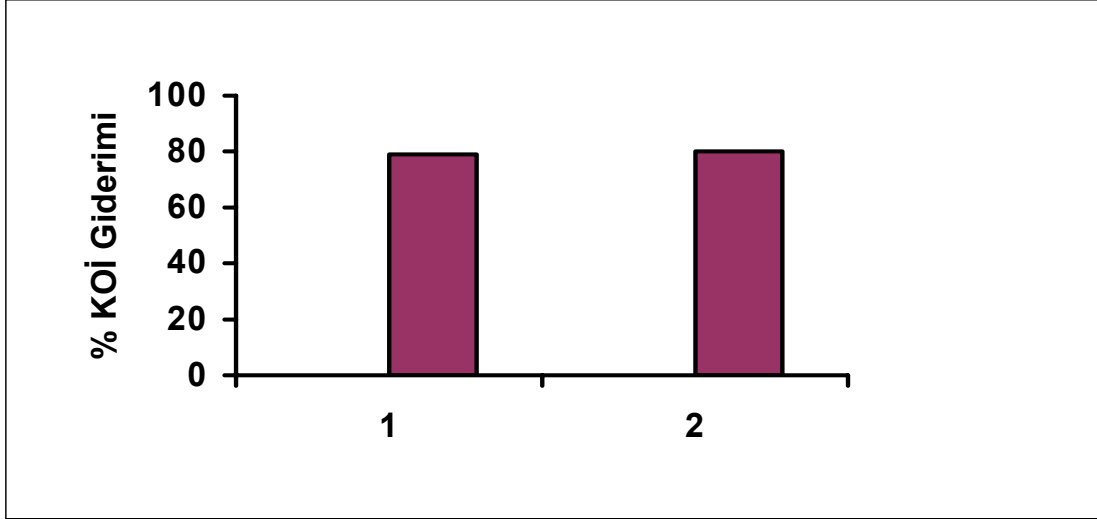
Sonuç olarak, uygulanan prosesler için 120 dakika sonunda % KOİ giderim değerleri, Fe²⁺/H₂O₂/UV > Güneş ışığı/Fe²⁺/H₂O₂ > Fe²⁺/H₂O₂ > H₂O₂/UV > UV şeklinde sıralanabilir. Neamtu et al. çalışmalarında Disperse Red 354 azo boyarmaddesinin Fenton, Foto-Fenton, H₂O₂/UV ve ozon prosesleri ile giderimini araştırmışlardır. Bu çalışmada 30 dakika reaksiyon süresi sonunda % KOİ gideriminin Fe²⁺/H₂O₂/UV > Fe²⁺/H₂O₂ > H₂O₂/UV = O₃ olduğu gözlenmiştir [46]. Wu et al. çalışmalarında, Malachite Green (MG)'in giderimini, MG derişimi 0.2 mmol/dm³, H₂O₂ derişimini 0.44 mmol/dm³ ve Fe³⁺ derişimi 0.4 mmol/dm³ olarak incelemişlerdir. Sonuçta UV ışığı kullanılmadan yapılan deneyde % 6'lık bir TOC giderimi gözlenirken, 90 dakika boyunca 100 W'lık UV ışığı varlığında % 68, 160 dakika boyunca ise % 100 TOC giderimi gözlenmiştir [47].



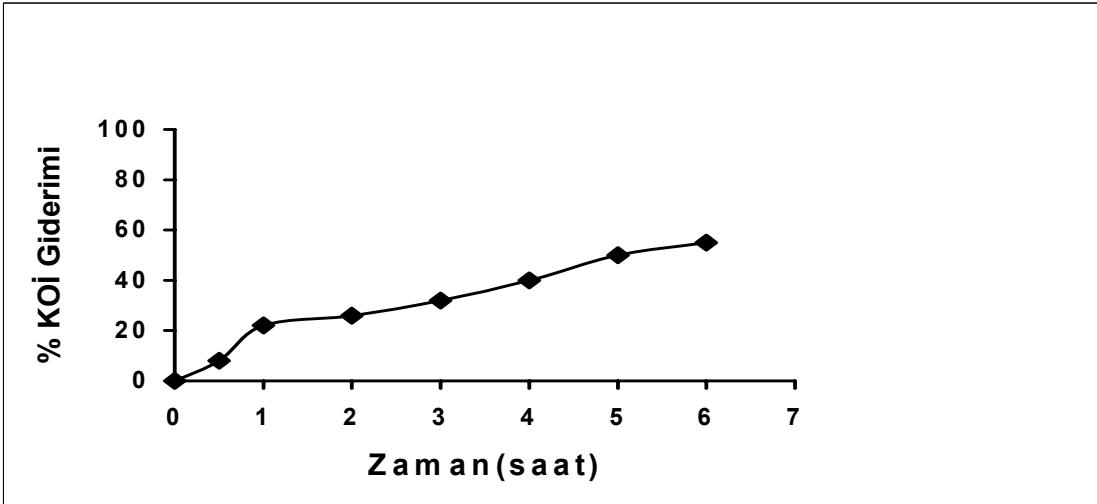
Şekil 4.10. Güneş ışığının KOİ giderimine etkisi
 1. Güneş ışığı/Fe²⁺/H₂O₂, 2. UV/ Fe²⁺/H₂O₂
 [RB5]=100 mg/l, [H₂O₂]=450 mg/l, [Fe²⁺]=28 mg/l, pH=3, t=120 dakika

Şekil 4.11’de farklı sıcaklıklarla Foto-Fenton yöntemiyle yapılan deneylerin sonuçları gösterilmiştir. Bu deneyler, 294 K ve 333 K sıcaklıkta, boyarmadde derişiminin 100 mg/l, H₂O₂ derişiminin 450 mg/l ve Fe²⁺ derişiminin 28 mg/l olduğu koşullarda gerçekleştirilmiştir. Deney bulgularına göre, sıcaklığın 294 K’den 333 K’e yükseltilmesiyle 120 dakika sonunda % KOİ gideriminin ise %79’dan % 80’ye yükseldiği belirlenmiştir. Sonuç olarak sıcaklığın artmasıyla % KOİ gideriminde önemli bir oranda değişim gözlenmemiştir. Literatürde sıcaklığın etkisi için benzer sonuçlar bulunmuştur. Galindo et al. çalışmalarında, monoazo boyarmadde çözeltisinin fotokimyasal gideriminde sıcaklığın 22 °C’den 45 °C’ye artırılmasıyla % KOİ gideriminde bir artış gözlenmemiştir [12].

Benzetim atık su örneğiyle yapılan deney, H₂O₂ derişiminin 450 mg/l ve Fe²⁺ derişiminin 28 mg/l alındığı koşullarda gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları Şekil 4.12’de gösterilmiştir. 6 saat sonunda elde edilen % KOİ giderimi % 55’tir. Aynı koşullarda boyarmadde çözeltisiyle yapılan deneyde 120 dakika sonunda % KOİ giderimi % 79’dur. Benzetim atık suyunun gideriminin zor olmasının nedeni, içerdiği enzim, iyon tutucular gibi yardımcı kimyasal maddelerdir.



Şekil 4.11. Sıcaklığın KOİ giderimine etkisi
 1. T=294 K, 2. T=333 K,
 [RB5]=100 mg/l, [H₂O₂]=150 mg/l, [Fe²⁺]=10 mg/l, pH=3, t=120 dakika



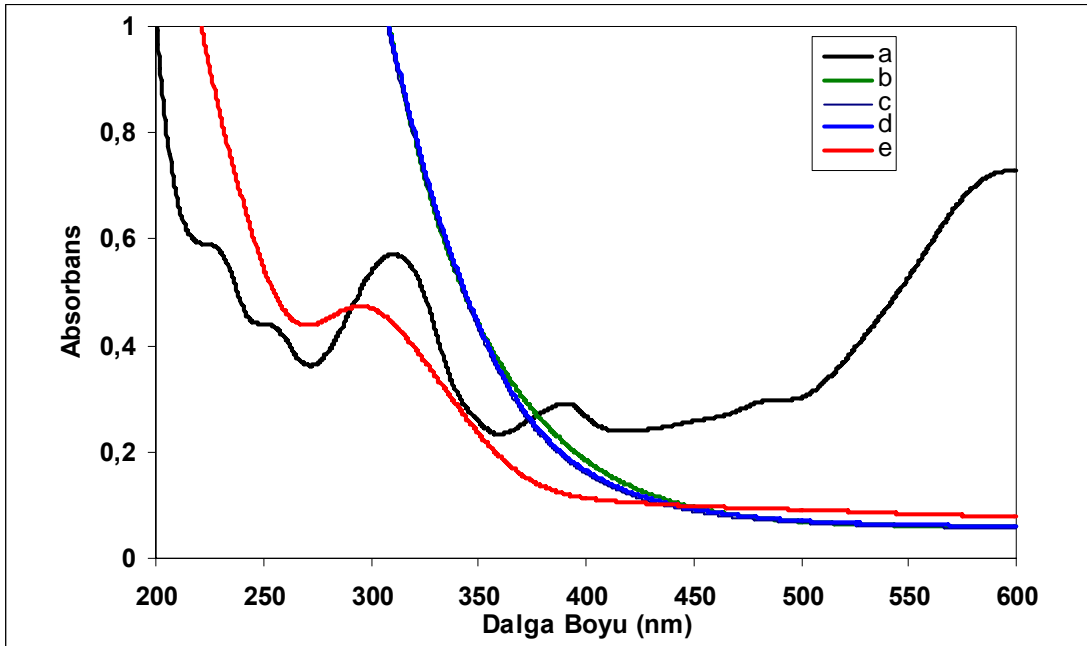
Şekil 4.12. Atık su örneğinin KOİ giderimi

4.5. Spektrum Taraması Sonuçları

Bileşikler, üzerlerine gönderilen ışıklardan yapılarına uygun dalgaları absorplarlar. Boyarmaddelerin molekülleri, görünür ışığı kuvvetle absorbe ettiğinden renkli görünürler. Işığın dalga boyu ve absorplanma yeteneği arasında çizilen eğriler maddenin absorpsiyon spektrumlarını verir [19].

Şekil 4.13'de 100 mg/l RB5, 450 mg/l H₂O₂ ve 28 mg/l Fe²⁺ derişimlerinde gerçekleştirilen Foto-Fenton deneyinde, belirli zaman aralıklarında alınan örneklerin

200-600 nm dalga boyu aralığında elde edilen spektrum taraması sonuçları gösterilmektedir. RB5 çözeltisi UV-Vis spektrumunda, 310 nm ve 596.5 nm dalga boylarında iki farklı pik oluşturmaktadır. 596.5 nm'deki pik, boyarmaddedeki kromofor (renk verici kısım) yapıyı, 310 nm'deki pik ise aromatik yapıyı göstermektedir. Reaksiyon süresinin ilk 10 dakikasında rengin tamamen giderildiği, boyaya renk veren 596.5 nm dalga boyundaki kromofor yapı pikinin kaybolmasından anlaşılmaktadır(a). Daha sonraki reaksiyon sürelerinde elde edilen pikler, boyarmaddenin tamamen mineralizasyona uğramadığını göstermektedir. 20 ve 60 dakika sonunda aromatik pikinin başlangıçtaki pikten daha büyük olduğu görülürken, 120 dakika sonunda aromatik yapıya ait olan pik azalmıştır (c,d). Renk giderimi, KOİ gideriminden daha hızlıdır. KOİ gideriminin daha yavaş olmasının nedeni, ara ürünlerin oluşmasıdır [43]. Reaksiyonun başlangıcında oluşan ara ürünler, reaksiyon ilerledikçe oksidasyona uğramaktadır (e). Sonuç olarak, yalnızca renk gideriminin oluşmadığını aynı zamanda aromatik yapısında bozunduğunu ancak tamamen mineralizasyon olayının gerçekleşmediği görülmüştür.



Şekil 4.13. RB5'in absorpsiyon spektrumu
[RB5]=100 mg/l, [H₂O₂]= 450 mg/l, [Fe²⁺]= 28 mg/l, pH= 3
a. t= 0, b. t=10, c. t=20, d. t=60 ve e. t=120 dakika

4.6. Deneysel Tasarım Yöntemi ile Elde Edilen Deneysel Sonuçlar

Çizelge 4.1’de belirtilen RSM modeli ile yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen Varyans Analizi Sonuçları Çizelge 4.2’de gösterilmiştir. Varyans Analizi, gözlenen varyansı çeşitli kısımlara ayırma yöntemiyle bağımsız değişkenlerin bağımlı değişken üzerindeki etkisini incelemeye yarayan modelleme türüne verilen genel bir isimdir. F- testine göre yapılır.

Çizelge 4.1. RSM deney sonuçları

Deney No	Deneysel Değerler			% KOİ Giderimi
	Boyarmadde Derişimi (X ₁ , mg/l)	H ₂ O ₂ Derişimi (X ₂ , mg/l)	Fe ²⁺ Derişimi (X ₃ , mg/l)	
1	100	450	28	79
2	300	150	10	43
3	200	300	19	65
4	300	150	28	52
5	100	450	10	61
6	200	300	19	62
7	31.80	300	19	80
8	300	450	10	49
9	200	300	19	65
10	200	300	19	64
11	200	300	3.86	36
12	100	150	10	66
13	200	47.70	19	29
14	200	300	34.14	55
15	200	552.30	19	81
16	200	300	19	64
17	100	150	28	57
18	368.20	300	19	53
19	300	450	28	75
20	200	300	19	64

Modelin geçerliliği için; Fisher F- testi ile model sonucu elde edilen Prob>F değeri 0.05 anlamlılık (% 95 güven aralığı) düzeyinden küçük olmalıdır [48]. Çizelge 4.2’de yer alan model F değeri 8.24 (Prob>F<0.0014), modelin geçerli olduğunu göstermektedir. Prob>F<0.05 hipotezini sağlayan parametreler, modeli etkileyen en önemli parametrelerdir. Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi Y değişkenini etkileyen

parametreler, x_1 (0.0043), x_2 (0.0003), x_3 (0.0109), x_2x_3 (0.0400) ve x_3^2 (0.0104)'dir. Modelde belirtilen hata, kontrol edilemeyen faktörlerden kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.2. Varyans Analiz (ANOVA) sonuçları

Değişimin Kaynağı	Katsayılar	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-Değeri	Prob.>F
A ₀	63.84					
X ₁	-6.55	585.34	1	585.34	13.46	0.0043
X ₂	9.77	1304.09	1	1304.09	29.99	0.0003
X ₃	5.56	422.43	1	422.43	9.71	0.0109
X ₁ X ₂	1.50	18.00	1	18.00	0.41	0.5345
X ₁ X ₃	3.25	84.50	1	84.50	1.94	0.1935
X ₂ X ₃	5.50	242.00	1	242.00	5.57	0.0400
X ₁ ²	1.96	55.24	1	55.24	1.27	0.2860
X ₂ ²	-2.11	64.05	1	64.05	1.47	0.2528
X ₃ ²	-5.47	430.71	1	430.71	9.90	0.0104
Model		3225.15	9	358.35	8.24	0.0014
Kalan		434.85	10	43.49		
Açıklanamayan Kısım		428.85	5	85.77	71.48	
Hata		6.00	5	1.20		
Toplam		3660.00	19			

Varyans Analizi, bağımsız değişkenler ile bağımlı değişken arasında ikinci dereceden bir ilişki olduğunu göstermektedir.

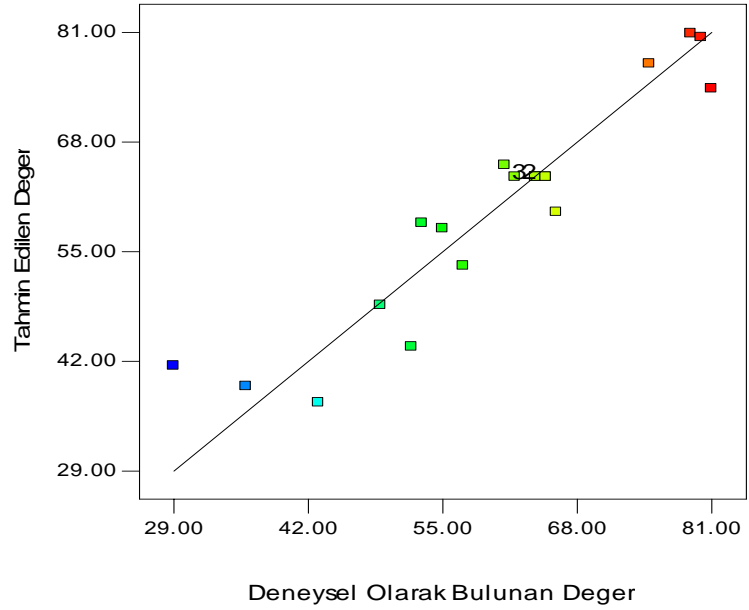
Değişkenler arasındaki ilişkiyi gösteren Regresyon deklemini, Eşitlik 4.7'de belirtilmiştir.

$$Y = 63.84 - 6.55x_1 + 9.77x_2 + 5.56x_3 + 5.50x_2x_3 - 5.47x_3^2 \quad (4.7)$$

Eşitlikte yer alan Y, % KOİ giderimini; x_1 , x_2 ve x_3 sırasıyla, boyarmadde, H₂O₂ ve Fe²⁺ derişimlerinin kodlanmış değerlerini göstermektedir. Şekil 4.14'de deneyler sonucu elde edilen değerler ile model tarafından tahmin edilen değerler karşılaştırılmıştır. Model sonucu elde edilen, bağımlı değişkendeki (Y) değişimin ne kadarının bağımsız değişkence açıklanabileceğini gösteren belirlilik katsayısı, R²=0.8812 olarak hesaplanmıştır. Geri kalan % 11.8'lik kısım model tarafından açıklanamamaktadır.

Design-Expert® Software
R1

Color points by value of



Şekil 4.14. KOİ giderimindeki deneysel ve tahmin edilen değerlerin karşılaştırılması

Şekil 4.15’de KOİ giderimine etki eden RB5 ve H₂O₂ derişimlerinin üç boyutlu grafiği gösterilmiştir. Bu grafik, iki bağımsız değişkenin (X₁ ve X₂) hem birbirleri hem de tepki (% KOİ) üzerindeki etkilerini göstermektedir [49]. Grafikte belirtilen renk aralıkları farklı KOİ değerlerini belirtmektedir. Örneğin, kırmızı renkli bölgeler yüksek KOİ giderim değerlerini, yeşil renkli bölgeler ise düşük KOİ giderim değerlerini göstermektedir. Merkezde yer alan kırmızı nokta (0, 0, 0) düzeyini belirtmektedir. En yüksek H₂O₂ derişiminin ve en düşük boyarmadde derişiminin olduğu kırmızı bölgelerde maksimum KOİ giderimi elde edilmiştir. Grafikte, düşük boyarmadde ve düşük H₂O₂ derişimlerinde KOİ gideriminin azaldığı, H₂O₂ derişimi artıkça giderimin arttığı görülmektedir. H₂O₂ derişimi yükseldikçe ve RB5 derişimi azaldıkça KOİ giderimi artmaktadır. Ayrıca KOİ gideriminde H₂O₂ derişiminin boyarmadde derişimine göre daha fazla etkili olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeni ise H₂O₂ miktarının artmasıyla oluşacak OH[•] radikallerinin de artmasıdır.

Design-Expert® Software

R1

● Design points above predicted value

○ Design points below predicted value

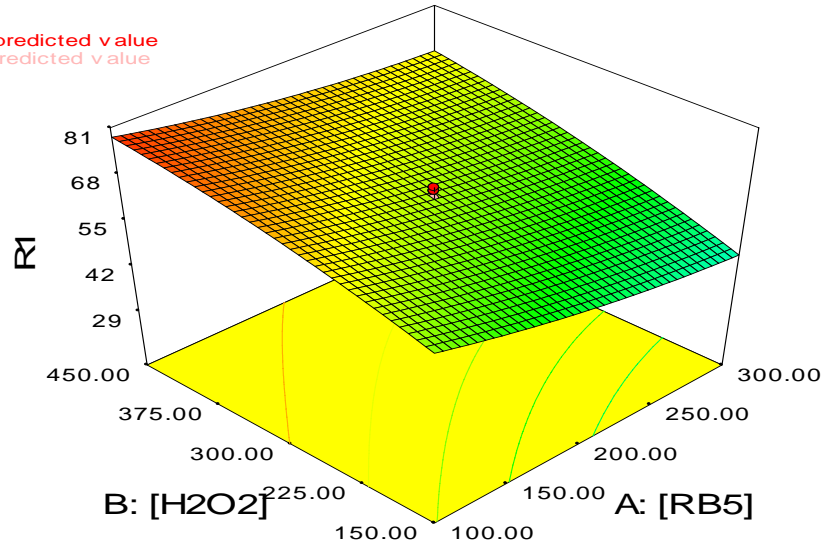


X1 = A: [RB5]

X2 = B: [H2O2]

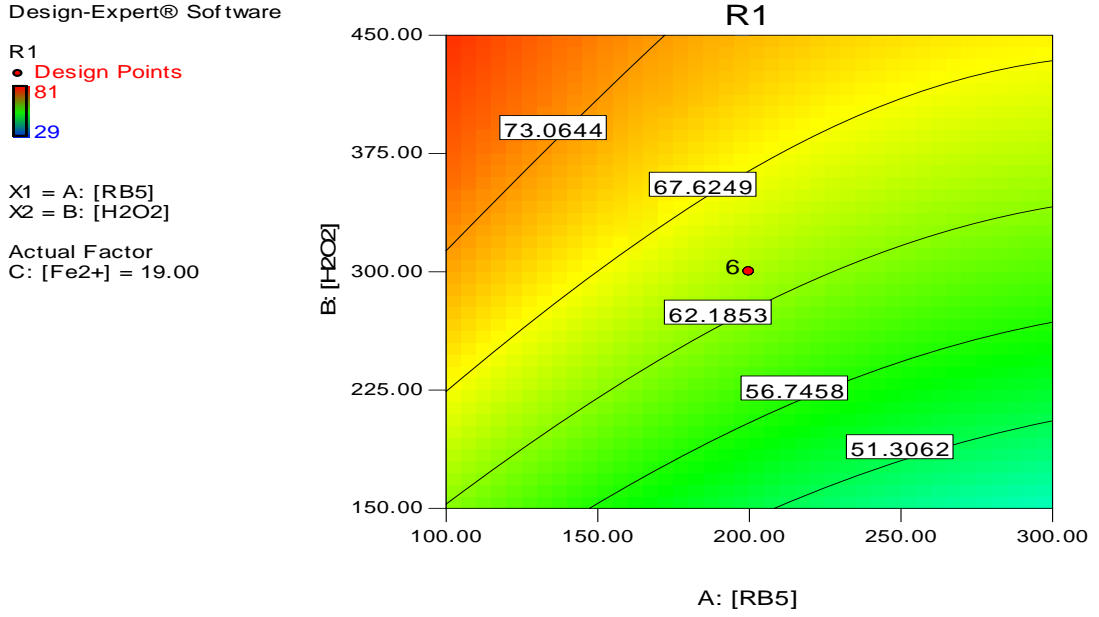
Actual Factor

C: [Fe2+] = 19.00



Şekil 4.15. KOİ giderimine H₂O₂ ve RB5'in etkisi

Şekil 4.16'de gösterilen kontur grafiğinde ise elde edilen eğriler, H₂O₂ ve RB5 arasındaki ilişkinin KOİ giderimini nasıl etkilediğini göstermektedir. Kontur grafikleri, üç boyutlu grafikte gösterilen düzeylerin daha iyi anlaşılması için belirlenmektedir. Herbir kontur eğrisi iki değişkenin sonsuz kombinasyonlarını ve sıfır seviyesindeki görünüşlerini yansıtmaktadır [50]. Kontur diyagramındaki en küçük elips eğrileri maksimum KOİ giderimini göstermektedir. Bu eğriler ne kadar elips şekline alırsa kullanılan parametreler de birbirlerini o kadar etkilemektedir. Yüksek RB5 derişimlerinde yüksek KOİ giderimi için, H₂O₂ derişiminin de artması gerektiği; ayrıca düşük RB5 derişimlerinde H₂O₂'in daha etkili olduğu belirlenmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi yüksek RB5 değerlerinde düşük H₂O₂ kullanıldığında KOİ giderimi yalnızca % 51.3063'dür. Yüksek H₂O₂ derişimi ve düşük RB5 derişimlerin de % 73.0644 oranında KOİ giderimi sağlanmıştır. Bunun nedeni ise giderime neden olan OH radikal oluşumunun yüksek H₂O₂ derişimlerinde artmasıdır.



Şekil 4.16. KOİ giderimine H₂O₂ ve RB5'in etkisinin kontur grafiği

Şekil 4.17'da boyarmadde derişimi ve Fe²⁺ derişiminin, KOİ giderimine etkileri gösterilmektedir. Fe²⁺ derişimi arttıkça ve boyarmadde derişimi azaldıkça KOİ giderimi artmaktadır. Düşük boyarmadde derişimlerinde yüksek miktarda Fe²⁺ kullanılması durumunda, Fe²⁺ iyonunu ortamdaki OH⁻ radikallerini tutacağından KOİ giderimi azalmaktadır. Şekil 4.18'de görüldüğü gibi elips şeklindeki çizgiler Fe²⁺ derişiminin 19 ile 28 mg/l aralığında daha etkili olduğunu, belirli bir noktadan sonra yüksek boyarmadde derişimlerinde ise Fe²⁺ derişiminin yükselmesiyle KOİ gideriminde bir azalma olduğu görülmektedir. Burada asıl etkili parametre Fe²⁺ derişimidir. Çünkü boyarmadde derişiminden daha çok KOİ giderimini etkilemektedir.

Design-Expert® Software

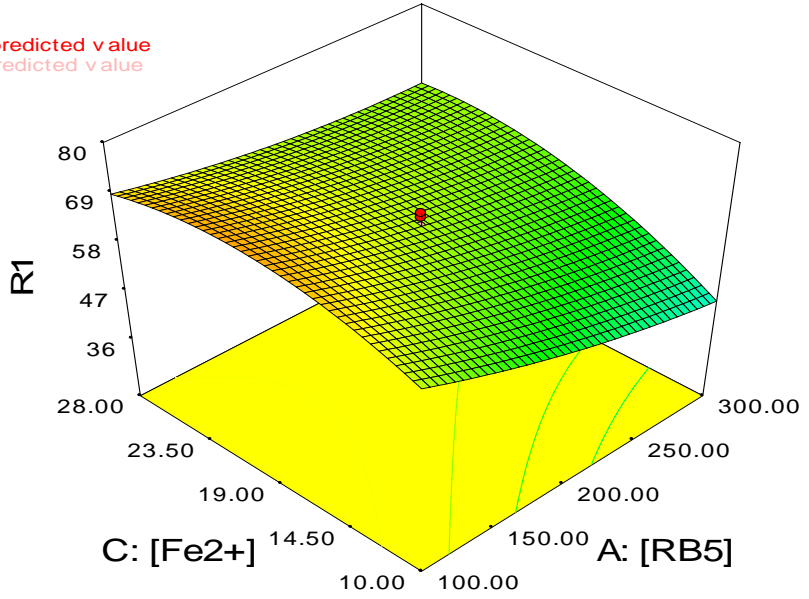
R1

● Design points above predicted value
○ Design points below predicted value



X1 = A: [RB5]
X2 = C: [Fe2+]

Actual Factor
B: [H2O2] = 300.00



Şekil 4.17. KOİ giderimine RB5 ve Fe²⁺'in etkisi

Design-Expert® Software

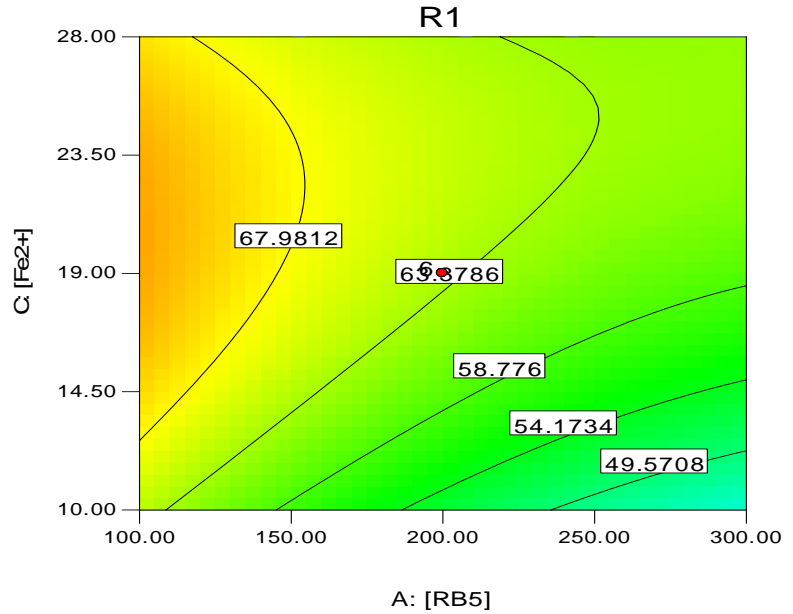
R1

● Design Points



X1 = A: [RB5]
X2 = C: [Fe2+]

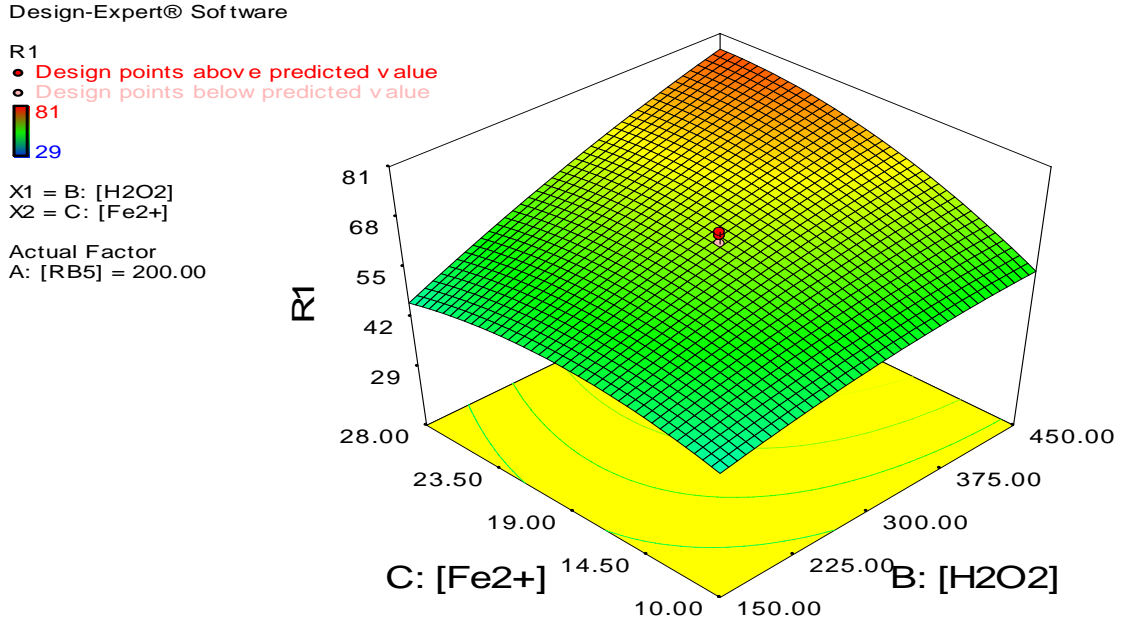
Actual Factor
B: [H2O2] = 300.00



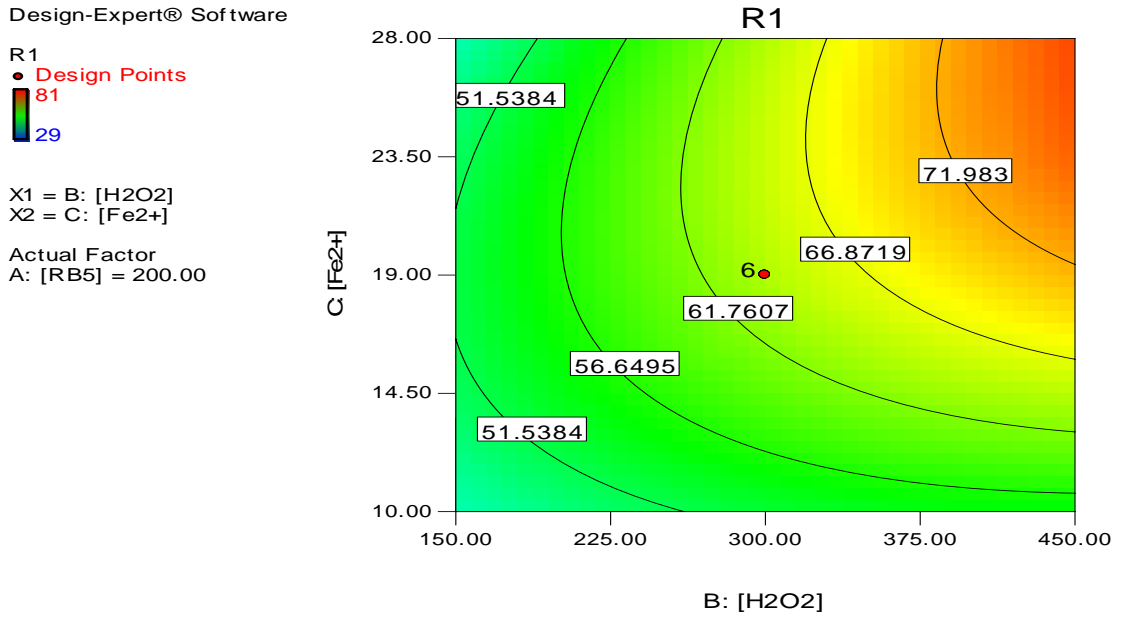
Şekil 4.18. KOİ giderimine RB5 ve Fe²⁺'in etkisinin kontur grafiği

Şekil 4.19'de görüldüğü gibi yüksek Fe²⁺ ve H₂O₂ derişimlerinde maksimum KOİ giderimi elde edilmektedir. Şekil 4.20'de kontur grafiğinde ise yüksek Fe²⁺ ve H₂O₂ derişimlerinin olduğu bölgelerde KOİ giderimi yüksektir ve her iki parametrenin

derişimleri azaldıkça KOİ giderimi de azalmaktadır. Çünkü hem Fe^{2+} iyonlarının hem de H_2O_2 'in olduğu ortamda $OH\cdot$ radikal oluşumu artacağından giderim de artacaktır. Yüksek Fe^{2+} ve H_2O_2 derişimlerinde % 71.983 KOİ giderimi elde edilmiştir.



Şekil 4.19. KOİ giderimine H_2O_2 ve Fe^{2+} 'in etkisi



Şekil 4.20. KOİ giderimine H_2O_2 ve Fe^{2+} 'in etkisinin kontur grafiği

4.7. Optimizasyon Yöntemi

Bu çalışmada optimizasyon, Design Expert Yazılımının nümerik optimizasyon yöntemi ile yapılmıştır. Bu yöntem çekicilik (desirability) fonksiyonu esasına dayanmaktadır. Çekicilik (desirability) fonksiyonu, r adet cevap (tepki) değişkeni bulunan bir durumda, her bir tahminleşmiş cevap değişkeni Y'yi, bir çekicilik değeri d_i 'ye dönüştürmektedir. Burada çekicilik değeri $0 \leq d_i \leq 1$ aralığındadır. Söz konusu cevabın çekiciliği arttığında (cevap, arzu edilen değerine yaklaştığında), karşılık geldiği çekicilik değeri d_i de artmaktadır [51]. Elde edilen kontur grafiklerinden optimum noktaların, düşük RB5 derişimi, yüksek H₂O₂ derişimi ve yüksek Fe²⁺ derişimi koşullarında olacağı tahmin edilmektedir. Buna göre, RB5 derişimi minimum, H₂O₂ ve Fe²⁺ derişimleri maksimum değerlerde alınarak optimizasyon yapılmıştır.

Değişkenlerin seçilen minimum ve maksimum değerlerine göre elde edilen optimum koşullar, Çizelge 4.3'de gösterilmektedir. Sonuç olarak, maksimum KOİ giderimi için, minimum RB5 derişiminde, Fe²⁺ derişiminin 28 mg/l ve H₂O₂ derişiminin 450 mg/l olarak belirlenen değerleri optimum koşullar olarak belirlenmiştir. Şekil 4.21'de belirlenen optimum değerlerin çekicilik fonksiyonları gösterilmektedir. Minimum boyarmadde ve maksimum H₂O₂ derişiminde belirlenen çekicilik fonksiyonu 0.999'dur. Çekicilik fonksiyonunun 1'e yaklaşması arzu edilen değere yaklaşıldığının göstergesidir.

Çizelge 4.3. Değişkenlerin optimizasyon kombinasyonları

No	[RB5]	[H ₂ O ₂]	[Fe ²⁺]	% KOİ	Çekicilik(d)
1	100.00	450.00	28.00	80.8486	0.999 *
2	100.00	450.00	27.90	80.8835	0.998
3	100.00	448.60	28.00	80.7593	0.998
4	102.85	447.39	28.00	80.6820	0.996
5	100.00	450.00	28.00	80.6877	0.995
6	100.00	450.00	27.37	81.0396	0.991
7	100.00	450.00	26.36	81.2356	0.976
8	100.00	424.12	28.00	79.1373	0.969
9	100.00	418.01	27.76	78.8272	0.959
10	142.13	450.00	28.00	78.7895	0.932
11	100.00	420.62	20.82	78.7692	0.849
12	118.64	450.00	20.76	78.3401	0.847

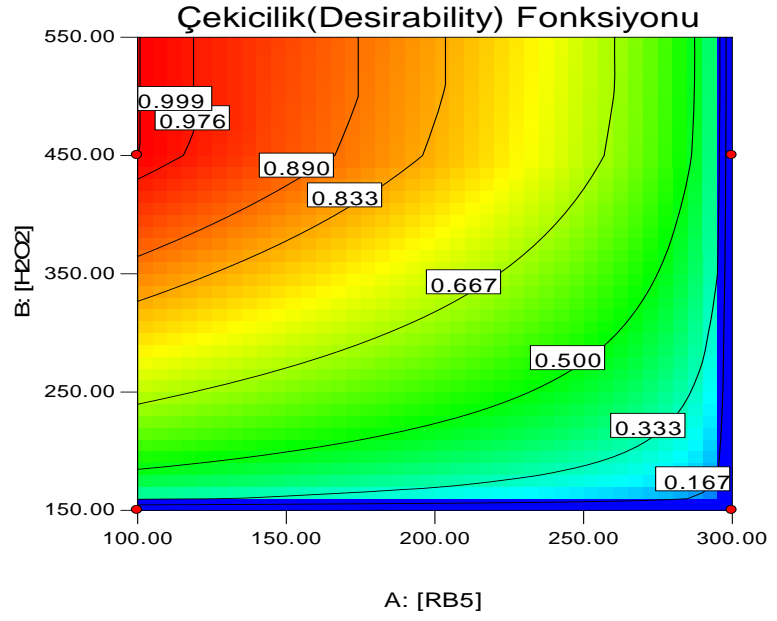
* seçilen

Design-Expert® Software

Desirability
● Design Points
1
0

X1 = A: [RB5]
X2 = B: [H2O2]

Actual Factor
C: [Fe2+] = 28.00



Şekil 4.21. KOİ gideriminin optimizasyon grafiği

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada,

1. Boyarmadde derişiminin artmasıyla KOİ gideriminin azaldığı gözlenmiştir. Reaksiyon süresinin 10. dakikasında RB5 giderimi % 100'e ulaşmıştır.
2. H₂O₂ derişiminin artmasıyla, KOİ gideriminin arttığı tesbit edilmiştir. Ancak düşük boyarmadde ve düşük Fe²⁺ derişimlerinde H₂O₂ derişiminin artmasıyla KOİ gideriminin azaldığı belirlenmiştir. 10 dakikalık reaksiyon süresinin sonunda RB5 giderimi % 100'e ulaşmıştır.
3. Farklı Fe²⁺ derişimleriyle yapılan deneysel çalışmalarda reaksiyon süresinin 10. dakikasından itibaren RB5 gideriminin % 100'e ulaştığı ve Fe²⁺ derişiminin atmasıyla, KOİ gideriminin arttığı belirlenmiştir. Ancak düşük boyarmadde derişimlerinde Fe²⁺ derişiminin artmasıyla KOİ gideriminin azaldığı gözlenmiştir.
4. Yalnızca UV ışığı varlığında, H₂O₂/UV, Fe²⁺/H₂O₂ ve Fe²⁺/H₂O₂/UV prosesleri ile yapılan deneysel çalışmalarda 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda KOİ giderimi sırasıyla; % 13.1, % 20, % 41.1 ve % 57 olarak belirlenmiştir.
5. Sıcaklığın artmasıyla KOİ gideriminin dikkate değer bir oranda değişmediği görülmüştür.
6. Foto-Fenton deneyinde, güneş ışığı varlığında da OH[·] radikali olduğundan yüksek oranda KOİ giderimi gerçekleştirilmiştir.
7. Benzetim atık su ile yapılan deneyde 6 saat sonunda KOİ gideriminin % 55 olduğu tespit edilmiştir.
8. 200 ile 600 nm dalga boyları aralığında yapılan spektrum taraması sonucu renk gideriminin gerçekleştiği, aynı zamanda boyarmaddenin yapısının da bozunduğu görülmüştür.
9. Tepki Yüzey Yöntemi ile RB5 boyarmaddesinin Foto-Fenton yöntemine göre KOİ gideriminin ikinci dereceden regresyon modeline uymaktadır. Maksimum KOİ giderimi için, minimum RB5 derişiminde, Fe²⁺ derişiminin 28 mg/l ve H₂O₂ derişiminin 450 mg/l olarak belirlenen değerleri optimum koşullar olarak belirlenmiştir.

Bu çalışmada; boyarmadde derişimi, H₂O₂ derişimi, Fe²⁺ derişimi ve sıcaklık parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Bundan sonra yapılacak çalışmalarda farklı

parametreler incelenebilir. Ayrıca RB5'in ne ölçüde mineralize olduğunu belirleyebilmek için TOC analizleri yapılabilir. Oksidasyon sırasında veya sonunda açığa çıkan ara ürünler ve yan ürünler aydınlatılabilir. Bütün Foto-Fenton deneyleri güneş ışığı varlığında yapılabilir. Bununla ilgili bir pilot tesis kurulabilir.

KAYNAKLAR

- [1] S. Meriç, D. Kaptan and T. Ölmez, *Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process*, **Chemosphere**, 54 (2004) 435-441.
- [2] S. Meriç, D. Kaptan and O. Tünay, *Removal of Color and KOI from a Mixture of Four Reactive Azo Dyes Using Fenton Oxidation Process*, **Journal of Environmental Science and Health**, 38:10 (2003) 2241-2250.
- [3] M. Muruganandham and M. Swaminathon, *Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology*, **Dyes and Pigments**, 63 (2004) 315-321.
- [4] J. H. Ramirez, C. A. Costa and L. M. Maderia, *Experimental design to optimize the degradation of the synthetic dye Orange II using Fenton's reagent*, **Catalysis Today**, 107:108 (2005) 68-76.
- [5] M. Neamtu, A. Yediler, I. Siminiceanu and A. Kettrup, *Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-fenton and fenton-like processes*, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 161 (2003) 87-93.
- [6] G. Ruppert, R. Bauer and G. Heisler, *The photo-Fenton reaction –an effective photochemical wastewater treatment process*, **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, 73 (1993) 75-78.
- [7] M. Ravia, L. Campanella and J. Kiwi, *Accelerated mineralization of the drug Diclofenac via Fenton reactions in a concentric photo-reactor*, **Water Research**, 36 (2002) 3553-3560.
- [8] U. Bali, E. Ç. Çatalakaya, F. Şengül, *Direct Yellow 12 ve Direct Red 28 Tekstil Boyarmaddelerinin İleri Oksidasyon Yöntemleri (UV, UV / H₂O₂, Foto-Fenton) ile Arıtımı*, I. Ulusal Çevre Kongresi, 2004.
- [9] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal and C. Richter, *Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview*, **Applied Catalysis B: Environmental**, 37 (2002) 1-15.
- [10] V. Sarria, S. Kenfack, O. Guillod and C. Pulgarin, *An innovative coupled solar-biological system at field pilot scale for the treatment of biorecalcitrant pollutants*, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 159 (2003) 89-99.

- [11] N.H Ince, “Critical” effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation, **Wat. Res.**, 33:4 (1998) 1080–1084.
- [12] C. Galindo and A. Kalt, *UV/H₂O₂ Oxidation of monoazo dyes in aqueous media: a kinetic study*, **Dyes and Pigments**, 40 (1998) 27-35.
- [13] D.Georgiou, P. Melidis, A. Aivasidis and K. Gimouhopoulos, *Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide*, **Dyes and Pigments**, 52 (2002) 69-78.
- [14] M. Muruganandham and M. Swaminathan, *Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV/H₂O₂ process*, **Dyes and Pigments**, 62 (2004) 269-275.
- [15] U. Bali, *Application of Box- Wilson experimental design method for photodegradation of textile dyestuff with UV/H₂O₂ process*, **Dyes and Pigments**, 60 (2004) 187-195.
- [16] H. Y. Shu and M.C. Chang, *Development of a rate expression for predicting decolorization of C.I. Acid Black 1 in a UV/H₂O₂ process*, **Dyes and Pigments**, 70 (2006) 31-37.
- [17] H.Y. Shu and M.C. Chang, *Pilot scale annular plug flow photoreactor by UV/H₂O₂ for the decolorization of azo dye wastewater*, **Journal of Hazardous Materials**, B125 (2005) 244-251.
- [18] İ. Başer, *Tekstil Kimyası ve Teknolojisi*, İstanbul Ün. Yayınları, İstanbul, 1983, 1-2.
- [19] İ. Başer ve Y. İnancı, *Boyarmadde Kimyası*, İstanbul, 1990, 47-126.
- [20] V. Atlı ve İ. Belenli, *I. Atıksu Sempozyumu*, Kayseri, 1998, 82-98.
- [21] Ü. Demircanlı, *Ekolojik Üretim ve Çevre İlişkileri*, Ege Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü, 1998.
- [22] M.T. Gönüllü, *Endüstriyel Kirlenme Kontrolü*, Birsal Yayınları, İstanbul, 1992, 253-289.
- [23] Kimya Mühendisleri Odası, *Çevre Sorunları*, Ankara, 1980, 39.
- [24] İnternet Kaynağı 1: Tekstil Endüstrisinin Atık Suları (Giriş) www.odevsitesi.com/goruntule.asp
- [25] F.O. Kocaer ve U. Alkan, *Boyarmadde İçeren Tekstil Atık Sularının Arıtım Alternatifleri*, **Uludağ Ün. Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi**, cilt 7:1 (2002), 47-53.

- [26] K.Curi, *Biyolojik Arıtma'nın Esasları ve Aktif Çamur Sistemlerinin Tasarımı*, Mühendislik Fakültesi, İstanbul, 40-42.
- [27] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant and P. Nigam, *Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative*, **Bioresource Technology**, 77 (2001) 247-255.
- [28] Y.M. Slokar and A.M. Le Marechal, *Methods of Decoloration of Textile Wastewaters*, **Dyes and Pigments**, 37:4 (1998) 335-356.
- [29] Y. Anjaneyulu, N.S. Chary and D.S. Raj, *Decolourization of industrial effluents available methods and emerging technologies-a review*, **Reviews in Environmental Science and Bio/ Technology**, 4 (2005) 245-273.
- [30] İnternet Kaynağı 2: Atıksu Arıtım Yöntemleri ve Biogaz Üretimi www.atıksu.com.tr
- [31] İ.K. Kapdan ve S. Alparslan, *Tekstil Endüstrisi Atık Sularından Anaerobik-Aerobik Ardışık Reaktör Sisteminde KOİ ve Renk Giderimi*, I. Ulusal Çevre Kongresi, 2004, 217-218.
- [32] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola and R. Marotta, *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery*, **Catalysis Today**, 53 (1999) 51-59.
- [33] D. Legrini, E. Oliveros and A.M. Braun, *Photochemical Processes for Water Treatment*, **Chemical Reviews**, 93:2 (1993), 671-696.
- [34] İ. Şeşenoğlu, *"Trifluralinin Fotokatalitik Oksidasyonla Giderilmesi"*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, 1998.
- [35] P. Malezky and R. Bauer, *The Photo-Fenton Method-Degradation of Nitrogen Containing Organic Compounds*, **Chemosphere**, 37:5 (1998) 889-909.
- [36] J.M. Chacon, M.T. Leal, M. Sanchez and E.R. Bandala, *Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process*, **Dyes and Pigments**, 69 (2006) 144-150.
- [37] Y. Uyarel ve E.S. Öz, *Güneş Enerjisi ve Uygulamaları*, Birsen Yayınevi, Ankara, 1987, 58-60.
- [38] K.B. Varınca ve M.T. Gönüllü, *Türkiye'de güneş enerjisi potansiyeli ve bu potansiyelin kullanım derecesi, yöntemi ve yaygınlığı üzerine bir araştırma*, 1. Ulusal Güneş ve Hidrojen Enerjisi Kongresi, Eskişehir, 2006.
- [39] Y. Sarıkaya, *Fizikokimya*, Gazi Kitabevi, Ankara, 1997, 1112.

- [40] S. Kul, “*Cevap Yüzeyi Yöntemi*”, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, 2004.
- [41] G.E.P.Box and N.R.Draper, *Empirical Model Bulding and Response Surfaces Wiley Serien in probability and mathematical statistics* , John Wiley & Sons, 1987.
- [42] K. Dutta, S. Mukhopadhyay, S. Bhattacharjee and B. Chaudhuri, *Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction*, **Journal of Hazardous Materials**, B84 (2001) 57-71.
- [43] K. Swaminathan, S. Sandhya, A.C. Sophia, K. Pachhade and Y.V. Subrahmanyam, *Decolorization and degradation of H-acid and other dyes Using ferrous-hydrogen peroxide system*, **Chemosphere**, 50 (2003) 619-625.
- [44] S.F. Kang, C.H. Liao and H.P. Hung, *Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewater in the presence of ultraviolet light and ferrous ions*, **Journal of Hazardous Materials**, B65 (1999) 317-333.
- [45] E.Ç. Çatalkaya and F. Şengül, *Application of Box-Wilson experimental design method for the photodegradation of bakery’s yeast industry with UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/Fe²⁺ process*, **Journal of Hazardous Materials**, 2005, 7-15.
- [46] M. Neamtu, A. Yediler, I. Siminiceanu, M. Macoveanu and A. Kettrup, *Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes –a comparative study*, **Dyes and Pigments**, 60 (2004) 61-68.
- [47] K. Wu, Y. Xie, J. Zhao and H. Hidaka, *Photo-Fenton degradation of a dye under visible light irradiation*, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 144 (1999) 77-84.
- [48] S.O. Erbaş ve H. Olmuş, *Deney Düzenleri*, Gazi Kitabevi, 2006.
- [49] D.C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, Wiley, New York, 1997.
- [50] M. Kılıç, E. Bayraktar, S. Ateş and Ü. Mehmetoğlu, *Investigation of extractive citric acid fermentation using response-surface methodology*, **Process Biochemistry**, 37 (2002) 759-767.
- [51] C. Özler ve L. Şenyay, *Çok cevaplı süreçlerin optimizasyonu üzerine bir inceleme*, **D.E.Ü.İ.İ.B.F. Dergisi**, 13 (1998) 101-112.

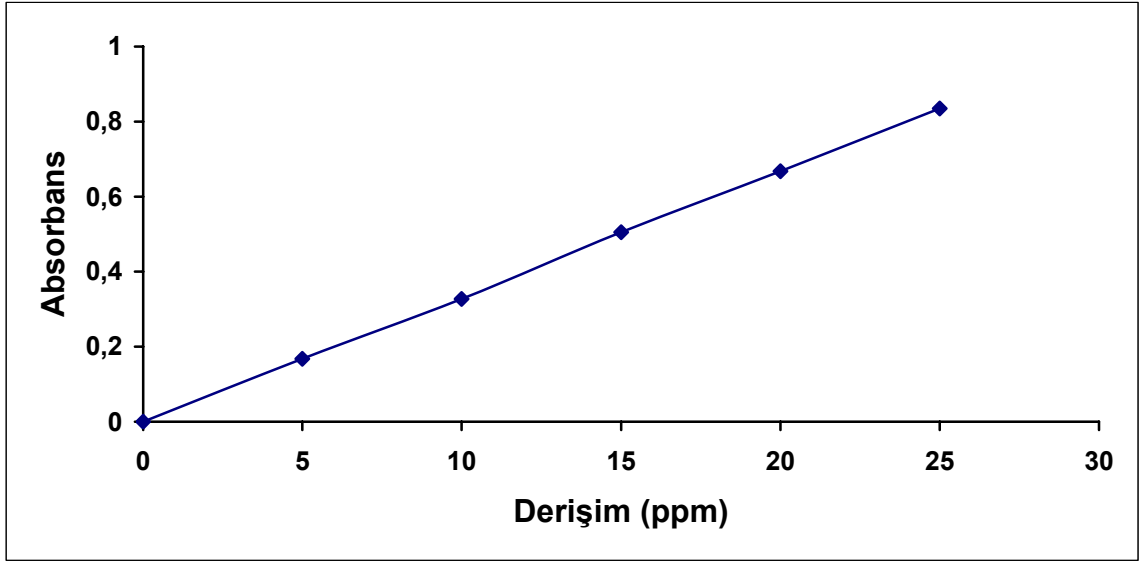
EK 1. ABSORBANS ÖLÇÜMLERİNDE KULLANILAN KALİBRASYON DOĞRUSU

0-25 ppm derişim aralıklarında RB5 çözeltisi hazırlanarak bunların absorbans ölçümleri UV-Vis spektrofotometrede yapılmıştır. RB5 derişimine karşı elde edilen absorbans değerleri grafiğe geçirilerek kalibrasyon doğrusu Şekil EK 1’de çizilmiştir.

Bu doğrunun denklemi EK 1.1 eşitliği ile verilmiştir. Bu doğrunun regresyon katsayısı (r^2) 0.9999 olarak belirlenmiştir.

$$Y = 0.0334x - 0.0009$$

(EK 1.1)



Şekil EK 1.1. Absorbans Ölçümlerinde Kullanılan Kalibrasyon Doğrusu

EK 2. TÜRKİYE’NİN TOPLAM GÜNEŞ ENERJİSİ POTANSİYELİ

Çizelge EK 2.1. Türkiye’nin Toplam Güneş Enerjisi Potansiyelinin Aylara Göre Dağılımı [38]

AYLAR	AYLIK TOPLAM GÜNEŞ ENERJİSİ		GÜNEŞLENME SÜRESİ (Saat/ay)
	(Kcal/cm ² ay)	(kWh/m ² ay)	
OCAK	4,45	51,75	103,0
ŞUBAT	5,44	63,27	115,0
MART	8,31	96,65	165,0
NİSAN	10,51	122,23	197,0
MAYIS	13,23	153,86	273,0
HAZİRAN	14,51	168,75	325,0
TEMMUZ	15,08	175,38	365,0
AĞUSTOS	13,62	158,40	343,0
EYLÜL	10,60	123,28	280,0
EKİM	7,73	89,90	214,0
KASIM	5,23	60,82	157,0
ARALIK	4,03	46,87	103,0
TOPLAM	112,74	1311	2640
ORTALAMA	308,0 cal/cm ² gün	3,6 kWh/m ² gün	7,2 saat/gün

Çizelge EK 2.2. Türkiye'nin Toplam Güneş Enerjisi Potansiyelinin Bölgelere Göre Dağılımı [38]

Bölge	Toplam Güneş Enerjisi (kWh/m ² -yıl)	Güneşlenme Süresi (Saat/yıl)
G.Doğu Anadolu	1460	2993
Akdeniz	1390	2956
Doğu Anadolu	1365	2664
İç Anadolu	1314	2628
Ege	1304	2738
Marmara	1168	2409
Karadeniz	1120	1971

ÖZGEÇMİŞ

Gülistan Deniz TURHAN, 01.10.1980 tarihinde Malatya’da doğdu. 2001 yılında İnönü Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nden mezun oldu. 2001-2002 yılları arasında Manisa Gediz A.Ş. Deterjan Fabrikası’nda Kimya Mühendisi olarak çalıştı. 2003-2004 yılları arasında İnönü Üniversitesi’nde Kimya Öğretmenliği alanında Tezsiz Yüksek Lisans yaptı. 2005 yılında Malatya Emek Dershanesi’nde Kimya Öğretmenliği yaptı. 2004 yılında İnönü Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı’nda Tezli Yüksek Lisans’a başladı.